

Neuartige Metallkomplexe mit stickstoffhaltigen Chelatliganden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

von M. Sc. Nicole Harmgarth
geb. am 03.07.1989 in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl
Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank T. Edelmann
Prof. Dr. Kurt Merzweiler

eingereicht am: 01.10.2019
Promotionskolloquium am: 04.02.2020

Kurzfassung der Dissertation mit dem Titel:

„Neuartige Metallkomplexe mit stickstoffhaltigen Chelatliganden“

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Synthese und strukturelle Charakterisierung neuartiger Metallkomplexe mehrzähliger Stickstoffliganden mit verschiedenen Elementen des Periodensystems. Komplexverbindungen mit stickstoffhaltigen Chelatliganden wie den Amidinaten, Guanidinen oder 1,4-Diaza-1,3-butadienen sind als Precursormaterialien in der Gasphasenabscheidung von z.B. Metallnitriden von Bedeutung. Zudem finden sie auf dem Gebiet der homogenen Katalyse Anwendung.

Alle in dieser Dissertation erhaltenen Komplexe wurden mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalysen charakterisiert.

Im *ersten Kapitel* liegt das Hauptaugenmerk auf der Synthese von neuartigen Seltenerdmetallamidinat-Komplexen des unsymmetrisch substituierten Amidinatliganden $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]^-$ sowie des neuen Carboranylamidinat-Liganden $[o\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]^-$ im Bereich der Elemente der vierten Hauptgruppe. Im *zweiten Kapitel* werden neue Verbindungen mit verschiedenen Guanidinatliganden als Precursoren für die Metallabscheidung diskutiert. Es konnten zwei Lithiumguanidinat-Komplexe synthetisiert werden. Zudem gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung von Guanidinat-komplexen des Scandiums und dreiwertigen Antimons. Das *letzte Kapitel* widmet sich den Alkalimetallkomplexen des 1,4-Diaza-1,3-butadiens ausgehend von der neutralen Verbindung $\text{DippN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NDipp}$ mit $\text{Dipp} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$. Neben der Synthese einer Reihe von Alkalimetallkomplexen werden weitere Folgereaktionen, wie die Salzmetathese zur Darstellung von Seltenerdmetallkomplexen und eine Insertionsreaktion mit N,N' -Dialkylcarbodiimiden, beschrieben.

Abstract of Dissertation*„New complexes of nitrogen-containing chelate ligands”*

The goal of the present dissertation was the synthesis and structural characterization of novel metal complexes of nitrogen-containing ligand systems and various elements of the periodic table. Complexes of nitrogen-containing chelate ligands such as the amidinates, guanidates or 1,4-diaza-1,3-butadienes are useful as precursor materials in the vapor deposition of e.g. metal nitrides. They are also of interest in the field of homogeneous catalysis.

All complexes obtained in this dissertation were characterized by single-crystal X-ray diffraction, NMR and IR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analyses.

In the *first chapter*, the focus is on the synthesis of novel rare earth tris(amidinates) of the asymmetrically substituted amidinate ligand $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^-$ and of the new carboranylamidinate ligand $[\text{o-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]^-$ with elements of the carbon group. In the *second chapter* new guanidinate compounds are discussed as precursors for metal deposition. In addition to the synthesis of two lithium guanidinate complexes, the synthesis and complete characterization of guanidinate complexes of scandium and antimony(III) have been achieved. The *last chapter* deals with the alkali metal complexes of a 1,4-diaza-1,3-butadiene starting from the neutral compound $\text{DippN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NDipp}$ with $\text{Dipp} = 2,6$ -diisopropylphenyl. In addition to the synthesis of a range of alkali metal complexes, further sequential reactions such as the salt metathesis to obtain rare-earth complexes and an insertion reaction of *N,N'*-dialkylcarbodiimides are described.

Meiner lieben Familie in Dankbarkeit

*„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium
ist nicht nur ein Techniker; er steht auch
vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor
der Märchenwelt.“*

Marie Curie (1867 - 1934)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bisheriger Kenntnisstand	3
2.1	Komplexchemie der Amidinate und Guanidinate.....	3
2.2	Komplexchemie der 1,4-Diaza-1,3-butadiene	20
3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.1	Unsymmetrische Amidinatkomplexe von Seltenerdmetallen.....	25
3.2	Metallkomplexe mit dem <i>N,N'</i> -Diisopropyl- <i>ortho</i> -carboranylamidinat- Anion.....	35
3.3	Metallkomplexe mit <i>N,N'</i> -Dialkyl- <i>meta</i> - und - <i>para</i> -carboranylamidinat- Liganden.....	44
3.3.1	Diazadiborepin-Derivate des 1,7-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborans	44
3.3.2	Bis(carboranylamidinate) des 1,12-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborans.....	50
3.4	Synthese neuer Lithium-1-aziridyl- <i>N,N'</i> -dialkylguanidinate	56
3.5	Synthese neuer Scandium(III)- und Antimon(III)-Guanidinatkomplexe.....	63
3.6	Metallkomplexe des <i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens	71
3.6.1	Alkalimetallkomplexe des <i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3- butadiens	71
3.6.2	Seltenerdmetall-Komplexe des <i>N,N'</i> -Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3- butadiens	85
3.6.3	Umsetzung des Lithium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexes mit <i>N,N'</i> - Diisopropylcarbodiimid	90
4	Zusammenfassung	95
5	Experimenteller Teil	104
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Analytische Charakterisierung	104
5.2	Synthesebeschreibungen und Analysen	105
6	Literaturverzeichnis	131
7	Tabellenanhang: Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	141

Abkürzungsverzeichnis*Allgemeines:*

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
dec.	Zersetzung
et al.	und andere
gef.	gefunden
h	Stunden
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle

Chemische Nomenklatur:

Ar	Aryl
Az	Aziridyl
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DAD	Diazadien
DAD ^{Dipp}	1,4-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-dien
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Element
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
L	Ligand

Ln	Lanthanoid
M	Metall
Me	Methyl
<i>meta</i> -Carboran	1,7-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran
<i>ortho</i> -Carboran	1,2- Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran
<i>para</i> -Carboran	1,12-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran
Ph	Phenyl
S	Solvensmolekül
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidid

NMR-Spektroskopie:

br	breit
COSY	Correlation spectroscopy
d	Dublett
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
m	Multipllett
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>p</i>	<i>primär</i>
q	Quartett
<i>q</i>	<i>quaternär</i>
s	Singulett
<i>sek</i>	<i>sekundär</i>
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
t	Triplett
δ [ppm]	chemische Verschiebung in parts per million

IR-Spektroskopie:

as	asymmetrisch
ATR	Attenuated Total Reflection
δ	Deformationsschwingung

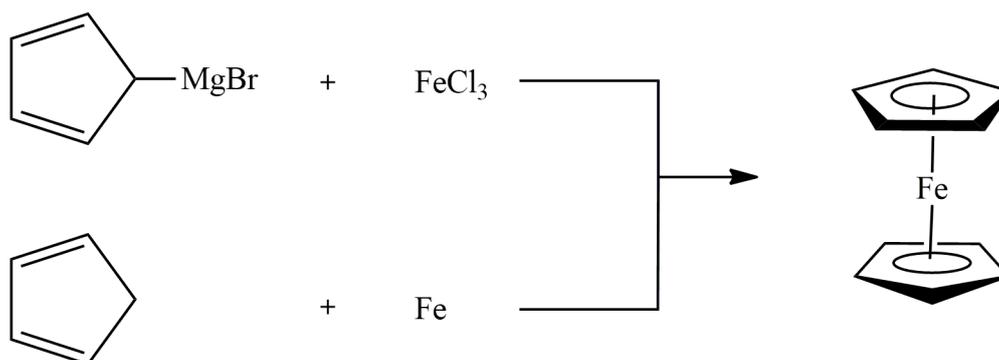
IR	Infrarotspektroskopie
m	mittelstark
max	maximal
st	stark
sym	symmetrisch
v	Valenzschwingung
vs	sehr stark
w	wenig intensiv

Massenspektrometrie:

EI	Elektronenstoßionisation
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MS	Massenspektrometrie

1 Einleitung

Seit den ersten Entdeckungen im Bereich der metallorganischen Chemie in den 1840er Jahren durch die Forschungen von Bunsen und Frankland ^[1] stand die Suche nach geeigneten Ligandensystemen zur Stabilisierung von reaktiven Bindungen stets im Fokus der Forschung. Mit der Synthese des Dicyclopentadienyleisens (Ferrocen) im Jahr 1951 (Schema 1) gelang es den Chemikern um Kealey und Pauson sowie auch Miller, Tebboth und Tremaine, einen Meilenstein in der Komplexchemie zu setzen ^[2].



Schema 1. Synthese des Dicyclopentadienyleisens (Ferrocen) ^[2].

Der Cyclopentadieny-Ligand C_5H_5 (Cp) zeichnet sich durch zwei wesentliche Vorzüge aus. Durch seine Bindungseigenschaften einhergehend mit dem Wechsel seiner Haptizität von η^1 - über η^3 - zur η^5 -Koordination kann er sowohl als σ - als auch als π -Ligand an ein Metall gebunden werden. Der Ligand ist dadurch in der Lage, sich den elektronischen und sterischen Bedürfnissen des Zentralatoms optimal anzupassen ^[3]. Zum anderen lässt sich der Cp-Ligand vielfältig substituieren, wodurch die sterischen Eigenschaften gut steuerbar sind ^[4].

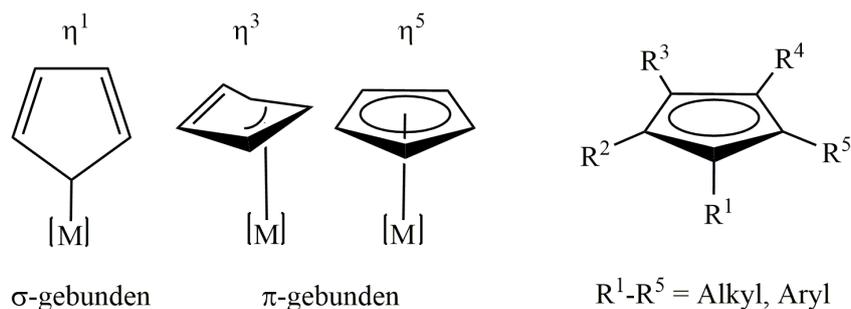


Abbildung 1. Haptizität und Substitutionsvielfalt des Cyclopentadienylliganden ^[3,4].

Einleitung

Dies führte dazu, dass der Cyclopentadienyl-Ligand und dessen Derivate zu den am häufigsten eingesetzten Liganden in der Organometall- und Koordinationschemie gehören, und eine Vielzahl an Cyclopentadienyl-Komplexen im Bereich der Hauptgruppen-, Nebengruppen- und Lanthanoidmetalle in der Literatur zu finden sind ^[5]. In den letzten Jahrzehnten jedoch ging der Trend dazu, alternative Ligandensysteme zu finden, welche ähnliche Eigenschaften wie die allgegenwärtigen Cyclopentadienyl-Liganden besitzen. Dabei fiel ein Hauptaugenmerk, speziell im Bereich der Organolanthanoidchemie, auf stickstoffhaltige Chelatliganden wie die Amidinat- und Guanidinat-Anionen sowie die 1,4-Diaza-1,3-butadiene. Aufgrund ihrer flexiblen elektronischen und sterischen Eigenschaften sowie ihrer Größe sind sie in der Lage, Metalle noch besser abzuschirmen. Zudem lassen sie sich meist aus kommerziell erhältlichen Chemikalien auf einfachen Synthesewegen darstellen. Die Eigenschaften, Anwendungsgebiete und das Reaktionsverhalten der genannten Ligandensysteme werden im folgenden Abschnitt näher erörtert.

2 Bisheriger Kenntnisstand

2.1 Komplexchemie der Amidinate und Guanidinate

Amidinat-Anionen des allgemeinen Typs $[\text{RC}(\text{NR}')_2]^-$ stellen heteroallylische Systeme ^[6] dar und können als isovalenzelektronische Stickstoffanaloge der Carboxylat-Anionen betrachtet werden ^[7]. Beide Systeme weisen einen zweizähligen, monoanionischen Aufbau auf und binden über σ -Bindungen an das Metall. Sie sind zudem zur Bildung von Chelatkomplexen befähigt.

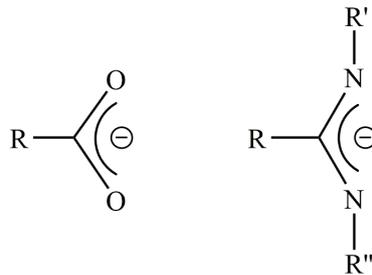
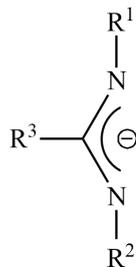


Abbildung 2. Carboxylat- und Amidinat-Anionen.

Durch die vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten am Kohlenstoff- und Stickstoffatom lassen sich sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften der Amidinat-Liganden gut beeinflussen. Es wird zwischen C_1 - ($R^1 \neq R^2$) und C_2 -symmetrischen Liganden ($R^1 = R^2$) unterschieden ^[8]. Ein weiterer Vorteil basiert auf der einfachen Synthese aus meist kommerziell erhältlichen oder leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien ^[9].



$R^1, R^2 = \text{H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Trimethylsilyl}$

$R^3 = \text{H, Alkyl, Aryl}$

Abbildung 3. Schematische Darstellung der Substitutionsmöglichkeiten des Amidinatgerüsts ^[9].

Bisheriger Kenntnisstand

Amidinatliganden können als Zwei- oder Vierelektronendonoren fungieren, woraus sich im Wesentlichen drei Koordinationsarten für die Komplexbildung ergeben. Typ **A** kennzeichnet eine einzählige Metallkoordination, hervorgerufen durch eine sterische Hinderung sehr großer und sperriger Substituenten am Liganden selbst oder durch die koordinative Absättigung des Metalls durch andere Liganden. Typ **B** stellt den am häufigsten vorkommenden Bindungstyp dar, bei dem es zu einer chelatisierenden Bindung zum Metall kommt. Dieser tritt auf, wenn der verbrückende Ligandentyp **C** nicht sterisch oder elektronisch bevorzugt wird. Der Koordinationsmodus hängt maßgeblich vom Metall ab ^[10].

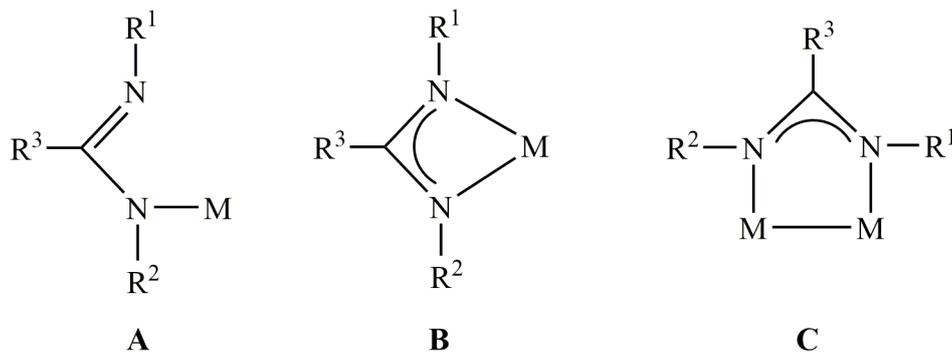
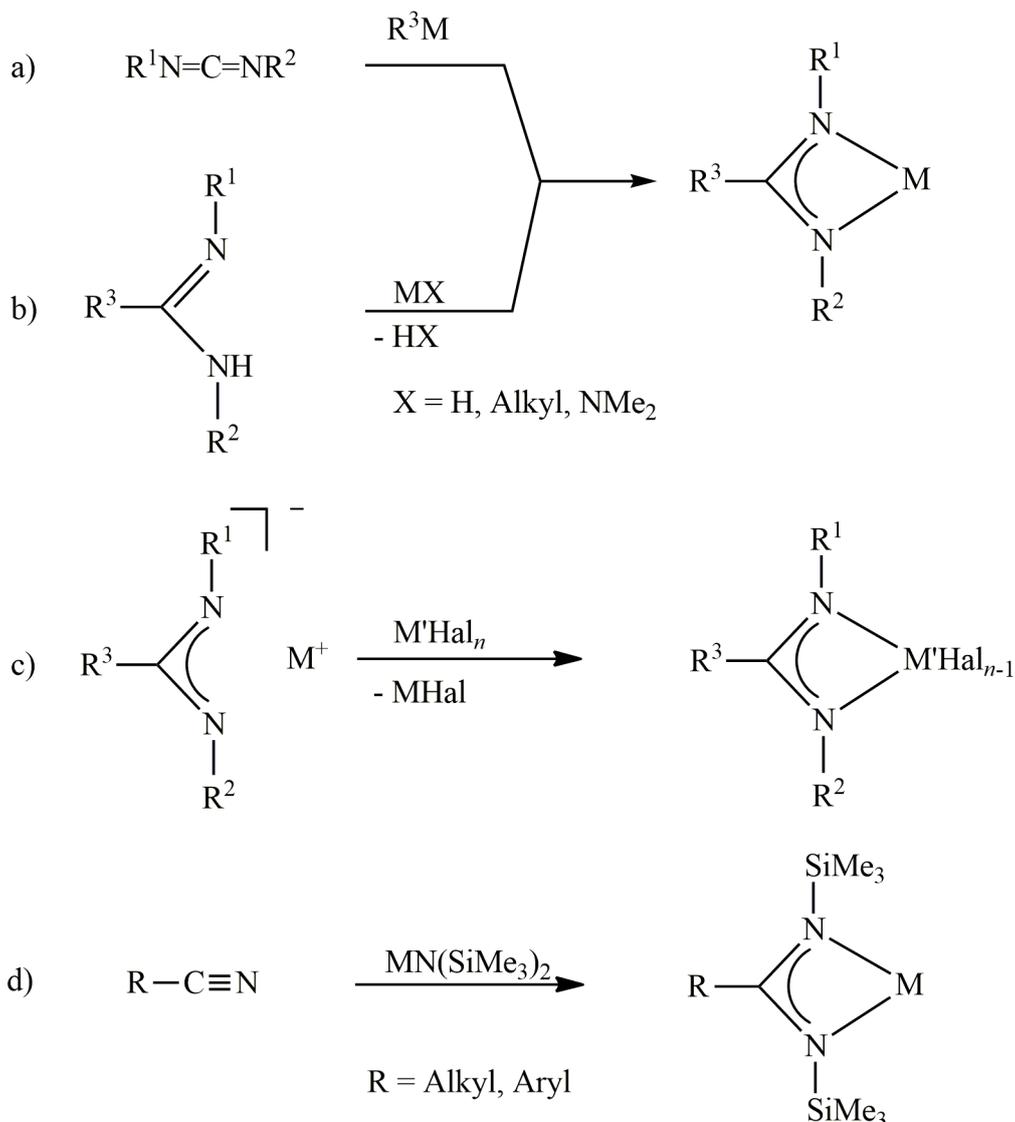


Abbildung 4. Schematische Darstellung einer Auswahl von möglichen Koordinationsweisen der Amidinatliganden ^[9, 11].

Metall-Amidinato-Komplexe sind über verschiedene Syntheserouten (Schema 2) zugänglich, wobei die Folgenden zu den wichtigsten in der Organometallchemie zählen:

- Insertion eines Carbodiimids R-N=C=N-R' in eine Metall-Kohlenstoffbindung
- Deprotonierung von Amidinen durch Metallbasen wie u. a. Alkyle, Hydride und Amide
- Reaktion von Metallhalogeniden mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallamidinaten in Form einer Salzmetathese
- Direkte Umsetzung von Carbonitrilen mit Metall-bis(trimethylsilyl)amiden ^[11].

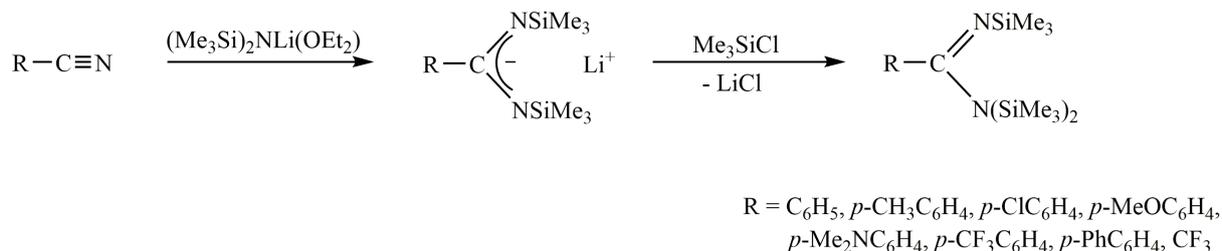
Bisheriger Kenntnisstand



Schema 2. Hauptsyntheserouten zur Darstellung von Amidinatkomplexen ^[11].

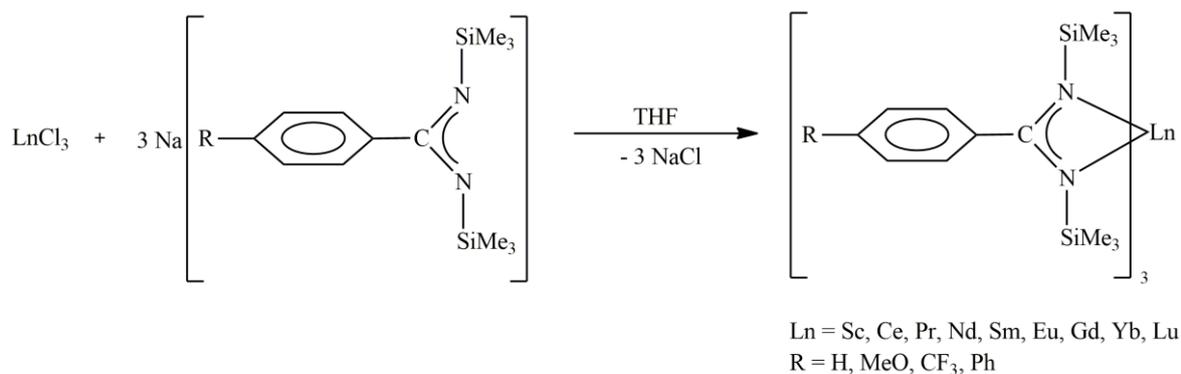
In Anlehnung an die Syntheseroute (d) gelang es der Arbeitsgruppe um Sanger et al. im Jahr 1973 einen historischen Meilenstein in der Amidinat-Chemie zu setzen. Durch die Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid mit Benzonitril und anschließende Zugabe von Chlortrimethylsilan in Ether konnte erstmals das trimethylsilyl-substituierte Benzamidin *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidin $PhC(=NSiMe_3)[N(SiMe_3)_2]$ synthetisiert werden ^[12]. Im Jahr 1987 wurde die Syntheseroute von Oakley et al. verbessert und durch eine Reihe von ringsubstituierten Tris(trimethylsilyl)benzamidin-Derivaten erweitert (Schema 3) ^[13]. Die in den folgenden Jahren zahlreich in der Haupt- und Übergangsmetallchemie eingesetzten N-silylierten Liganden wurden 1990 in einem Übersichtsartikel von Dehnicke zusammengefasst ^[14].

Bisheriger Kenntnisstand



Schema 3. Darstellung von lithiierten Benzamidinderivaten und deren Folgereaktion zu Tris(trimethylsilyl)-benzamidinen ^[13].

Die Vielfalt an unterschiedlich substituierten Amidinatliganden ist seit 1994 stetig gewachsen und fand Anwendung in der Koordinationschemie verschiedener Elemente des gesamten Periodensystems. Die Salzmetathese nach Schema 2 stellt dabei den am häufigsten beschrittenen Weg zur Darstellung von Amidinatkomplexen der Gruppen 3-15 sowie der Lanthanoide dar ^[11]. Die ersten in der Literatur beschriebenen Lanthanoid(III)-Amidinate waren die in Schema 4 gezeigten homoleptischen Tris(amidinate) des Typs $\text{Ln}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3$ ^[15].



Schema 4. Synthese der homoleptischen Lanthanoid-tris(amidinat)-Komplexe des Typs $\text{Ln}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3$ ^[15].

Aufgrund der guten Löslichkeit dieser Verbindungen auch in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan wurde durch die Einführung eines Substituenten in *para*-Stellung des aromatischen Rings versucht, die Löslichkeitseigenschaften zu Gunsten der Kristallisation zu beeinflussen. Dies gelang im Falle des Praseodym-Komplexes $\text{Pr}[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3$ (Abb. 5), da die Löslichkeit in der Reihenfolge $\text{R} = \text{H} > \text{CF}_3 > \text{OMe} > \text{Ph}$ deutlich abnimmt ^[15].

Bisheriger Kenntnisstand

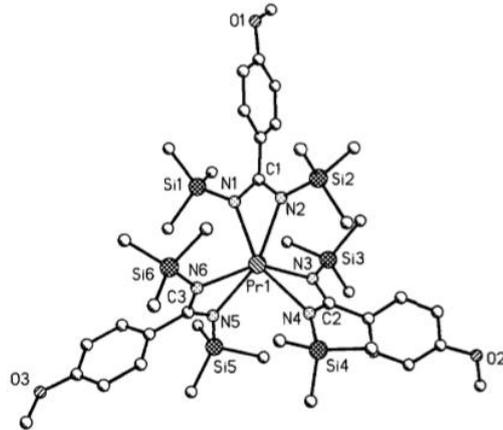
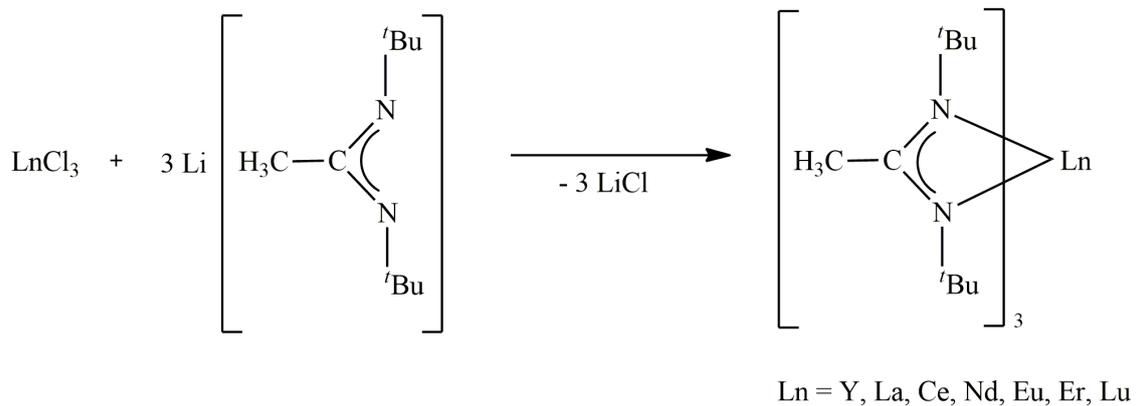


Abbildung 5. Molekülstruktur von $\text{Pr}[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_3]_3$ ^[15].

Im Jahr 2005 gelang es Winter et al., eine Reihe weiterer homoleptischer Lanthanoid(III)-Amidinate der allgemeinen Formel $\text{Ln}[\text{MeC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd, Eu, Er, Lu}$) (Schema 5) zu synthetisieren. Die Komplexe weisen eine monomere Struktur mit verzerrt oktaedrischer Koordination um die Lanthanoid(III)-Ionen auf. Der erhaltene Erbiumkomplex $\text{Er}[\text{MeC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]_3$ wurde als Precursor zur Abscheidung von Er_2O_3 -Schichten mittels ALD-Verfahren (ALD = Atomic Layer Deposition) verwendet ^[16].



Schema 5. Synthese der homoleptischen Lanthanoid-tris(amidinat)-Komplexe des Typs $\text{Ln}[\text{MeC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]_3$ ^[16].

Durch Pionierarbeiten von Gordon et al. wurde bereits 2003 gezeigt, dass reine Metalle durch die Verwendung von flüchtigen, homoleptischen Metall-*N,N'*-dialkylacetamidinat-Komplexen mit Wasserstoffgas als Reaktand im CVD-Prozess (CVD = Chemical Vapor Deposition) abgeschieden werden können. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe

Bisheriger Kenntnisstand

homoleptischer Metallamidinat-Komplexe des allgemeinen Typs $M[RC(NR')_2]_n$ ($R/R' = \text{Me}, \text{}^i\text{Bu}, \text{}^i\text{Pr}$) verschiedener Metalle ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{La}$) synthetisiert. Die Komplexe weisen eine hohe Flüchtigkeit, thermische Stabilität und eine hohe Reaktionsfähigkeit mit molekularem Wasserstoff zur Abscheidung von reinen Metallen bzw. mit Wasserdampf zur Abscheidung von Metalloxiden auf ^[17]. Der Lanthanokomplex $\text{La}[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ in Verbindung mit Wasserdampf als Coreaktand erwies sich als guter Precursor zur Abscheidung von La_2O_3 -Schichten ^[17a].

Neben der Anwendung als homogene Katalysatoren u.a. für Ringöffnungspolymerisationsreaktionen ^[18,19], erwiesen sich die homoleptischen Lanthanoid(III)-Amidinate folglich als hervorragende Precursoren für ALD- und MOCVD- (= Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) Prozesse in der Materialwissenschaft und Nanotechnologie ^[11b]. Die Arbeitsgruppe um Devi berichtete 2013 über eine Reihe neuer homoleptischer Gadolinium(III)-Amidinatkomplexe. Es stellte sich heraus, dass der in Abb. 6 gezeigte erste unsymmetrisch substituierte Komplex $\text{Gd}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_3$ die besten thermischen Eigenschaften und die höchste Flüchtigkeit besitzt und sich somit als Precursor zur Abscheidung von GdN-Schichten eignet ^[20].

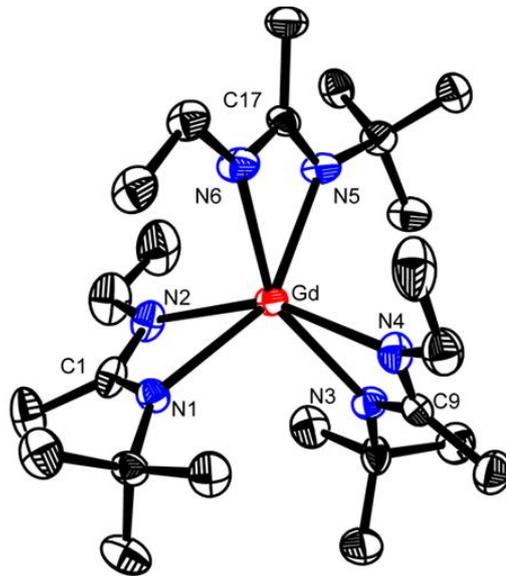


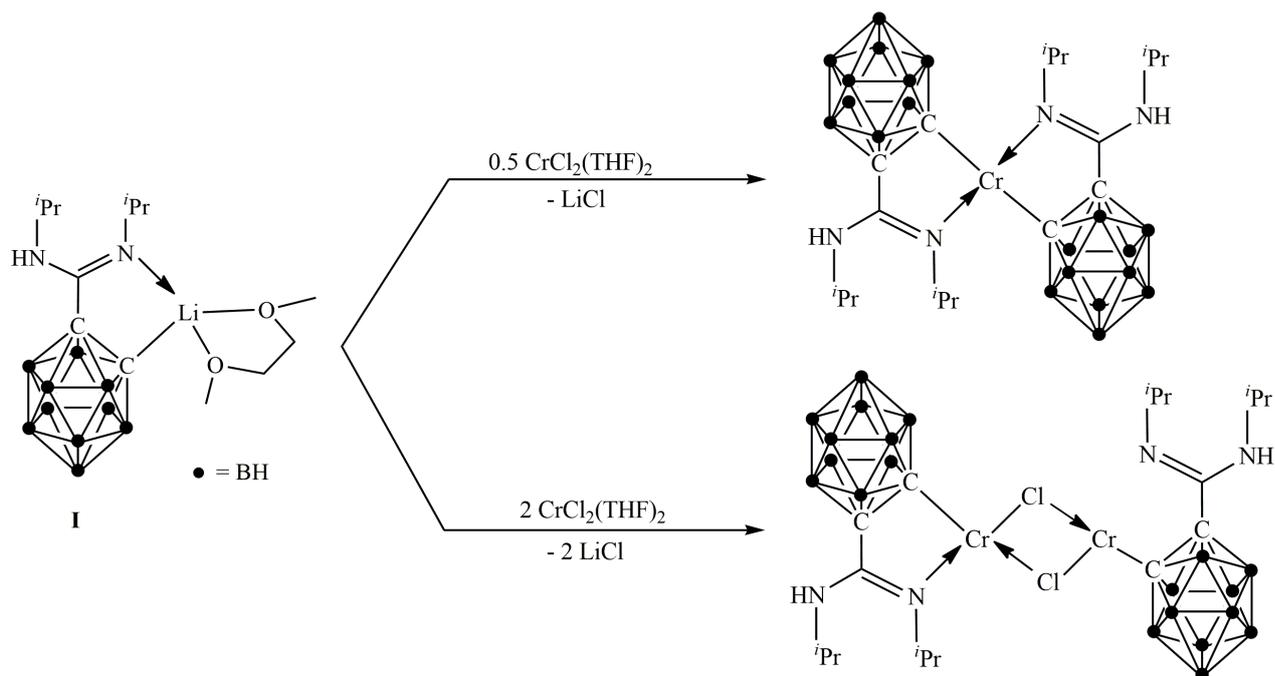
Abbildung 6. Molekülstruktur von $\text{Gd}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_3$ ^[20].

Neben dem unsymmetrisch substituierten Amidinatliganden $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]^-$ stellt der von unserer Arbeitsgruppe 2010 synthetisierte Carboranylamidinatligand $[\text{o-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]^-$ einen weiteren zur Komplexbildung interessanten Liganden dar ^[21].

Bisheriger Kenntnisstand

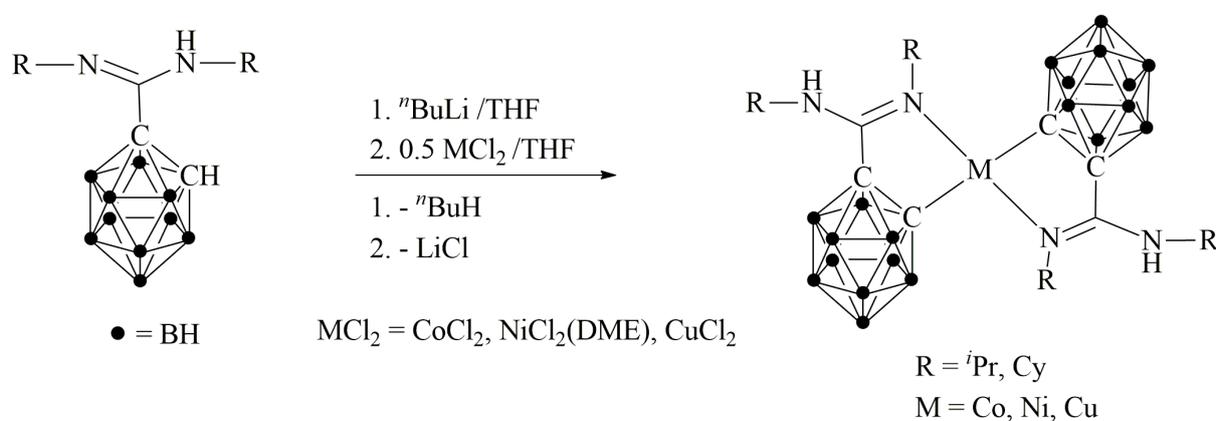
Der Ligand vereint die Eigenschaften des in den 1960er Jahren entdeckten 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaborans (*ortho*-Carboran) ^[22] und der Amidinate in einer Verbindung. Die Dicarba-*closo*-dodecaborane zeichnen sich durch ihre vielfältigen Anwendungsgebiete im Bereich der Polymersynthese und Keramiken ^[23], Katalysatoren ^[24] und Radiopharmazeutika ^[25] aus. Neben der hohen chemischen und thermischen ^[26] Stabilität des Kohlenstoff-Bor-Käfigs weisen die Carborane ein breites Substitutionsspektrum sowohl an den Kohlenstoff- als auch den Boratomen auf ^[22]. Berichte über ungewöhnlich stabile *C,N*- ^[27], *C,P*- ^[28], *N,S*- ^[29], *N,P*- ^[30] und *S,S*- ^[31] chelatisierende *o*-Carboranylmotallkomplexe ließen die Annahme zu, dass sich *o*-Carboranylliganden als Rückgrat in Amidinatliganden zur Stabilisierung von metallorganischen Komplexen eignen. Mit dem Wissen, dass Lithiumamidinatprecursoren durch Addition von Lithiumalkylen an *N,N'*-Diorganocarbodiimiden (Schema 2, Seite 5) ^[11] herstellbar sind, wurde im ersten Reaktionsschritt das monolithiierte *o*-Carboran synthetisiert und anschließend *in situ* mit dem *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid umgesetzt. Auf diesem Weg ist es unserer Arbeitsgruppe gelungen, den ersten Lithiumcarboranylamidinat-Komplex, $\text{Li}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{NH}^i\text{Pr})(=\text{N}^i\text{Pr})\text{-}\kappa^2\text{C},\text{N}](\text{DME})$ (**I**), in Form farbloser Kristalle zu synthetisieren. Die Besonderheit der Verbindung liegt in der mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nachgewiesenen $\kappa\text{C},\kappa\text{N}$ -Koordination anstatt der für Amidinat-Liganden üblichen $\kappa\text{N},\kappa\text{N}'$ -Koordination infolge der H-Migration vom Kohlenstoff- zum Stickstoffatom ^[21]. In den folgenden Jahren wurde eine Reihe neuartiger Carboranylamidinat-Komplexe der Haupt- und Nebengruppenelemente synthetisiert. Beispielsweise konnten durch Reaktionen von *in situ* erzeugtem **I** mit wasserfreiem $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ im molaren Verhältnis von 2:1 bzw. 1:1 ein homoleptischer sowie ein zweikerniger, chloroverbrückter Chromkomplex synthetisiert werden (Schema 6) ^[21].

Bisheriger Kenntnisstand



Schema 6. Darstellung von $\text{Cr}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{NH}^i\text{Pr})(=\text{N}^i\text{Pr})]_2$ und $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})\{o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{NH}^i\text{Pr})(=\text{N}^i\text{Pr})\}]_2$ [21].

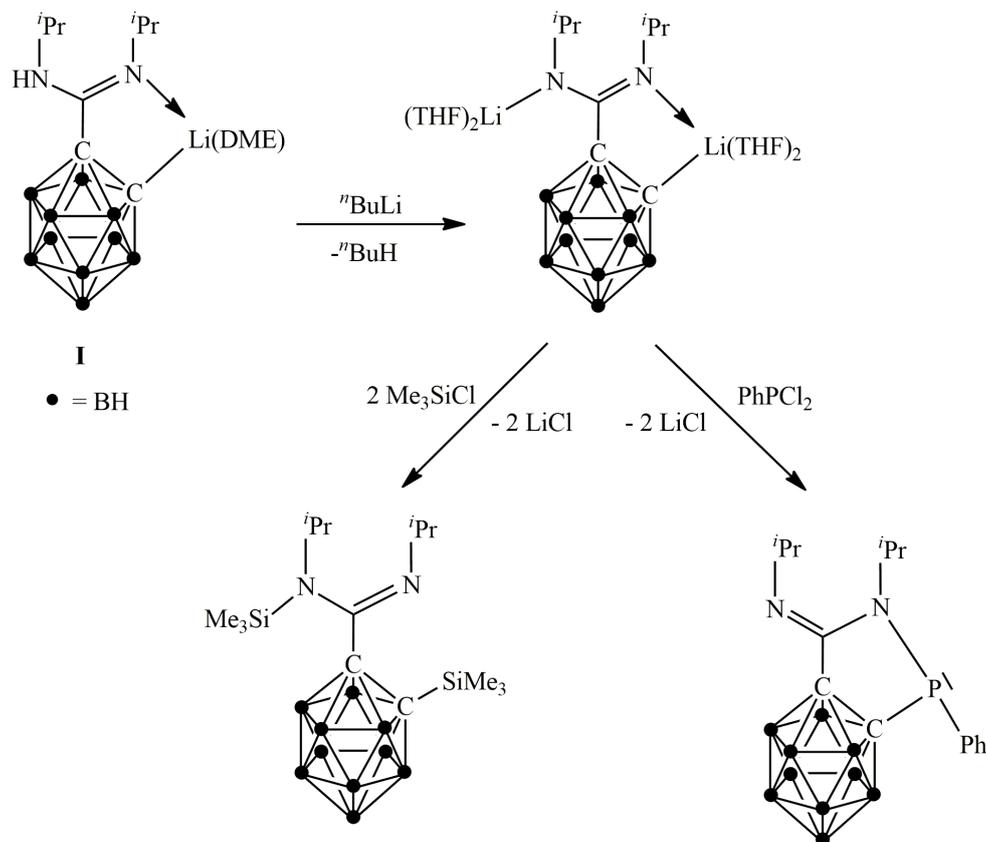
Der in Schema 6 dargestellte Reaktionsweg erwies sich durch nachfolgende Arbeiten von Jin et al. (Schema 7) als gängige Methode zur Synthese von Übergangsmetall-bis(carboranylamidinaten). Es wurde festgestellt, dass alle Komplexe im Festkörper ähnliche Strukturen aufweisen, in denen das Metallatom an zwei Stickstoffatome koordiniert und an zwei Käfigkohlenstoffatome in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung gebunden ist [32].



Schema 7. Darstellung der einkernigen Übergangsmetall-bis(carboranylamidinat)-Komplexe des Typs $\text{M}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{NHR})(=\text{NR})]_2$ [32].

Bisheriger Kenntnisstand

Anhand der bisher gewonnenen Erkenntnisse gelang es Edelman et al. 2013, eine Reihe neuer *o*-Carboranylamidinatkomplexe verschiedener Hauptgruppenmetalle zu veröffentlichen. Als Ausgangspunkt dienen die *C,N*-Dilithio-*o*-carboranylamidinate $\text{Li}_2[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(=\text{N}^i\text{Pr})](\text{DME})_2$ und $\text{Li}_2[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(=\text{N}^i\text{Pr})](\text{THF})_4$, welche durch eine zweite Deprotonierung der unkoordinierten NH-Gruppe von **I** in hohen Ausbeuten zugänglich sind. Schema 8 fasst die mit verschiedenen Elementhalogeniden der Gruppe 4 und 5 erzielten Ergebnisse zusammen ^[33].



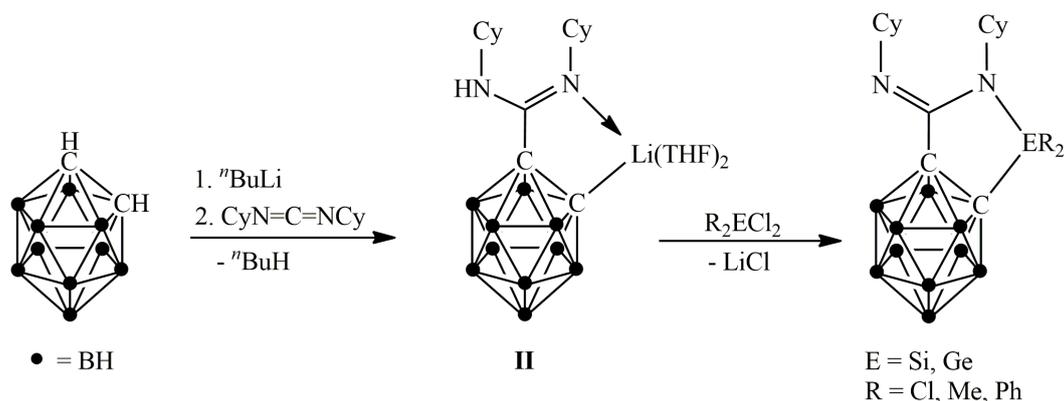
Schema 8. Darstellung von *ortho*-Carboranylamidinat-Komplexen der Hauptgruppenelemente ausgehend vom zweifach lithiierten Liganden ^[33].

Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass die Synthese neuer anorganischer Ringsysteme aus dianionischen *o*-Carboranylamidinaten auch erreicht werden kann, indem zunächst das monolithiierte *o*-Carboranylamidinat **II** in einer Eintopfsynthese hergestellt und anschließend in einer *in situ*-Reaktion mit Elementhalogeniden umgesetzt wird (Schema 9).

Die gewünschte Ringbildung scheint in diesem Fall unter spontaner HCl-Abspaltung oder unter Disproportionierung des Liganden unter Bildung des *o*-Carboranylamidins zu erfolgen.

Bisheriger Kenntnisstand

Schema 9 zeigt die auf diesem Weg erfolgreich synthetisierten Komplexe $R_2Si\{o-C_2B_{10}H_{10}C(NCy)(=NCy)-\kappa^2C,N\}$ ($R = Cl, Me, Ph$) und $GeCl_2\{o-C_2B_{10}H_{10}C(NCy)(=NCy)-\kappa^2C,N\}$ [33].



Schema 9. Darstellung der *ortho*-Carboranylamidinat-Komplexe $R_2E[o-C_2B_{10}H_{10}C(NCy)(=NCy)-\kappa^2C,N]$ [33].

Weiterhin rückten die beiden Isomere des *ortho*-Carborans, das 1,7- (*meta*) bzw. 1,12 (*para*)-Dicarba-*closo*-dodecaboran in den Fokus der Arbeit. Die Isomere zeigen ähnliche, aber aufgrund der unterschiedlichen Anordnungen der Kohlenstoffatome individuelle Eigenschaften. Die polyedrischen Cluster sind schwache Brönstedt-Säuren, wobei die Acidität in der Reihenfolge *ortho*-, *meta*-, *para*-Carboran abnimmt [34]. Die thermische Stabilität der Isomere hingegen nimmt in der gleichen Reihenfolge mit zunehmendem Abstand der beiden Kohlenstoffatome innerhalb der Cluster zu [26]. Die Herstellung der beiden in Abb. 7 gezeigten Isomere erfolgt durch die Überführung des *ortho*-Carborans zum *meta*-Carboran bei einer Temperatur zwischen 400-500 °C und anschließende Isomerisierung zum *para*-Carboran bei Temperaturen zwischen 600-700 °C [22].

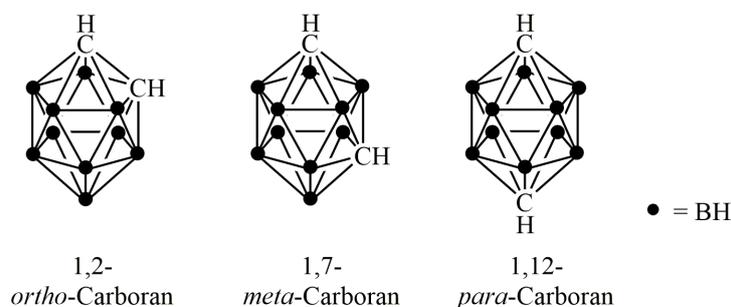


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Isomere der Dicarba-*closo*-Dodecaborane.

Bisheriger Kenntnisstand

Analog zum *ortho*-Carboran können die zur Synthese von Komplexen erforderlichen Monolithiumvorstufen sowohl des *meta*- als auch des *para*-Carborans durch einfache Reaktionen mit starken Basen wie Methyl-, Phenyl- oder *n*-Butyllithium unter Deprotonierung einer C-H-Gruppe hergestellt werden. Die resultierenden Carboranylankationen weisen eine ausreichende Nucleophilie auf, um mit einer Vielzahl von Elektrophilen reagieren zu können ^[25a].

Aufgrund des größeren Abstands der Kohlenstoffatome in *meta*- bzw. *para*-Position sollten die Isomere potenziell ein breiteres Substitutionsspektrum der Kohlenstoffatome hinsichtlich der sterischen Hinderung durch sperrige Substituenten aufweisen. Beim Versuch, ein disubstituiertes Carboran ausgehend vom *o*-Carboran unter Reaktion mit Ferrocencarboxylaldehyd zu synthetisieren, konnten Gomez et al. nur ein monosubstituiertes Intermediat beobachten. Sie schlussfolgerten, dass es durch die im *ortho*-Carboran benachbarten Kohlenstoffatome zu einer sterischen Hinderung kommt. Unter der Annahme, dass die sterische Hinderung durch Verwendung des *meta*-Carborans reduziert und das erwartete Produkt stabiler werden sollte, erfolgte die Synthese des 1-[Ferrocenyl(hydroxy)methyl]-1,7-dicarba-*closo*-dodecaborans (Abb. 8) entsprechend der üblichen Syntheseroute durch Deprotonierung des *meta*-Carborans mit *n*-BuLi oder Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) und anschließende Umsetzung mit Ferrocencarboxylaldehyd in THF. Es stellte sich allerdings heraus, dass erneut bevorzugt der monosubstituierte Komplex entstanden war, da die Bildung von disubstituierten Produkten aufgrund einer Abnahme der Nucleophilie des unsubstituierten Carborankohlenstoffs nach der Substitution des anderen Kohlenstoffatoms behindert wird ^[35].

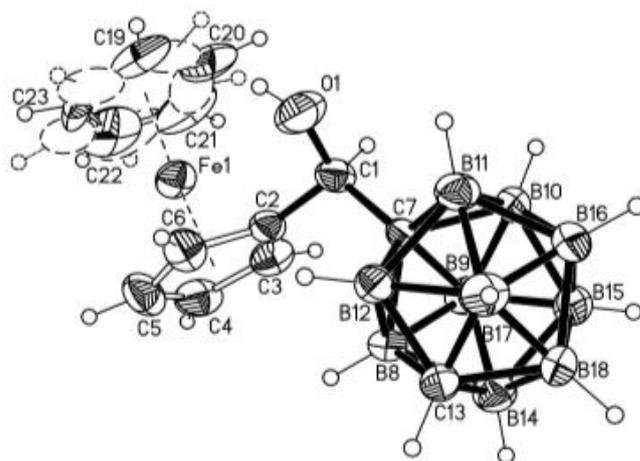
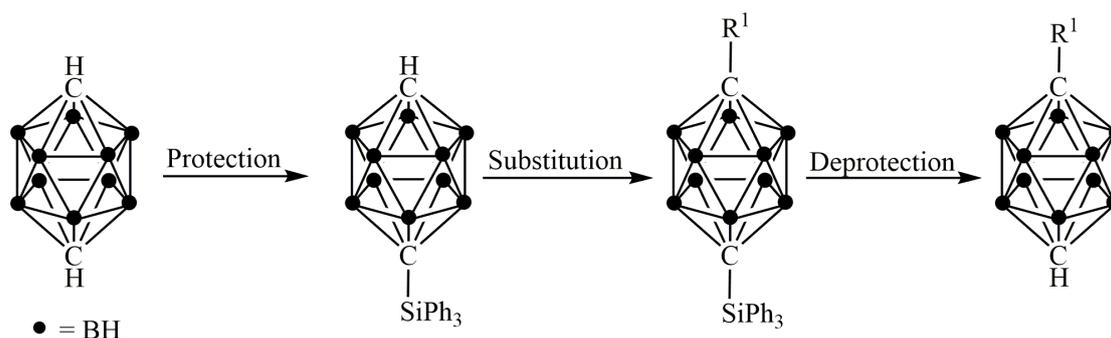


Abbildung 8. Molekülstruktur des [Ferrocenyl(hydroxy)methyl]-1,7-dicarba-*closo*-dodecaborans ^[35].

Bisheriger Kenntnisstand

Die 1,12-Stellung der Kohlenstoffatome im *para*-Carboran, welches die höchste Molekülsymmetrie besitzt ^[36], ermöglicht im Vergleich zum *meta*-Carboran eine Disubstitution des Clusters. Fox et al. gelang die Synthese einer Reihe von Bis(diazaborolyl)carboranen, indem das *para*-Carboran zunächst mit zwei Äquivalenten *n*- oder *tert*-Butyllithium metalliert und anschließend mit 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol oder 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol im Molverhältnis 1:2 umgesetzt wurde ^[37].

Die Arbeitsgruppe um Kaszynski veröffentlichte bereits im Jahr 2000 eine Methode zur stufenweisen Synthese von 1,12-heterodisubstituierten *para*-Carboranen. Durch das schnelle Gleichgewicht liegen bei Monosubstitutionsreaktionen häufig Produktgemische aus mono- und homodisubstituierten Derivaten sowie unumgesetztem *para*-Carboran vor. Um die Ausbeute des monosubstituierten Derivats zu erhöhen, wurde in einem ersten Reaktionsschritt zunächst eine Triphenylsilylgruppe als Schutzgruppe am Kohlenstoffatom eingeführt (Schema 10). Im Anschluss erfolgte die Deprotonierung mittels *n*-Butyllithium und anschließende Monosubstitution durch ein Elektrophil. Anschließend konnte die Schutzgruppe durch Reaktion mit fluoridhaltigen Substanzen entfernt werden und durch einen weiteren Deprotonierungsschritt die Disubstitution erfolgen. Es zeigte sich, dass mit dieser Methode eine Ausbeutesteigerung möglich ist ^[38].

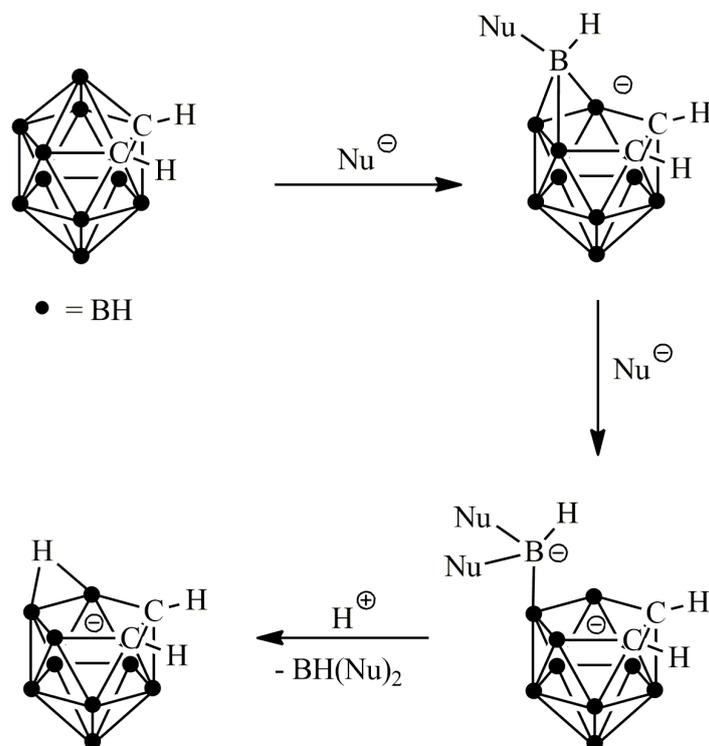


Schema 10. Monosubstitution des *para*-Carborans unter Einführung einer Schutzgruppe ^[38].

Eine weitere Eigenschaft aller Carboran-Isomere liegt in der Neigung zur Deborierung, d. h. zur Abspaltung einer BH-Einheit des Carboranclusters. Hawthorne et al. berichteten in den 1960er Jahren über die Möglichkeit der Deborierung des *ortho*- und *meta*-Carborans durch starke Basen wie Kaliumhydroxid in Ethanol bzw. Methanol ^[39] oder durch Amine ^[39c]. Auch wässrige Fluoridionen-haltige Lösungen des Tetrabutylammoniumfluorids ^[40] oder eine ethanolische Lösung von Cäsiumfluorid ^[41] sind geeignete Reagenzien zur Deborierung.

Bisheriger Kenntnisstand

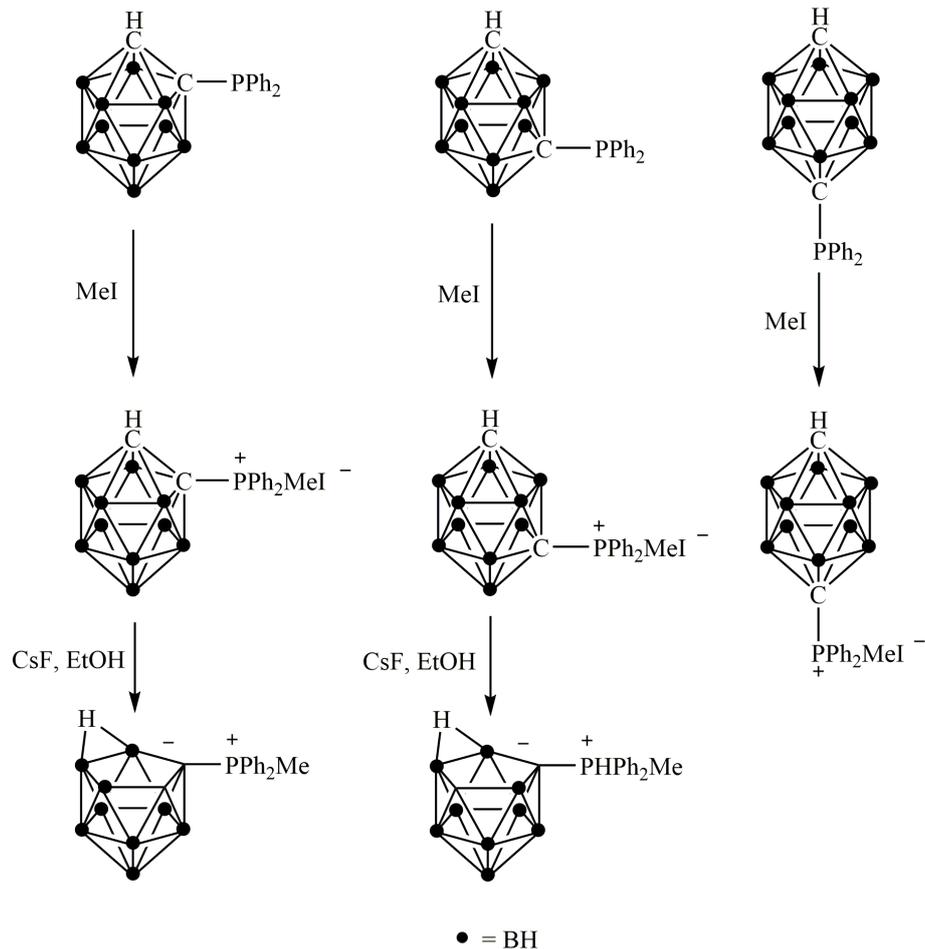
Die Neigung zur Deborierung nimmt vom *ortho*- zum *meta*- bis hin zum *para*-Carboran ab, sodass die oben genannten Methoden nicht auf das *para*-Carboran anwendbar sind ^[40]. Im Gegensatz zum *ortho*- und *meta*-Carboran, bei welchen sich das abgespaltene Boratom in der Nähe der beiden elektronegativen Kohlenstoffatome befindet und somit anfälliger für einen nukleophilen Angriff ist, grenzt im *para*-Carboran keines der Boratome an beide Kohlenstoffatome ^[42].



Schema 11. Mechanismus der Deborierung des *ortho*-Carborans mit anionischen Nucleophilen.

Schema 12 verdeutlicht diesen Aspekt anhand der Synthese der zwitterionischen *nido*-Carboranderivate von Arylphosphoniumsalzen basierend auf den drei *closo*-Carboranisomeren. Kohlenstoffsubstituierte Carborane besitzen durch elektronenziehende Substituenten eine gesteigerte Deborierungsneigung. Sowohl beim *ortho*- als auch beim *meta*-Carboranylphosphoniumsalz findet bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie DMSO oder DMF leicht die Deborierung statt, während beim *para*-Carboranylphosphoniumsalz keine Deborierung beobachtet werden konnte ^[43].

Bisheriger Kenntnisstand



Schema 12. Deborierung der Carboranisomere am Beispiel der zwitterionischen *nido*-Carboranderivate von Arylphosphoniumsalzen ^[43].

Im Jahr 1973 gelang es Plešek und Heřmánek erstmals unter „schärferen“ Bedingungen, die protonierte Form des *nido*-Monoanions $[2,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ in einer Ausbeute von 15% zu isolieren ^[44]. Durch Verwendung von Kaliumhydroxid in Benzol und Zugabe von 18-Krone-6 konnten Busby und Hawthorne die Ausbeute des *nido*-Monoanions $[2,9\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ auf über 95% steigern ^[42]. Im Jahr 2013 wurde erstmalig über die Deborierung eines substituierten *para*-Carborans (Abb. 9) berichtet ^[45].

Bisheriger Kenntnisstand

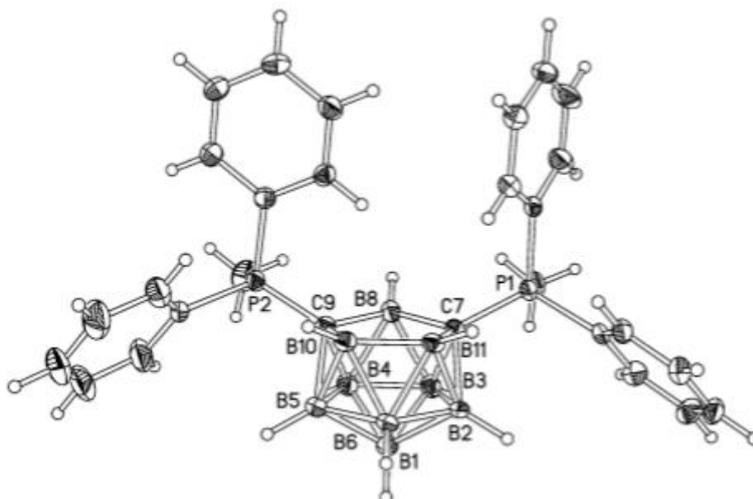


Abbildung 9. Molekülstruktur von [7,9-(PPh₂Me)₂-7,9-C₂B₉H₉] ^[45].

Eine weitere vielseitige Klasse stickstoffhaltiger Chelatliganden sind die Guanidinat-Anionen. Sie können als die Strukturverwandten der Amidinat-Anionen bezeichnet werden und unterscheiden sich lediglich durch die Substitution des Kohlenstoffatoms des NCN-Gerüst durch eine tertiäre Aminogruppe ^[9,18] anstatt der bei Amidinat-Anionen vorhandenen Alkyl- oder Arylgruppe. Das breite Substitutionsspektrum sowohl an den Stickstoffatomen als auch am Kohlenstoffatom und die daraus resultierende sterische und elektronische Vielfalt machen auch dieses Ligandensystem für eine Reihe an Metallionen des gesamten Periodensystems interessant ^[46]. Guanidinat-Anionen besitzen gegenüber den Amidinat-Anionen einen entscheidenden Vorteil. Sie besitzen drei mögliche Resonanzstrukturen, von denen die in Abbildung 10 rechts dargestellte Resonanzstruktur die nur für Guanidinat-Anionen vorkommende Iminium-Diamid-Resonanzstruktur darstellt ^[47].

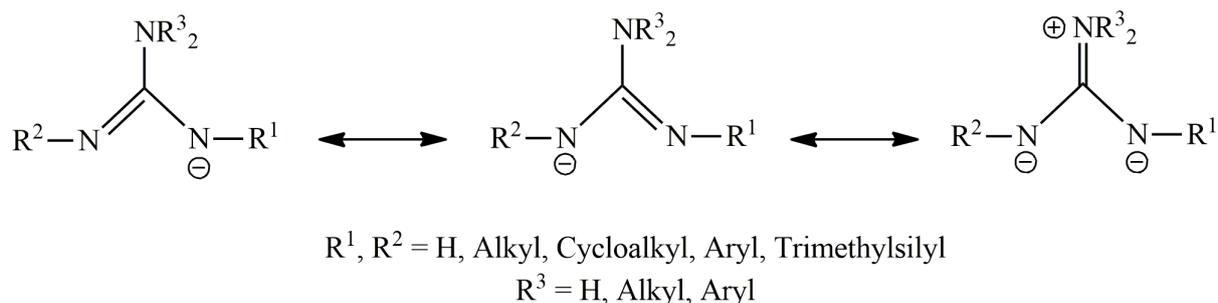


Abbildung 10. Resonanzstrukturen des Guanidinat-Anions ^[47].

Bisheriger Kenntnisstand

Die beiden koordinierenden N-Zentren dieser Iminium/Diamid-Resonanzstruktur haben formal negative Ladungen, was dazu führt, dass die Guanidinat-Anionen mehr N-Elektronen besitzen als die Amidinat-Anionen^[47]. Das dadurch erhöhte elektronenspendende Potential der Stickstoffatome macht die Guanidinat-Anionen zu stärkeren Donorliganden als die Amidinat-Anionen^[48].

Die Synthese von Guanidinatkomplexen kann auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen:

- Insertion eines Carbodiimids in eine Metall-Stickstoff-Bindung
- Deprotonierung eines Guanidins durch Metallbasen wie Metallalkyle oder Metallhydride
- Salzmetathese zwischen Metallhalogeniden und Alkalimetallguanidinen^[9,18].

Der erste Guanidinat-Komplex wurde 1968 von Wade und Wyatt beschrieben^[49]. Mit der Synthese der ersten Übergangsmetallkomplexe $M[ArNC(NMe_2)NAr]_2(NMe_2)_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$) gelang Lappert et al. ein Durchbruch in der Koordinationschemie der Guanidinate^[50]. Hinsichtlich der Bindungsmodi in Guanidinatkomplexen wird wie bei den Amidinaten zwischen dem einzähligen Bindungsmodus **A**, dem chelatisierenden Bindungsmodus **B** oder dem verbrückenden Koordinationsmodus **C** unterschieden, wobei der einzählige Bindungsmodus sehr selten ist^[47].

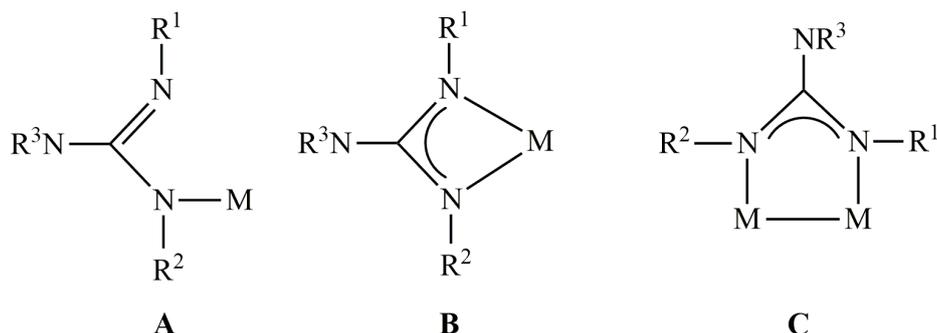


Abbildung 11. Koordinationsweisen der Guanidinat-Anionen^[47].

Der bevorzugte Bindungsmodus im Komplex wird wie bei den Amidinat-Anionen durch die Wechselwirkungen der Substituenten der NCN-Einheit maßgeblich beeinflusst. Unter der Annahme einer idealisierten Amidinat- bzw. in diesem Fall Guanidinatstruktur mit Bindungswinkeln um 120° am Kohlenstoff- und Stickstoffzentrum stehen die sp^2 -Donoratome des Stickstoffs parallel, wodurch der verbrückende Bindungsmodus **C** begünstigt wird. Durch sperrigere Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom bzw. den

Bisheriger Kenntnisstand

Stickstoffatomen kommt es zu einer Erhöhung der R-C-N-Winkel, sodass die σ -Donororbitale des Stickstoffs zueinander gerichtet stehen und der chelatisierende Bindungsmodus **A** bevorzugt wird. Darüber hinaus kann durch die Wahl der Substituenten das Vorliegen von monomeren (große Substituenten wie $R' = {}^t\text{Bu}$, Dipp) oder dimeren Komplexen (kleine Substituenten wie $R' = \text{Me}$, ${}^i\text{Pr}$) gezielt beeinflusst werden (Abb.12) ^[51].

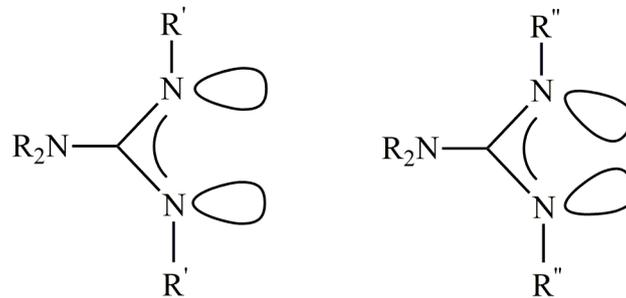


Abbildung 12. Ausrichtung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome im Guanidinat-Anion in Abhängigkeit von den Substituenten ^[51a].

Im Laufe der Jahre wurde über eine Vielzahl von Guanidinatkomplexen sowohl der Haupt- und Nebengruppenelemente als auch der Lanthanoide berichtet ^[9, 11b, 18, 52]. Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt neben der Synthese neuer Lithiumguanidinat-Vorstufen, vor allem auf der Synthese von Antimon(III)-bis- und -tris(guanidinat)-Komplexen und deren strukturelle Aufklärung. In den letzten Jahrzehnten wurde bereits über verschieden substituierte Antimon(III)-amidinat-Komplexe berichtet ^[53]. Abbildung 13 zeigt einige literaturbekannte Antimon(III)-guanidinat-Komplexe.

Bisheriger Kenntnisstand

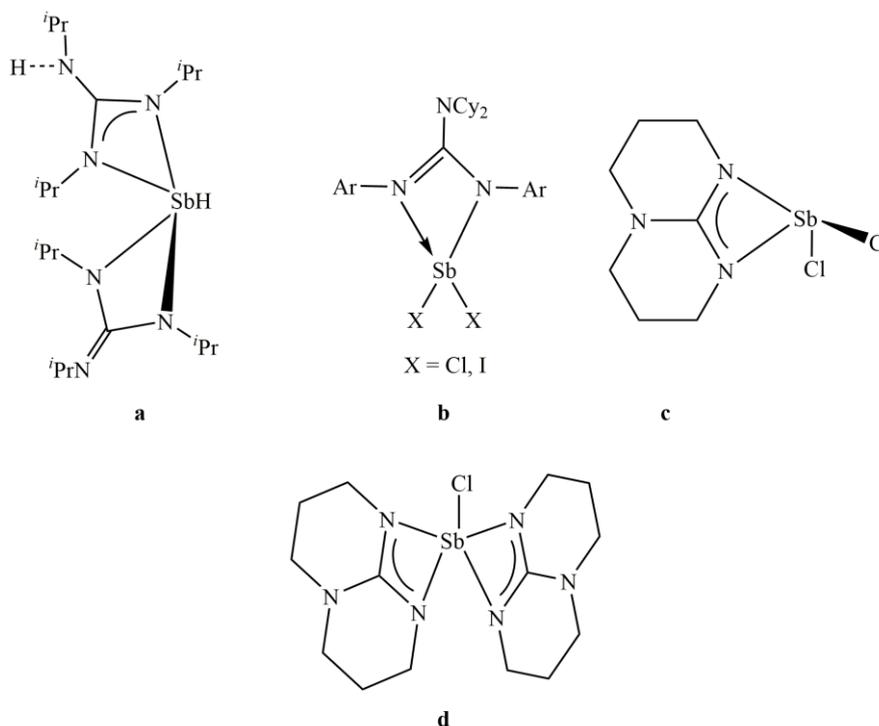


Abbildung 13. Literaturbekannte Guanidinatkomplexe des Antimons(III) (a: $[\text{Sb}\{(\text{Pr}^i\text{N})_2\text{CNHPr}^i\} \{(\text{Pr}^i\text{N})_2\text{CNPr}^i\}]$ ^[54a], b: $[\text{Sb}\{(\text{ArN})_2\text{CNCy}_2\}_3]$ ^[54b], c: $\text{Sb}(\text{hpp})\text{Cl}_2$, d: $\text{Sb}(\text{hpp})_2\text{Cl}$ mit $\text{hppH} = 1,3,4,6,7,8$ -Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin ^[54c]).

2.2 Komplexchemie der 1,4-Diaza-1,3-butadiene

Amidinate und Guanidinate besitzen mit ihrer NCN-Einheit einen sehr kleinen Bisswinkel. Das Interesse lag deshalb auch auf N-Chelatliganden mit einem größeren Spacer zwischen den beiden Stickstoffatomen, um den Einfluss eines größeren Bisswinkels auf die Strukturen der gebildeten Komplexe zu untersuchen. Zu diesen stickstoffhaltigen Chelatliganden zählen die 1,4-Diaza-1,3-butadiene. Sie besitzen die allgemeine Strukturformel $\text{RN}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) und zeichnen sich durch ein vielseitiges Koordinationsverhalten aus ^[55]. Im Gegensatz zu den Amidinat- und Guanidinatliganden stellen die Diazadiene redox-aktive Verbindungen dar und sind in der Lage, eine 1- und 2-Elektronen-Reduktion zum Radikalanion bzw. zum Endiamid-Dianion einzugehen (Abb. 14) ^[55, 56].

Bisheriger Kenntnisstand

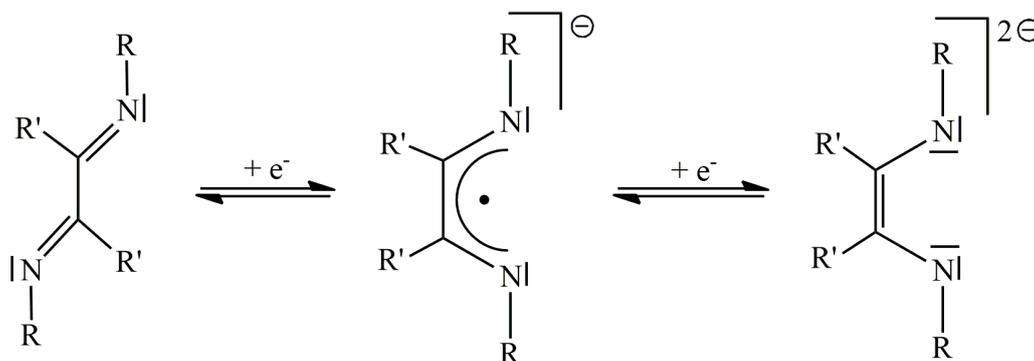


Abbildung 14. Stufenweise Reduktion des 1,4-Diaza-1,3-butadiens ^[56].

Eine Gemeinsamkeit zu den Amidinat- und Guanidinatliganden liegt in der sterischen Vielfalt durch die zahlreichen Substitutionsmöglichkeiten sowohl an den Kohlenstoff- als auch Stickstoffatomen ^[56]. Weitere Gemeinsamkeiten zeigen sich im Koordinationsverhalten der Liganden. Neutrale Diazadienliganden können u.a. σ -N-monodentat, σ -N- σ -N'-verbrückend oder auch σ, σ -N,N'-chelatisierend am Metall gebunden werden ^[55]. Abbildung 15 zeigt neben den Koordinationsmöglichkeiten des neutralen Liganden auch die Koordinationsmöglichkeiten des Monoanions und des Endiamiddianions ^[57].

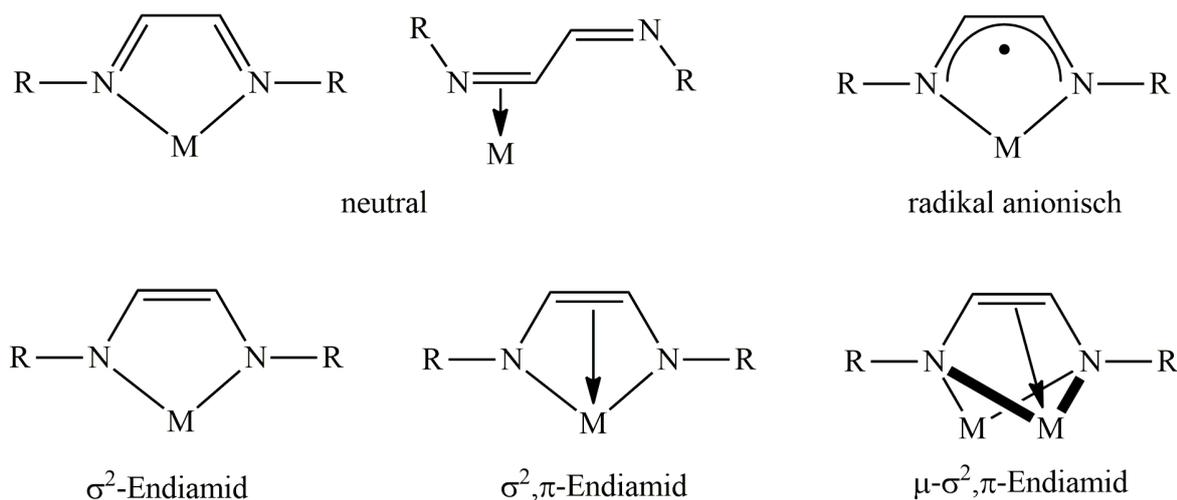
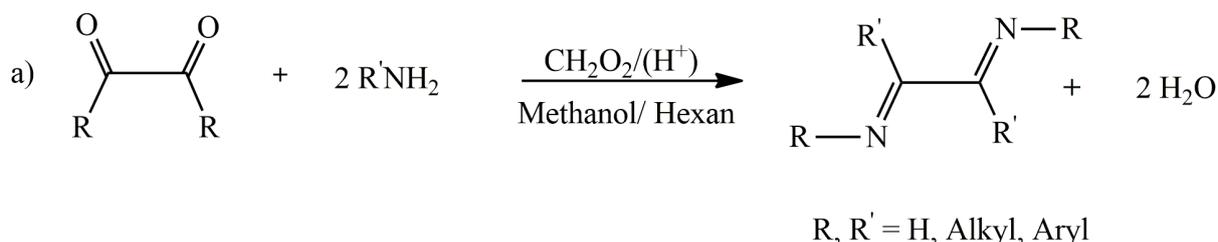


Abbildung 15. Koordinationsweisen von 1,4-Diaza-1,3-dienen ^[57].

Diese Vielfältigkeit macht die 1,4-Diaza-1,3-butadiene zu interessanten Liganden in der Koordinations- und Organometallchemie. Zugänglich sind die 1,4-Diaza-1,3-butadiene über den in Schema 13 dargestellten Syntheseweg. Er beschreibt die Umsetzung von Glyoxal ^[58-63], α -Ketoaldehyden ^[62-65] oder α -Diketonen ^[63-67] in Kondensationsreaktionen mit primären

Bisheriger Kenntnisstand

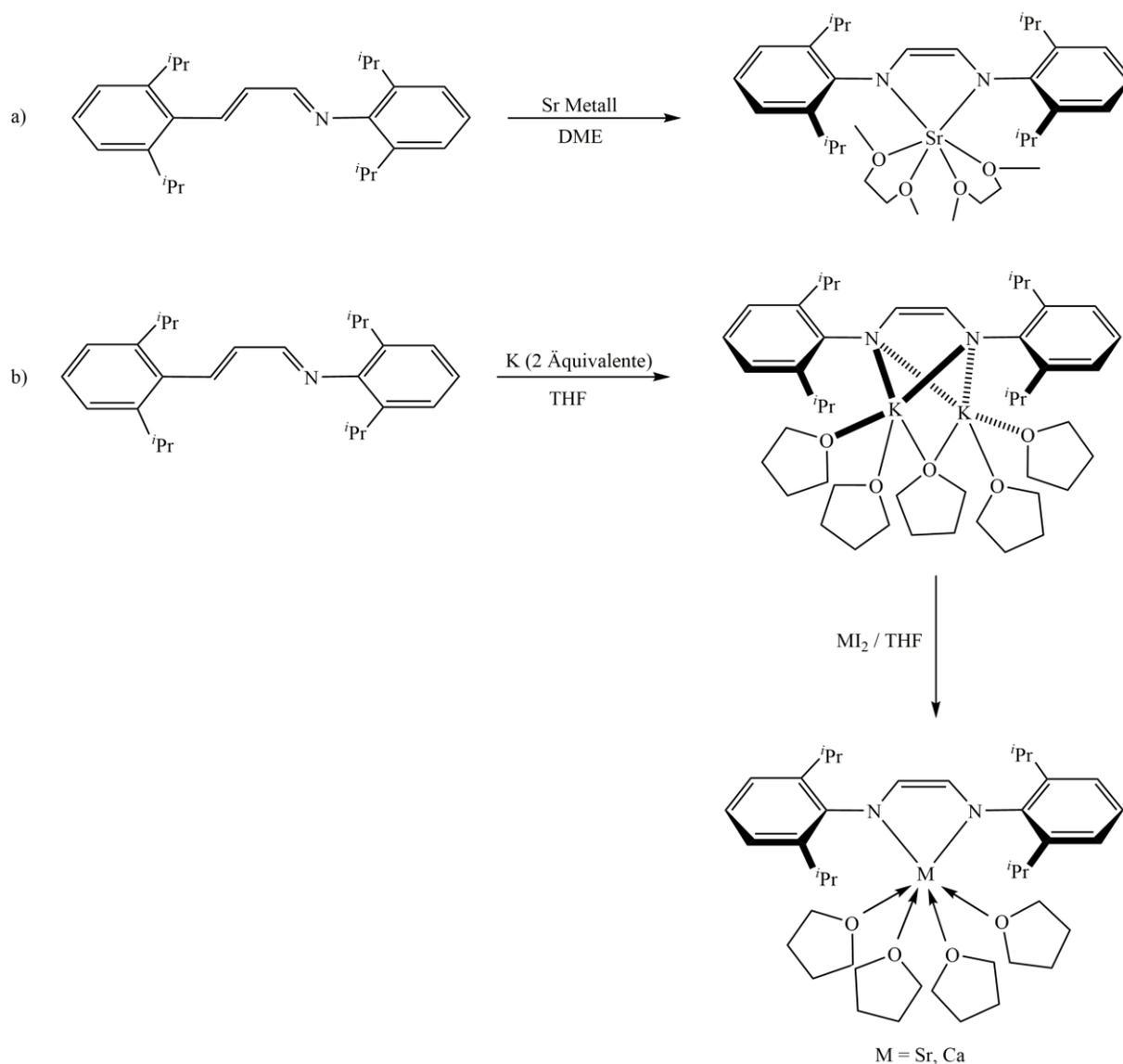
Aminen teils unter Zugabe katalytischer Mengen Ameisensäure. Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung von Diacetyl mit primären Aminen unter Beteiligung von TiCl_4 ^[68].



Schema 13. Darstellung von 1,4-Diaza-1,3-butadienen ^[58-68].

Die Synthese von Metallkomplexen der 1,4-Diaza-1,3-butadiene kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Eine Möglichkeit stellt die direkte Metallierung des 1,4-Diaza-1,3-butadiens dar. Auf diesem Weg gelang es u.a. Edelman et al. sowohl monoanionische als auch dianionische Komplexe verschiedener 1,4-Diaza-1,3-butadien-Liganden der Erdalkalimetalle ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) zu synthetisieren (Schema 14a) ^[56, 69]. Eine weitere etablierte Syntheseroute ist die Salzmetathese zwischen Metallhalogeniden und Alkalidiazadieniden. Die Arbeitsgruppe um Mashima konnte so ebenfalls eine Reihe von Erdalkali-Diazadienkomplexen ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) des 1,4-Bis(diisopropylphenyl)-diazadien-Liganden synthetisieren (Schema 14b). Dabei wurde in einem ersten Reaktionsschritt zunächst das Kaliumsalz des Liganden synthetisiert und dieses anschließend mit der stöchiometrischen Menge der Metalliodide umgesetzt ^[70].

Bisheriger Kenntnisstand



Schema 14. Darstellung von Erdalkalidiazadieniden durch direkte Metallierung (a) ^[56] bzw. durch Salzmetathese mit Alkalimetalldiazadieniden (b) ^[70].

Bereits 1953 gelang die Darstellung zweier Eisen(II)-komplexe des Glyoxal-bis-(*N*-methylimin)s und des Diacetyl-bis-(*N*-methylimin)s ^[71]. Es zeigte sich, dass sowohl die spektralen als auch chemischen Eigenschaften denen der bereits 1888 synthetisierten Eisenkomplexionen $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ (bipy = 2,2'-Bipyridin, phen = 1,10-Phenanthrolin) ^[72], ähneln. Daraus wurde geschlussfolgert, dass auch die aliphatischen Diimine gute π -Akzeptoren sind ^[73]. Dieses Akzeptorvermögen des 1,4-Diaza-1,3-butadiens spiegelt sich bei den von Walther et al. synthetisierten Alkalimetalldiazadien-Verbindungen des Typs M_2DAD (M= Li, Na, K) ^[74] wider. Durch die Aufnahme zweier Elektronen liegt das Heterodien formal dianionisch vor und das Akzeptorvermögen des 1,4-Diazadiens ist

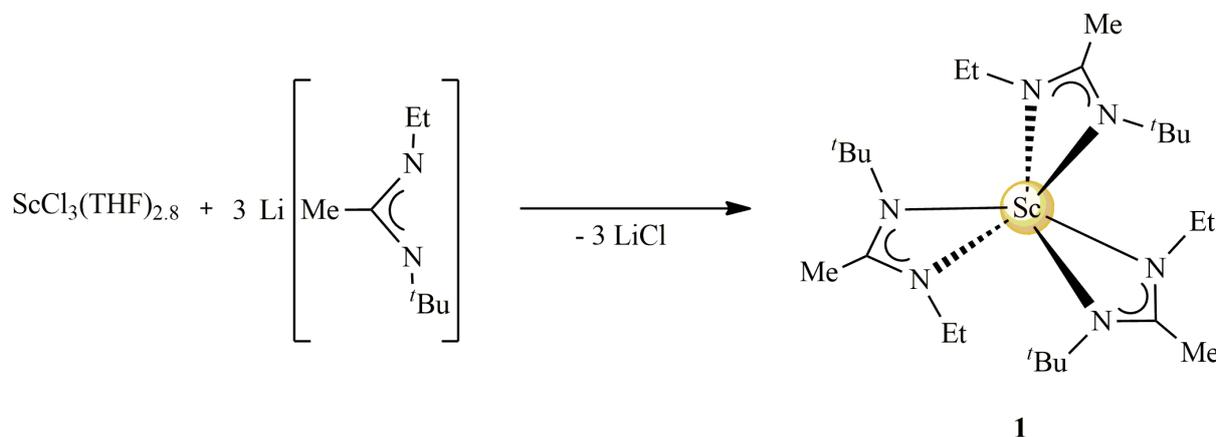
Bisheriger Kenntnisstand

maximal ausgelastet ^[75]. Alkalimetaldiazadienid-Komplexe dienen als DAD-Überträger für eine Vielzahl von Metallkomplexen der Hauptgruppen- ^[76], Nebengruppen- ^[77] und f-Elemente ^[78].

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Unsymmetrische Amidinatkomplexe von Seltenerdmetallen

Schwerpunkt des folgenden Abschnitts war die Synthese unsymmetrisch substituierter Tris(amidinate) in Anlehnung an den bereits synthetisierten Gadolinium(III)-Komplex $\text{Gd}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ [20]. Es war von Interesse, Komplexe weiterer Seltenerdmetalle mit größerem bzw. kleinerem Ionenradius (bezogen auf Gd) zu synthetisieren und die Bindungsverhältnisse innerhalb der Komplexe zu untersuchen. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Amidinatkomplexe der Seltenerdmetalle wurden gemäß Schema 2 (Seite 5) durch Salzmetathese synthetisiert. Dazu wurde zunächst die Lithiumvorstufe durch Umsetzung des 1-*tert*-Butyl-3-ethylcarbodiimids, $\text{EtN}=\text{C}=\text{N}^t\text{Bu}$, mit einem Äquivalent Methylolithium in THF hergestellt und dann *in situ* mit wasserfreien Seltenerdmetall(III)-chloriden im Verhältnis 3:1 zur Reaktion gebracht. Das folgende Schema zeigt die Darstellung des Scandium(III)amidinat-Komplexes $\text{Sc}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ (**1**).



Schema 15. Darstellung des Scandium(III)-amidinat-Komplexes $\text{Sc}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ (**1**).

Der homoleptische Komplex **1** ist sehr gut in Toluol, Diethylether, DME und THF löslich. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Toluol/*n*-Pentan. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche aus den genannten Lösungsmitteln und *n*-Pentan konnten jedoch keine für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden. Um dennoch wohldefinierte NMR-Spektren zur Charakterisierung des mikrokristallinen Produkts zu erhalten, erfolgte eine Sublimation bei einem Druck von 7×10^{-2} mbar und einer Temperatur von 147 °C. Daraus resultiert die moderate Ausbeute von 40 %.

Ergebnisse und Diskussion

Der Zersetzungspunkt des Komplexes liegt bei 153 °C und ist damit geringfügig höher als der Zersetzungspunkt des symmetrisch substituierten Komplexes $\text{Sc}[\text{}^i\text{PrC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (144 °C dec.)^[79]. Der Aufbau der Verbindung **1** konnte durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bestätigt werden. Tabelle 1 zeigt die Zuordnung der chemischen Verschiebungen des Komplexes.

Tabelle 1. Zuordnung der chemischen Verschiebungen des Scandium(III)-tris(1-methyl-*N*-ethyl-*N'*-*tert*-butylamidinat)-Komplexes **1**.

Gruppierung	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]
CH ₂ Et	s _{br} , 3.10	41.9
CH ₃ Et	t, 0.98	18.0
C ^{<i>t</i>} Bu	-	51.7
CH ₃ ^{<i>t</i>} Bu	s, 1.24	33.0
CH ₃ Me	s, 1.96	14.8
NCN	-	175.2

Im ¹³C-NMR-Spektrum konnten alle Kohlenstoffsignale der Alkylreste des Amidinatliganden eindeutig mit Hilfe der zweidimensionalen Spektren zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung des quaternären Kohlenstoffatoms der NCN-Einheit lag im Vergleich zum freien Liganden deutlich tieffeldverschoben und damit im Bereich des symmetrisch substituierten Scandium(III)-komplexes $\text{Sc}[\text{}^i\text{PrC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ ^[79] mit einer chemischen Verschiebung des Kohlenstoffatoms der NCN-Einheit von 180.6 ppm. Die im ¹H-NMR-Spektrum zu erwartende Aufspaltung der CH₂-Gruppe des Ethylsubstituenten als Quartett war nicht zu beobachten. Stattdessen wurde ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3.10 ppm beobachtet. Das ⁴⁵Sc-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 208 ppm, was für das Vorliegen des reinen Produkts spricht.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt die symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen der Ethyl- und *tert*-Butyl-Gruppen bei 2962, 2926 und 2859 cm⁻¹^[80, 81a]. Die Deformationsschwingungen der Alkylsubstituenten sind bei 1491, 1358 und 1336 cm⁻¹ zu finden, wobei letztere aus der Aufspaltung der symmetrischen Deformationsschwingung der *tert*-Butylgruppe resultieren^[81a]. Die für Amidinate charakteristischen Banden der NCN-Einheit^[82, 83] sind im Spektrum nicht zu finden. Die Streckschwingung der Sc-N-Bindung erscheint als starke Bande bei 370 cm⁻¹^[84]. Im Bereich der NH-Valenzschwingungen um 3400 cm⁻¹^[80] sind keine Banden zu verzeichnen, sodass eine Hydrolyse zum Amidin auszuschließen ist.

Ergebnisse und Diskussion

Das Massenspektrum des Komplexes **1** weist den Molekülionenpeak auf. Der Fragmentpeak bei $m/z = 327$ lässt sich dem Bruchstück $[\text{Sc}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_2]^+$ unter Ligandenabspaltung zuordnen. Der Basispeak kann dem freien Liganden $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^+$ zugewiesen werden.

Neben dem Scandium(III)-tris(amidinat)-Komplex **1** gelang analog auch die Synthese des homoleptischen Holmium(III)-tris(amidinat)-Komplexes $\text{Ho}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ (**2**). Der Komplex ist gut bis sehr gut in Toluol, Diethylether, DME und THF sowie mäßig in *n*-Pentan löslich. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit einem *n*-Pentan/Diethylether-Gemisch, um das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid durch Filtration abtrennen zu können. Das Produkt kristallisierte in Form blassgelber Stäbchen aus einer gesättigten Diethyletherlösung nach einwöchiger Lagerung bei einer Temperatur von $-32\text{ }^\circ\text{C}$. Das Produkt ist, wie bereits in der Literatur für verwandte Holmium(III)-amidinat-Komplexe ^[85, 86] beschrieben, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zeigt die für Holmiumkomplexe typische Farbgebung (gelb im natürlichen Licht, rosa im künstlichen Licht).

Aufgrund des Paramagnetismus konnten im Fall von **2** keine auswertbaren NMR-Spektren angefertigt werden. Im IR-Spektrum des Komplexes **2** sind die für die Alkylsubstituenten typischen Streckschwingungen bei 2959, 2928, 2861 cm^{-1} und die Deformationsschwingungen bei 1487, 1357 und 1336 cm^{-1} sichtbar ^[80, 81a]. Im Gegensatz zum Scandium(III)-tris(amidinat)-Komplex **1** ließ sich die schwache Bande bei 1644 cm^{-1} der Streckschwingung der NCN-Einheit zuordnen ^[83]. Im Massenspektrum des unsymmetrisch substituierten Holmiumkomplexes **2** ist der Molekülionenpeak bei $m/z = 588$ zu finden. Die weiteren Peaks bei $m/z = 447$ und $m/z = 142$ lassen sich den Fragmenten $[\text{HoL}_2]^+$ bzw. dem freien Liganden zuordnen. Der Basispeak bei $m/z = 86$ entspricht dem Fragment $[\text{MeC}(\text{NEt})\text{N}]^+$.

Abbildung 16 zeigt die Molekülstruktur des monomeren und lösungsmittelfreien Komplexes **2**. Wie der bereits bekannte Komplex Tris[1-methyl-*N*-ethyl-*N'*-*tert*-butylamidinato]-gadolinium(III) ^[20] kristallisiert Komplex **2** im monoklinen Kristallsystem $\text{P}2_1/\text{n}$. Beide Komplexe sind isotyp. Die Metallzentren sind jeweils durch drei chelatisierende Amidinatliganden oktaedrisch verzerrt umgeben und die LnNCN-Einheiten sind nahezu planar. Tabelle 2 zeigt einen Vergleich der durchschnittlichen Bindungslängen und -winkel der genannten Komplexe sowie eines weiteren Holmium(III)-tris(amidinat)-Komplexes.

Ergebnisse und Diskussion

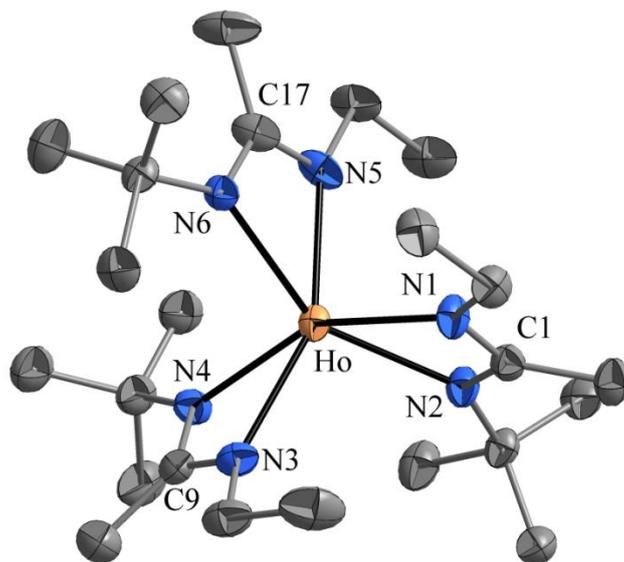


Abbildung 16. Molekülstruktur von $\text{Ho}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})_3]$ (**2**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die am Stickstoffatom N5 gebundene Ethylgruppe ist fehlgeordnet über zwei Orientierungen (nur eine Situation ist dargestellt).

Tabelle 2. Vergleich der Bindungslängen und -winkel von **2** mit literaturbekannten Ln(III)-tris(amidinat)-komplexen.

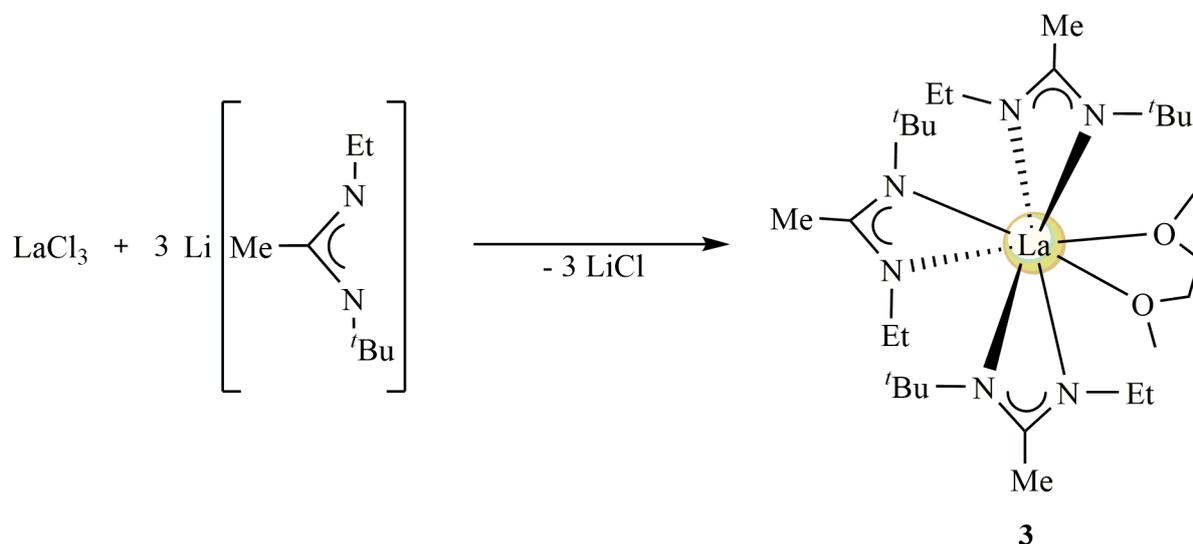
	$\text{Ho}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})_3]$ (2)	$\text{Gd}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})_3]$ ^[20]	$\text{Ho}[\textit{c}\text{-C}_3\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ ^[86]
Ln-N [Å]	2.334(4) - 2.368(5)	2.385 - 2.419	2.342(2) - 2.383(3)
N-C [Å]	1.315(7) - 1.337(7)	1.333	1.312(4) - 1.333(4)
N-Ln-N [°]	56.0(2) - 56.7(2)	55.60	57.1(9) - 57.7(9)
N-C-N [°]	114.1(5) - 114.4(5)	114.3	116.6(3) - 117.0(3)

Tabelle 2 zeigt, dass die Bindungslängen und -winkel in Abhängigkeit des Lanthanoid(III)-Ions und der substituierten Alkylreste variieren. Durch den abnehmenden Ionenradius in der Reihenfolge $\text{Gd} > \text{Ho}$ kommt es zu einer Abnahme der Bindungslängen Ln-N im Molekül von durchschnittlich 2.402 auf 2.353 Å. Dies hat zur Folge, dass sich der NLnN-Bindungswinkel von 55.6° (Gd) auf 56.3° (Ho) vergrößert. Die C-N-Bindungslängen innerhalb der chelatisierenden NCN-Einheit von **2** sind nahezu identisch, was die Delokalisierung der π -Bindung über die NCN-Einheit belegt.

Die Synthese des Tris(amidinat)-Komplexes $\text{La}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})_3](\text{DME})$ (**3**) wurde gemäß Schema 16 in THF durchgeführt. Die Aufarbeitung der Verbindung, welche gut in Toluol, Diethylether, DME und THF löslich ist, erfolgte in Toluol, sodass sich das bei der Reaktion

Ergebnisse und Diskussion

entstandene Lithiumchlorid gut vom Produkt abtrennen ließ. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Diethylether kristallisierte das Produkt aus einer gesättigten DME-Lösung durch Lagerung bei einer Temperatur von -32 °C in Form farbloser Kristallblöcke, welche für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute lag bei 48%. Aufgrund des größeren Ionenradius des Lanthan(III)-Ions und des geringen Raumbedarfs des unsymmetrischen Amidinatliganden kam es zur Koordination eines DME-Moleküls (Abb.17).



Schema 16. Synthese des Lanthan(III)-tris(amidinat)-Komplexes $\text{La}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3(\text{DME})$ (**3**).

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** belegt das Vorliegen des monomeren Komplexes, in dem das Metallatom unregelmäßig koordiniert von sechs Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen umgeben ist. Die LaNCN -Einheiten sind nahezu planar.

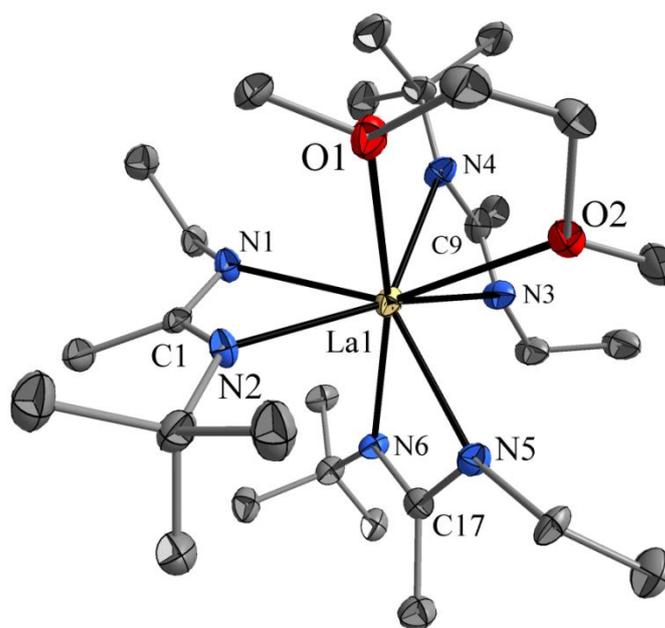


Abbildung 17. Molekülstruktur von $\text{La}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}'\text{Bu})]_3(\text{DME})$ (**3**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome und Fehlorderungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Aufgrund der Koordination des Metallzentrums durch ein zusätzliches DME-Molekül sind deutliche Unterschiede hinsichtlich der La-N-Bindungslängen und daraus folgend der NLaN-Bindungswinkel innerhalb der η^2 -koordinierten Liganden erkennbar. Abbildung 18 zeigt die schematische Darstellung der drei im Komplex **3** gebundenen Amidinatliganden. Die drei Amidinat-Liganden sind mit L1-L3 bezeichnet.

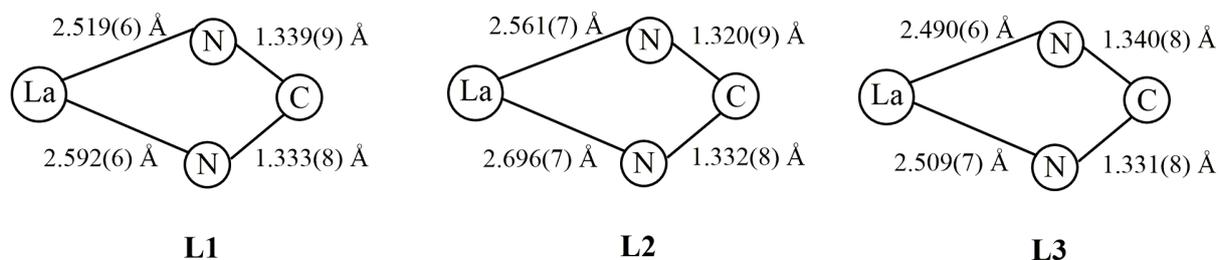


Abbildung 18. Schematische Darstellung der Bindungslängen der Liganden im Komplex $\text{La}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}'\text{Bu})]_3(\text{DME})$ (**3**).

Ergebnisse und Diskussion

Die Differenzen der La-N-Bindungslängen innerhalb der Liganden variieren von 0.019 Å (L3) über 0.073 Å (L1) bis zu 0.135 Å im Fall des Liganden L2. Die durchschnittliche Bindungslänge nimmt von L3 mit 2.499 Å über L1 mit 2.555 Å bis zu L2 mit 2.628 Å zu. Diese Differenz spiegelt sich auch innerhalb der Bindungswinkel wider. Je länger die Bindungslängen La-N, desto kleiner wird der dazugehörige NLaN-Winkel. Die NLaN-Bindungswinkel der Liganden L1 und L3 liegen mit 52.1(2)° sowie 53.5(2)° in dem für Lanthanoid-tris(amidinat)-Komplexe ^[16, 17a, 87] typischen Bereich. Die C-N-Bindungslängen mit durchschnittlich 1.33 Å liegen im Bereich der Tris(amidinat)-Komplexe des Gadoliniums Gd[MeC(NEt)(N^tBu)]₃ ^[20] und Holmiums Ho[MeC(NEt)(N^tBu)]₃ (**2**). Die schwache Bindung des koordinierten DME-Moleküls zeigt sich durch das Fehlen eines Molekülionenpeaks im Massenspektrum und das Vorliegen des Fragments [La{MeC(NEt)(N^tBu)}₃]⁺ bei *m/z* = 562 mit einer Intensität von 50%. Der Basispeak wird durch das Fragment [LaL₂]⁺ bei *m/z* = 421 gebildet. Im IR-Spektrum konnten die mittleren Banden bei 2957, 2930 und 2863 cm⁻¹ den Streckschwingungen und die Banden bei 1484, 1356 sowie 1334 cm⁻¹ den Deformationschwingungen der Alkylsubstituenten zugeordnet werden ^[80, 81a]. Die für die NCN-Einheit typische Bande erscheint als schwache Bande bei 1655 cm⁻¹ ^[83]. Zudem zeigt sich bei 1149 cm⁻¹ die typische Bande für die antisymmetrische C-O-C-Streckschwingung des koordinierten Lösungsmittelmoleküls ^[81b].

Der Lanthankomplex **3** konnte auch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Tabelle 3 zeigt die chemischen Verschiebungen im Vergleich zum Komplex Sc[MeC(NEt)(N^tBu)]₃ (**1**).

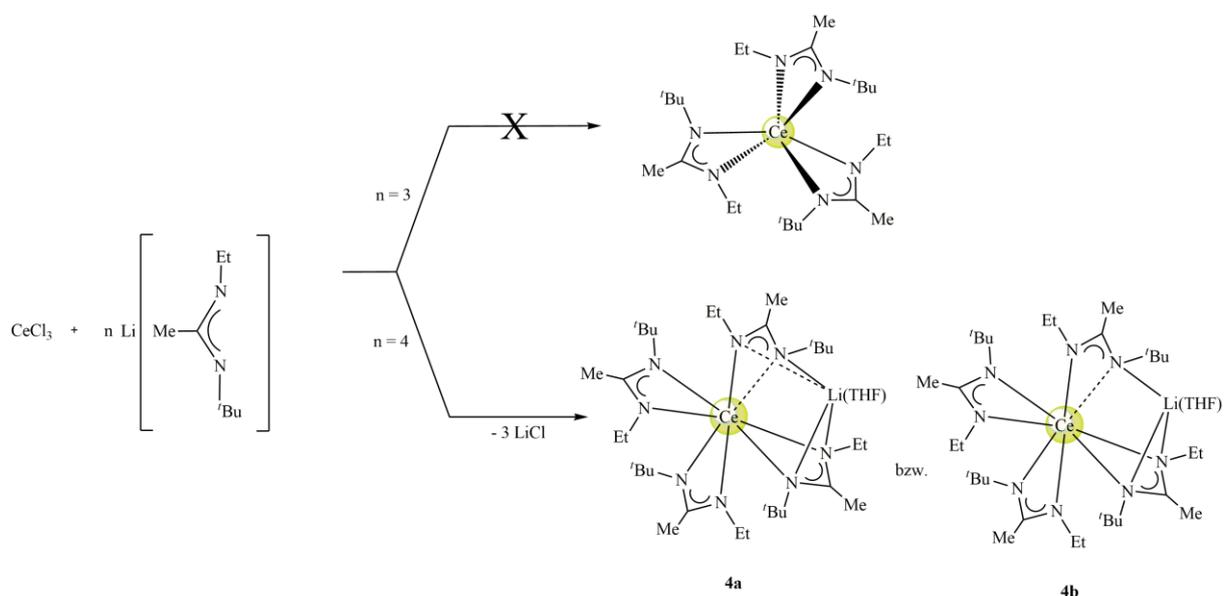
Tabelle 3. Vergleich der chemischen Verschiebungen von Sc[MeC(NEt)(N^tBu)]₃ (**1**) und La[MeC(NEt)(N^tBu)]₃ (DME) (**3**).

Gruppierung	¹ H-NMR δ [ppm] (1)	¹³ C-NMR δ [ppm] (1)	¹ H-NMR δ [ppm] (3)	¹³ C-NMR δ [ppm] (3)
CH ₂ Et	3.10	41.9	3.09	42.6
CH ₃ Et	0.98	18.0	1.02	18.0
C ^t Bu	-	51.7	-	51.9
CH ₃ ^t Bu	1.24	33.0	1.22	32.9
CH ₃ Me	1.96	14.8	1.88	15.8
NCN	-	175.2	-	172.6

Im ¹³C-NMR-Spektrum konnten alle Kohlenstoffsignale mit Hilfe der zweidimensionalen Spektren eindeutig den Alkylresten der Amidinatliganden und der NCN-Einheit zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der NCN-Einheit liegt bei

172.6 ppm und damit im Bereich der Verschiebung des Komplexes $\text{La}[\text{MeC}(\text{N}^t\text{Bu})_2]_3$ (173.0 ppm) ^[16]. Die Signale des koordinierten DME-Moleküls erscheinen bei 58.9 und 72.7 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum und als Singulets bei 3.26 und 3.42 ppm im ¹H-NMR-Spektrum. Die Quartetaufspaltung (δ_{CH_2} 3.09 ppm) sowie die Tripletaufspaltung (δ_{CH_3} 1.02 ppm) der Protonen der Ethylgruppe zeigen sich mit einer ³J(H,H)-Kopplungskonstanten von 7.20 Hz ^[80].

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Synthese des homoleptischen, unsymmetrisch substituierten Cer(III)-tris(amidinat)-Komplexes $\text{Ce}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$. Trotz zahlreicher Syntheseversuche gelang es nicht, den gewünschten Komplex zu synthetisieren, da das Amidinat eine hohe Oxidationsempfindlichkeit aufweist und sich beim geringsten Luftkontakt zunächst unter Violett- und anschließend unter Braunfärbung zersetzt. In zwei Syntheseversuchen (Schema 17) ist es jedoch gelungen, farblose, für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete, blockförmige Kristalle aus einer auf 4 °C gekühlten Diethyletherlösung (**4a**) sowie einer mit *n*-Pentan überschichteten THF-Lösung bei Raumtemperatur (**4b**) zu gewinnen. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt eindeutig, dass es sich dabei um den zu $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Pr}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_4$ ^[88] isotypen Komplex $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Ce}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_4$ (**4a**) handelt. Beide Cer(III)-at-Komplexe kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem mit unterschiedlichen Raumgruppen (**4a**: *Fdd2*, **4b**: *Pbca*).



Schema 17. Darstellung der Lithium-tetrakis(1-methyl-*N*-ethyl-*N*^{tert}-butylamidinato)cerat(III)-THF-Solvat-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Ce}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_4$ (**4a**, **4b**).

Im Gegensatz zu den anionischen Komplexen der Form $[\text{Ln}(\text{dbm})_4]^-$ (Hdbm = Dibenzoylmethan) ^[89] ist das Zentralatom in **4a** von drei chelatisierenden und einem einzähnig gebundenen Liganden umgeben und besitzt die Koordinationszahl 7. Das Vorliegen des einzähnig gebundenen Liganden wird durch die Ce-N6-Bindungslänge von 2.938(3) Å verdeutlicht, welche nur die Annahme einer sehr schwachen koordinativen Wechselwirkung zulässt. Die weiteren Ce-N-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.527(3) Å (Ce-N2) bis 2.785(4) Å (Ce-N8). Sie sind im Vergleich zum homoleptischen Cer(III)-amidinat-Komplex $\text{Ce}[\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ ^[90] (Ce-N 2.487(5) - 2.500(5) Å) aufgrund der Koordination des vierten Liganden länger und befinden sich im Bereich von $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Pr}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_4$ ^[88]. Wie beim isotypen Praseodym(III)-komplex ^[88] wirken zwei der Amidinatliganden als verbrückende Liganden zwischen dem Ceratom und dem Lithiumatom, während die beiden anderen Amidinatliganden nur an das Cer gebunden sind. Die Koordinationsgeometrie des Lithiumatoms in **4a** kann als quadratisch-pyramidal beschrieben werden. Die Werte der Li-N-Bindungslängen sind nahezu identisch zu $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Pr}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_4$ ^[88] mit Werten im Bereich von 2.098(8) Å (Li-N7) bis 2.186(1) Å (Li-N5).

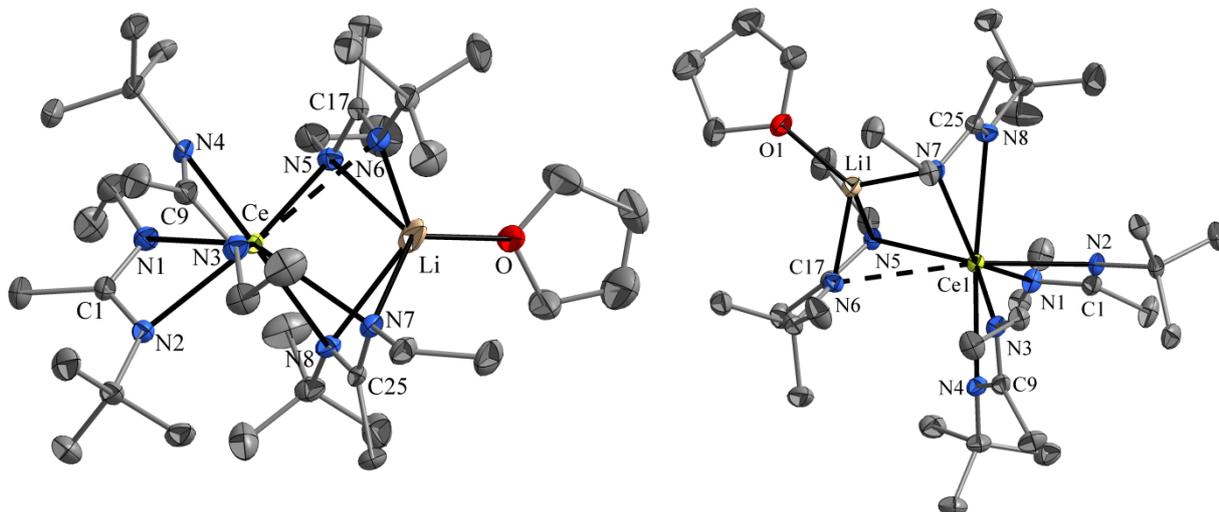


Abbildung 19. Molekülstrukturen von $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Ce}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_4$ (links: **4a**, rechts: **4b**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit 30% (**4a**) und 50% (**4b**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Flexibilität der Koordinationsmöglichkeiten am Lithiumatom verdeutlicht sich durch die Modifikation des isostrukturellen Komplexes **4b**, bei welchem die Koordinationsumgebung des Lithiumatoms als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden kann. Auch hier sind drei der

Ergebnisse und Diskussion

Liganden chelatartig und ein Ligand einzähnig an das Metallatom gebunden. Die Bindungslänge Ce-N6 mit 2.977(2) Å kann lediglich als sehr schwache dative Wechselwirkung beschrieben werden. Das Lithiumatom Li1 in **4b** ist durch drei N-Donoratome koordiniert, während das Lithiumatom in **4a** durch vier N-Donoratome koordiniert ist. Die nachfolgende Tabelle fasst ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Modifikationen **4a** und **4b** in Gegenüberstellung zum Praseodymkomplex ^[88] zusammen.

Tabelle 4. Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von [Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N^tBu)]₄ (**4a**, **4b**) und [Li(THF)]Pr[MeC(NEt)(N^tBu)]₄ ^[88].

	[Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N ^t Bu)] ₄ (4a)	[Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N ^t Bu)] ₄ (4b)	[Li(THF)]Pr[MeC(NEt)(N ^t Bu)] ₄ ^[88]
Ce-N [Å]	2.527(3) - 2.785(4)	2.524(2) - 2.711(2)	2.506(2) - 2.755(2)
C-N [Å]	1.307(5) - 1.348(5)	1.308(3) - 1.349(3)	1.300(4) - 1.356(4)
Li-N [Å]	2.098(9) - 2.639(1)	2.032(5) - 2.154(5)	2.079(7) - 2.168(7)
N-C-N [°]	113.3(3) - 115.0(3)	113.0(2) - 114.7(2)	113.1(3)-115.3(3)

Durch die zusätzliche Koordination eines vierten Liganden unter Erhöhung der Koordinationszahl am Metallatom sind die N-Ce-N-Bindungswinkel in beiden Komplexen kleiner als die in literaturbekannten homoleptischen Cer(III)-tris(amidinat)-Komplexen ^[90].

Das Massenspektrum verdeutlicht den polaren Charakter der Verbindung **4a** durch das Ausbleiben des Molekülionenpeaks. Der Peak bei $m/z = 563$ entspricht dem Fragment [Ce{MeC(NEt)(N^tBu)}₃]⁺. Der Basispeak wird durch das Fragment [Ce{MeC(NEt)(N^tBu)}₂]⁺ mit $m/z = 422$ hervorgerufen. Die für **4a** typischen symmetrischen und antisymmetrischen C-H-Streckschwingungen der Ethyl- und Butylsubstituenten erscheinen im IR-Spektrum als mittelstarke Banden bei Werten von 2959, 2921 und 2861 cm⁻¹. Die entsprechenden C-H-Deformationsschwingungen liegen im Bereich von 1494, 1357 und 1332 cm⁻¹ ^[80, 81a]. Die starke Bande bei 1125 cm⁻¹ kann der antisymmetrischen Streckschwingung der C-O-C-Einheit zugeordnet werden ^[81b].

Der Komplex lieferte aufgrund des Paramagnetismus des Cer(III)-Ions keine interpretierbaren ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren.

3.2 Metallkomplexe mit dem *N,N'*-Diisopropyl-*ortho*-carboranylamidinat-Anion

Mit der Synthese des ersten Lithium-*ortho*-carboranylamidinats Li[HL] mit HL = [*o*-C₂B₁₀H₁₀C(N^{*i*}Pr)(NH^{*i*}Pr)] durch unsere Arbeitsgruppe wurde 2010 der Startpunkt für eine Reihe neuartiger Carboranylamidinat-Komplexe gesetzt ^[21]. Bereits 2014 ist es gelungen über Komplexe, ausgehend von der Synthese des Lithium-*ortho*-carboranylamidinats Li[HL'] mit HL' = [*o*-C₂B₁₀H₁₀C(NCy)(NHCy)] und Elementdichloriden des Typs R₂ECl₂, zu berichten ^[33]. Da die bei der Reaktion angenommene HCl-Abspaltung Raum für Spekulationen ließ, lag das Ziel in diesem Themenbereich auf der systematischen Untersuchung weiterer Umsetzungen zwischen der Lithiumvorstufe Li[HL] und Elementdichloriden der Gruppe 14 (E = Si, Ge, Sn, Pb). Von Interesse war dabei auch die Betrachtung des Elementeinflusses auf die Bildung der Derivate R₂ECl[HL] oder R₂E[L].

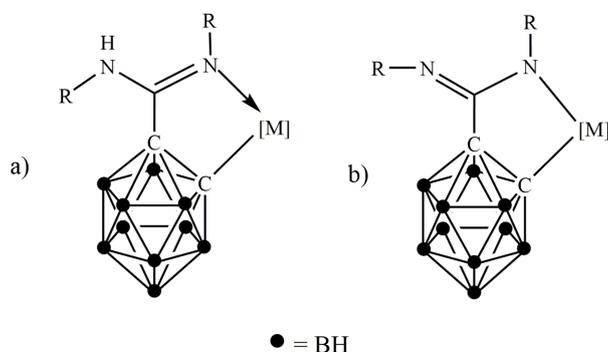
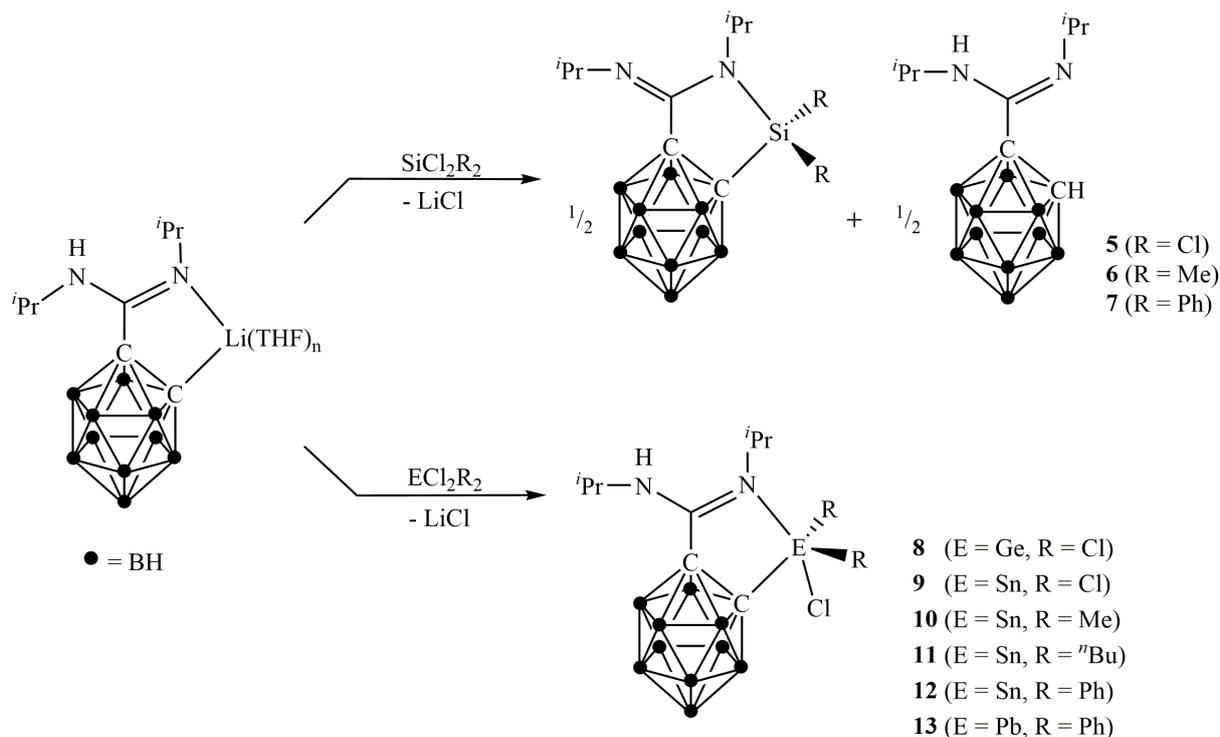


Abbildung 20. Metallkomplexe von (a) mono- und (b) dianionischen Carboranylamidinat-Liganden.

Die Synthese der Verbindungen erfolgte nach der literaturbekannten Vorgehensweise ^[21]. Zunächst wurde die Lithiumvorstufe Li[HL] durch Umsetzung des monolithiierten *ortho*-Carborans mit der stöchiometrischen Menge an *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in THF hergestellt und diese anschließend *in situ* mit einem Äquivalent der Elementdichloride R₂ECl₂ zur Reaktion gebracht (Schema 18).



Schema 18. Darstellung der *ortho*-Carboranylamidinat-Komplexe des Typs $\text{R}_2\text{ECl}[\text{HL}]$ bzw. $\text{R}_2\text{E}[\text{L}]$.

Auf diese Weise konnte eine Reihe neuartiger *ortho*-Carboranylamidinat-Komplexe des Typs $\text{R}_2\text{ECl}[\text{HL}]$ der schwereren Elemente der Gruppe 14 (E= Ge, Sn, Pb, **8-13**) synthetisiert werden. Im Falle des Siliciums enthalten die Verbindungen **5-7** den doppelt deprotonierten Liganden (oberer Syntheseweg in Schema 17), was durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Me}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**6**) und $\text{Ph}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**7**) eindeutig bewiesen wurde. In den NMR-Spektren der Siliciumverbindungen **5-7** konnten die für das freie *ortho*-Carboranylamidin ^[21] typischen chemischen Verschiebungen der CH-Gruppe (δ_{H} 4.89-4.93 ppm (s), δ_{C} 60.1 ppm) gefunden werden, sodass davon auszugehen ist, dass es während der Reaktion zu einer Disproportionierung des monoanionischen Liganden $[\text{HL}]^-$ kommt. Dies erklärt auch die relativ geringen Ausbeuten von unter 50%.

Aufgrund dieser Erkenntnisse war es von Interesse zu untersuchen, ob die Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{E}[\text{L}]$ auch direkt ausgehend vom zweifach lithiierten Liganden $\text{Li}_2[\text{L}]$ erhalten werden. Dafür wurde die monoanionische Lithiumvorstufe $\text{Li}[\text{HL}]$ mit einem weiteren Äquivalent *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht und anschließend *in situ* mit den entsprechenden Elementdichloriden umgesetzt (Schema 19).

typische Aufspaltung zu sehen) als Banden mit schwacher bis mittlerer Intensität ^[80, 81a]. Die Verbindungen des Typs $R_2ECl[o-C_2B_{10}H_{10}C(N^iPr)(NH^iPr)]$ (**8-13**) können leicht an der scharfen Bande der N-H-Streckschwingung im Bereich von $3330-3420\text{ cm}^{-1}$ ^[81c] identifiziert werden, da diese Bande bei den Verbindungen des Typs $R_2E[o-C_2B_{10}H_{10}C(N^iPr)_2]$ (**5-7, 14, 15**) im Spektrum fehlt (Abb. 21). Die Streckschwingungen der NCN-Einheiten erscheinen bei ca. $1600-1665\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ N=C}$) und $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ N-C}$) und liegen damit in guter Übereinstimmung zu Literaturdaten verwandter Verbindungen ^[81c, 92]. Neben zahlreichen weiteren C-H-Schwingungen der Phenylringe in den Verbindungen **7, 12** und **13** liegen die typischen Si-C-Streckschwingungen der Verbindungen **5-7** bei kleineren Wellenzahlen um $590-650$ und 730 cm^{-1} ^[93].

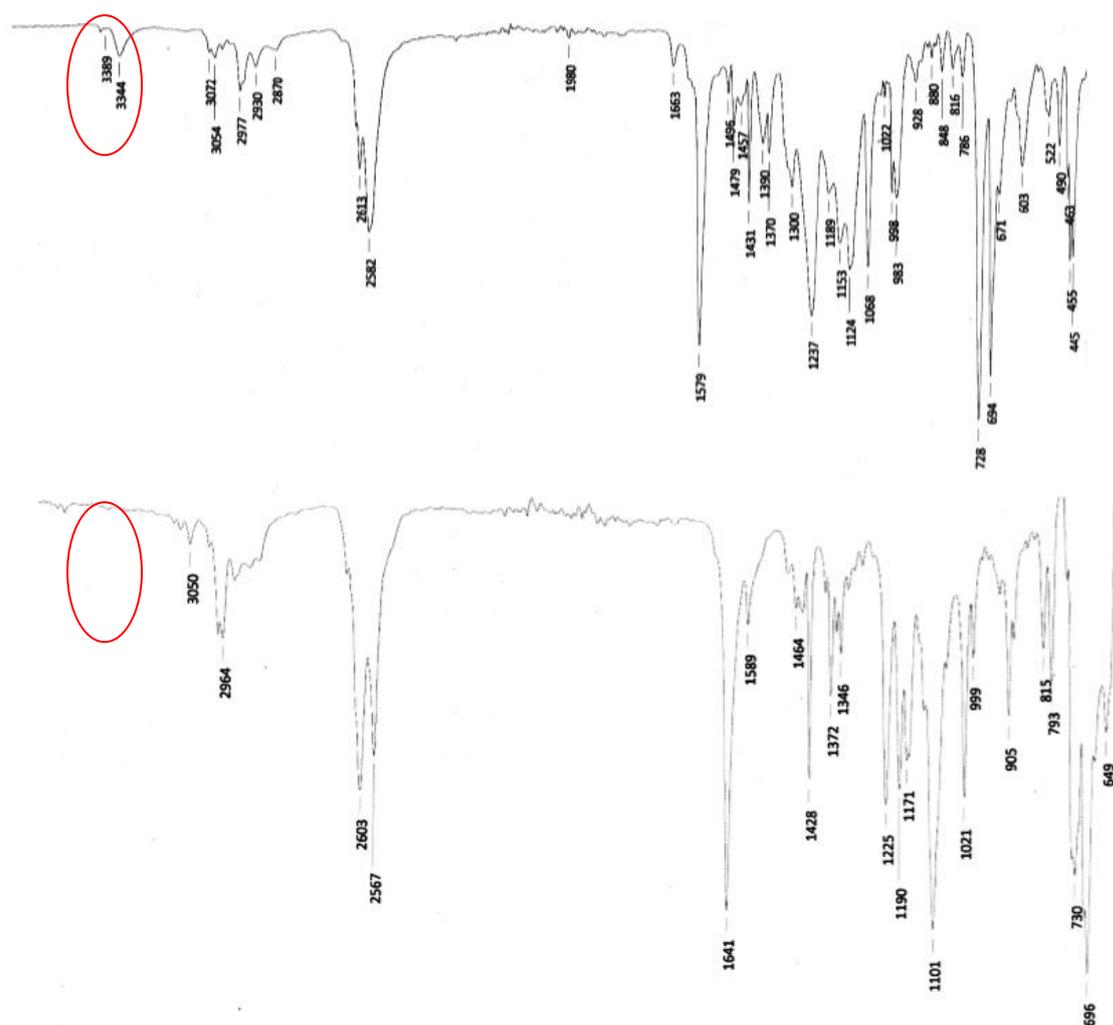


Abbildung 21. Vergleich der IR-Spektren (Intensität [%] /Wellenlänge [cm^{-1}]) von $\text{Ph}_2\text{SnCl}[o-C_2B_{10}H_{10}C(N^iPr)(NH^iPr)]$ (**12**) (oben) und $\text{Ph}_2\text{Si}[o-C_2B_{10}H_{10}C(N^iPr)_2]$ (**7**) (unten).

Ergebnisse und Diskussion

Die massenspektrometrischen Messungen weisen mit Ausnahme von $\text{Cl}_2\text{GeCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**8**) und $\text{Ph}_2\text{SnCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**12**) den Molekülionenpeak mit schwacher bis mittelstarker Intensität auf. Weiterhin sind in den Spektren zahlreiche Fragmente, u.a. unter Abspaltung von Gruppierungen der Amidinateinheiten, zu finden.

Mit Ausnahme von **8** wurden alle NMR-Spektren in deuteriertem THF gemessen. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen die charakteristische Signalaufspaltung für die chemisch unterschiedlichen Isopropylsubstituenten der Amidinateinheit in Form zweier Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 0.80-1.40 ppm für die CH_3 -Gruppe und in Form zweier Septetts im Bereich von 3.70-4.60 ppm für die CH-Gruppe. Die $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstanten liegen bei 5.90-6.80 Hz, was den für aliphatische Gruppen typischen Werten entspricht ^[80b]. Die Protonen der BH-Einheiten des Carborankäfigs rufen ein breites Signal zwischen 1.50 und 3.40 ppm hervor. Signifikant für die Identifizierung der Verbindungen $\text{R}_2\text{ECl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ **9-13** (E = Sn, Pb) ist das breite Dublett bei chemischen Verschiebungen von 5.20-5.80 ppm, welches mit Hilfe des HSQC-Spektrums eindeutig der NH-Gruppe zugeordnet werden konnte. In den ^{13}C -NMR-Spektren liegen die chemischen Verschiebungen der Amidinateinheit bei 24 ± 3 ppm (zwei Signale, CH^iPr), 48 ± 2 ppm (zwei Signale, CH_3^iPr) und 146 ± 9 ppm (NCN). Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Carborankäfige sind im Bereich von 64-78 ppm für das amidinatgebundene Kohlenstoffatom C-(NCN) und im Bereich von 68-82 ppm für das Kohlenstoffatom C-E zu finden, wobei letzteres häufig sehr schwach erschien und im Fall von **5-7** (E = Si) und **9** nicht zu beobachten war. Weiterhin konnten für die einzelnen Kerne ^{29}Si , ^{119}Sn und ^{207}Pb elementspezifische NMR-Spektren aufgenommen werden. Die chemischen Verschiebungen der Zentralatome liegen im erwarteten Bereich für Silane ^[94] (**5-7**: δ_{Si} -17.0 bis +8.4 ppm), Stannane ^[95, 96] (**9-12**: δ_{Sn} -311 bis -105 ppm) und Plumbane ^[96] (**13**: δ_{Pb} -55 ppm).

Der molekulare Aufbau der Verbindungen **6-10** und **13-15** konnte eindeutig durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der in allen Fällen farblosen Kristalle bestimmt werden. Alle Verbindungen liegen als monomere Moleküle im Kristall vor. Bei den Silicium-, Germanium- und Zinnverbindungen befindet sich jeweils ein Molekül in der asymmetrischen Einheit, wohingegen bei der Bleiverbindung **13** drei symmetrieunabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Der Amidinatligand $[\text{HL}]^-$ agiert in den Verbindungen **8-13** als $\kappa\text{C},\kappa\text{N}$ -Chelatligand über ein Kohlenstoffatom des Carborankäfigs und ein

Stickstoffatom der Amidinateinheit. Die C-E-N-Bindungswinkel liegen zwischen $72.3(5)^\circ$ und $83.7(6)^\circ$. Durch die drei gebundenen Substituenten $R = \text{Cl}, \text{Me}, {}^i\text{Bu}, \text{Ph}$ wird die trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre um das Zentralatom vervollständigt (Abb. 22).

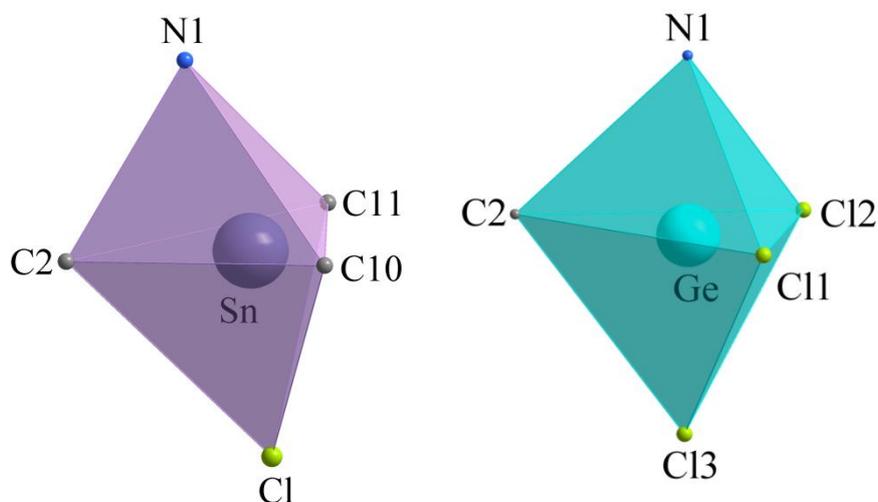


Abbildung 22. Darstellung der Koordinationssphären von E in den Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{ECI}[\text{HL}]$ am Beispiel von $\text{Me}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (**10**) (links) und $\text{Cl}_2\text{GeCl}[\text{HL}]$ (**8**) (rechts).

Die axiale Position N1-E-Cl wird durch die Tatsache bestätigt, dass bei den chlorreichen Verbindungen $\text{Cl}_2\text{GeCl}[\text{HL}]$ (**8**) und $\text{Cl}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (**9**) die zwei weiteren E-Cl-Bindungen bedeutend kürzer sind als die an der Achsenbildung beteiligte E-Cl-Bindung (Tab. 5).

Tabelle 5. Vergleich der E-Cl-Bindungslängen der Verbindungen $\text{Cl}_2\text{GeCl}[\text{HL}]$ (**8**) und $\text{Cl}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (**9**).

	$\text{Cl}_2\text{GeCl}[\text{HL}]$ (8)	$\text{Cl}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (9)
E-Cl1 [\AA]	2.152(5)	2.308(1)
E-Cl2 [\AA]	2.142(5)	2.306(1)
E-Cl3 [\AA]	2.264(5)	2.382(9)

Die freie NH^iPr -Gruppe weist in den Verbindungen **8**, **9** und $\text{Ph}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ **12** eine *syn*-Konfiguration und in **10** und $\text{Ph}_2\text{PbCl}[\text{HL}]$ **13** eine *anti*-Konfiguration bezogen auf die Carboranylgruppe auf. Die dadurch näher zueinander stehenden Isopropylgruppen bewirken eine Vergrößerung des N-C-N-Bindungswinkels von durchschnittlich 124° auf im Schnitt 133 - 136° , was in der in Abbildung 23 gezeigten Molekülstruktur von **13** verdeutlicht wird.

Dies wird zudem durch die in den bereits bekannten Verbindungen $\text{Li}[\text{HL}^-](\text{THF})_2$ ^[33], H_2L ^[21] und H_2L^- ^[33] ebenfalls auftretende *anti*-Konfiguration bestätigt.

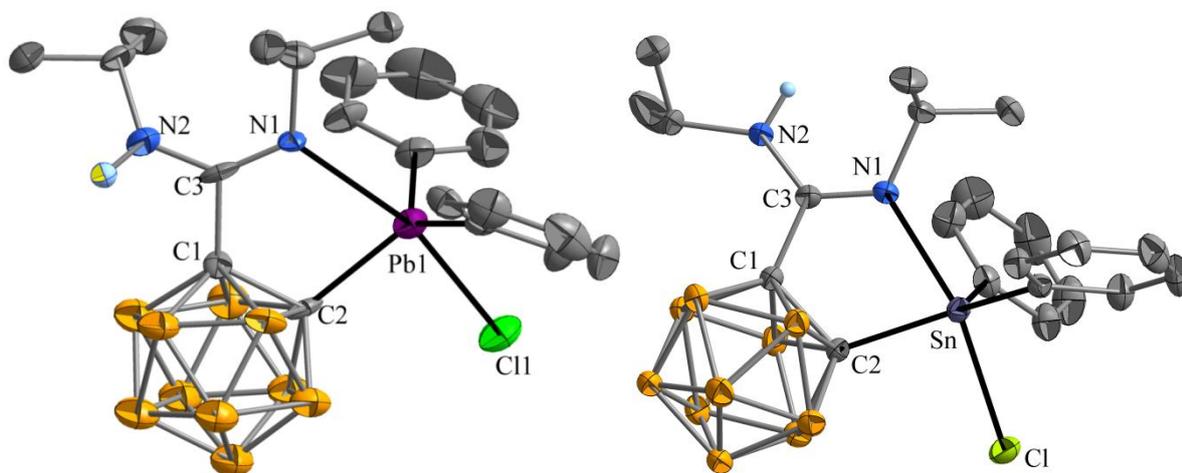


Abbildung 23. Molekülstrukturen von $\text{Ph}_2\text{SnCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^t\text{Pr})]$ (**12**) (rechts) und $\text{Ph}_2\text{PbCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^t\text{Pr})]$ (**13**) (links) im Kristall (eines von drei Molekülen in der asymmetrischen Einheit). Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die C- und B-gebundenen H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die E-C(Carboran)-Bindungslängen der Verbindungen **8-13** sind mit denen von anderen Organylen der Gruppe 14 ^[97-103] vergleichbar. Im Gegensatz dazu sind die E-N-Bindungslängen wesentlich länger als die für klassische kovalente E-N-Bindungen bekannten Werte ^[99, 103, 104]. Innerhalb der Amidinateinheit ist erkennbar, dass die C3-N1-Bindungslänge mit 1.260(2)-1.311(2) Å deutlich kürzer ist als die C3-N2-Bindungslänge mit 1.320(2)-1.366(2) Å, was darauf schließen lässt, dass es sich bei der Bindung C3-N1 um eine Doppelbindung handelt und die von N1 zum Element E ausgehende Bindung N-E einen koordinativen Charakter besitzt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass die E-N-Bindungslänge durch die am Zentralatom gebundenen Substituenten maßgeblich beeinflusst wird. Die Sn-N-Bindungslängen variieren von $\text{Cl}_2\text{SnCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^t\text{Pr})]$ (**9**) mit 2.204(3) Å zu 2.436(3) Å in $\text{Me}_2\text{SnCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^t\text{Pr})]$ (**10**).

Die Verbindungen **6**, **7**, **14** und **15** des Typs $\text{R}_2\text{E}[\text{L}]$ ähneln strukturell den zuvor beschriebenen Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{ECl}[\text{HL}]$. Auch hier agiert der Ligand $[\text{L}]^{2-}$ als $\kappa\text{C}, \kappa\text{N}$ -Chelatligand über ein Kohlenstoffatom des Carborankäfigs und ein Stickstoffatom der Amidinateinheit. In allen Fällen kommen die Verbindungen als *syn*-Rotamere vor.

Durch die zwei weiteren Substituenten am Silicium- oder Germaniumatom liegt im Fall von **6**, **7** und **14** jedoch eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre (Abb. 24) um das Zentralatom vor. Die Bindungslängen innerhalb der Amidinateinheiten entsprechen mit Werten um 1.400 Å für C3-N1 und 1.260 Å für C3-N2 einer Einfach- und einer Doppelbindung.

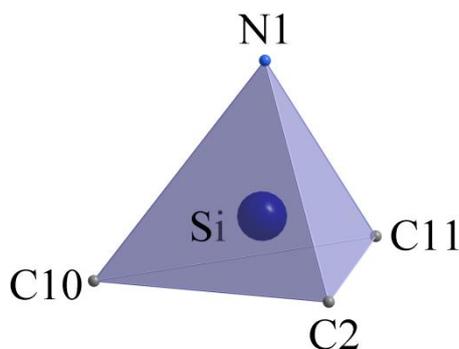


Abbildung 24. Koordinationssphäre des Siliciumatoms in $\text{Me}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**6**).

In beiden Siliciumverbindungen **6** und **7** liegen die Si-C- und Si-N-Bindungslängen im typischen Bereich für kovalente Bindungen ^[97, 100, 102, 105, 106]. Die weiteren strukturelevanten Parameter ähneln denen der Verbindung $\text{Ph}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{NCy})_2]$ ^[33]. Eine Verfeinerung der kristallographischen Daten von Verbindung $\text{Cl}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**5**) war nicht möglich, jedoch konnte die Verbindung durch die weiteren instrumentell-analytischen Untersuchungen umfassend charakterisiert werden.

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der *ortho*-Carboranylamidinat-Verbindungen **6-15**.

	C3-N1 [Å]	C3-N2 [Å]	E-N [Å]	E-C [Å]	N-C-N [°]	C-E-N [°]
$\text{Me}_2\text{Si}[\text{L}]$ (6)	1.407(2)	1.257(3)	1.738(2)	1.881(2)	120.5(2)	92.5(8)
$\text{Ph}_2\text{Si}[\text{L}]$ (7)	1.408(2)	1.261(2)	1.743(1)	1.888(1)	120.4(1)	92.1(6)
$\text{Cl}_2\text{GeCl}[\text{HL}]$ (8)	1.300(2)	1.324(2)	2.048(2)	1.956(2)	124.3(2)	83.7(6)
$\text{Cl}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (9)	1.288(4)	1.339(4)	2.204(3)	2.132(3)	123.7(3)	79.3(1)
$\text{Me}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (10)	1.293(5)	1.353(4)	2.436(3)	2.174(4)	132.9(3)	75.2(1)
$\text{Ph}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (12)	1.304(3)	1.335(3)	2.350(2)	2.170(2)	123.8(2)	76.0(7)
$\text{Ph}_2\text{PbCl}[\text{HL}]$ (13)	1.26(2)- 1.31(2)	1.32(2)- 1.37(2)	2.52(1)- 2.59(1)	2.24(1)- 2.26(1)	134(1)- 136(1)	72.3(5)- 73.6(4)
$\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{L}]$ (14)	1.414(4)	1.259(5)	1.800(3)	1.923(4)	119.1(4)	93.9(1)
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{L}](\text{THF})$ (15)	1.378(3)	1.260(3)	2.050(2)	2.130(2)	120.1(2)	84.9(8)

Ergebnisse und Diskussion

In der Germaniumverbindung **14** (Abb. 25) ist eine Verkürzung der Bindungen Ge-Cl, Ge-C und Ge-N im Vergleich zum hydrochlorierten Produkt $\text{Cl}_2\text{GeCl}[\text{HL}]$ (**8**) zu verzeichnen, was angesichts der geringeren Koordinationszahl zu erwarten war. Insbesondere die Ge-N1-Bindungslänge mit 1.800(3) Å ist deutlich kürzer als die in **8** mit Ge-N1 2.048(2) Å. Dadurch wird der kovalente Bindungscharakter zwischen dem Stickstoffatom N1 der Amidinateinheit und dem Germaniumatom unterstrichen^[99, 103].

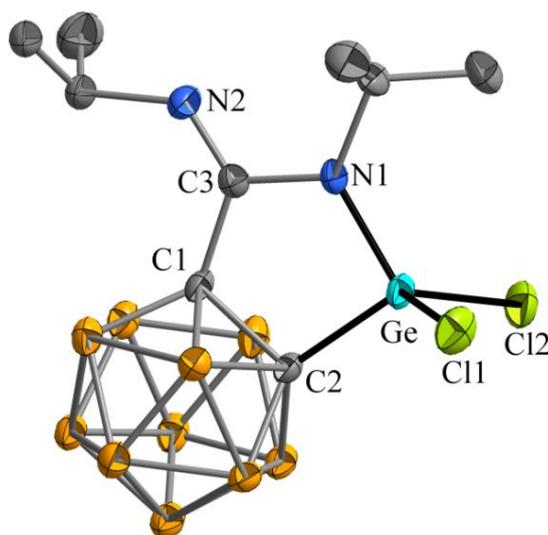


Abbildung 25. Molekülstruktur von $\text{GeCl}_2[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**14**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die C- und B-gebundenen H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Zinnverbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{L}](\text{THF})$ (**15**) ähnelt strukturell eher den Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (**8-13**) als den Verbindungen **6**, **7** und **14** des Typs $\text{R}_2\text{E}[\text{L}]$ mit $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$. Das fünffach koordinierte Zinnatom besitzt eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre, deren axiale Position durch den Amidinatstickstoff N1 und das koordinierte THF-Molekül definiert wird. Die Sn-N-Bindungslänge (2.050(2) Å) ist im Vergleich zu der in $\text{Cl}_2\text{SnCl}[\text{HL}]$ (**9**) (2.204(3) Å) deutlich verkürzt, sodass die Sn-N-Wechselwirkung als starke kovalente Bindung beschrieben werden kann^[103, 104].

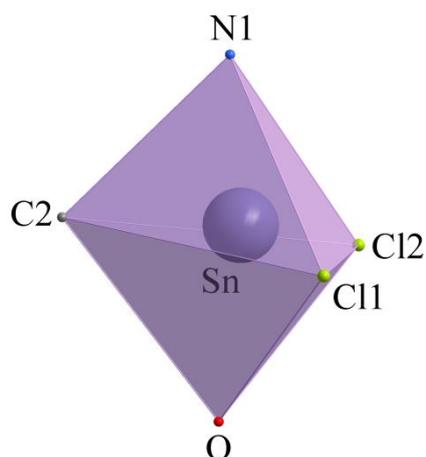


Abbildung 26. Koordinationssphäre des Zinnatoms in $\text{Cl}_2\text{Sn}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2](\text{THF})$ (**15**).

3.3 Metallkomplexe mit *N,N'*-Dialkyl-*meta*- und -*para*-carboranylamidinat-Liganden

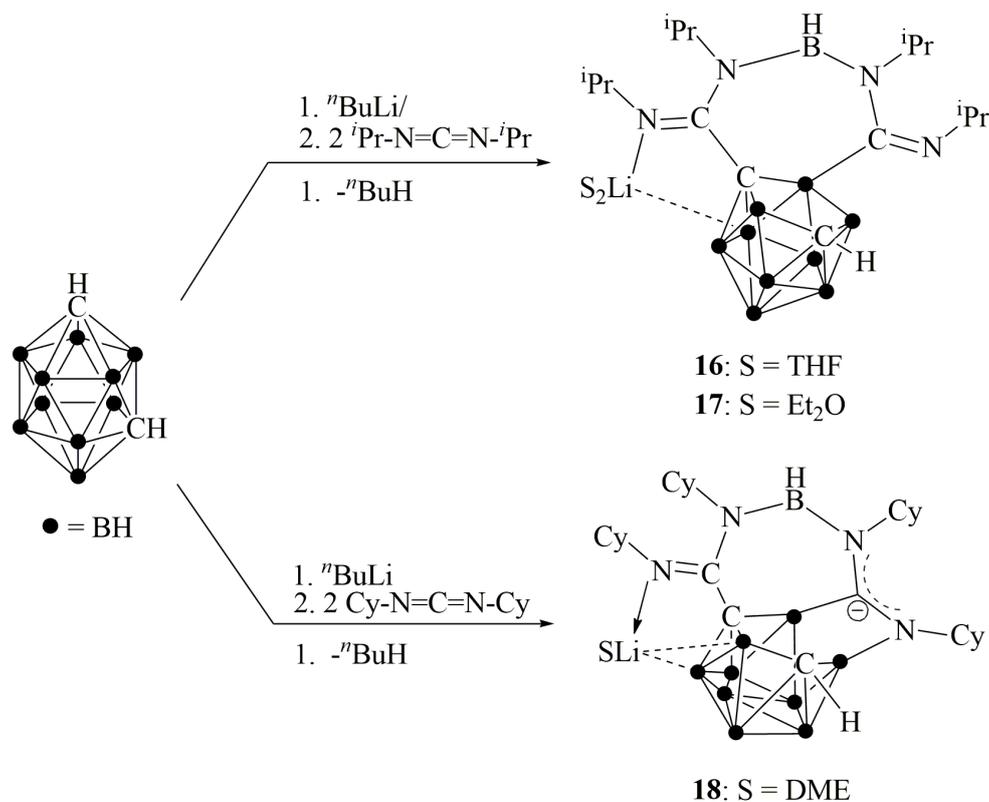
Die Komplexbildung der *ortho*-Carboranylamidinate wurde in den letzten Jahren bereits intensiv untersucht. Da zum Reaktionsverhalten der weiteren Isomere, dem *meta*- bzw. *para*-Carboran, in Reaktion mit *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden wenig bekannt ist, wurde die Synthese in Analogie zum *ortho*-Carboran durchgeführt und das Reaktionsverhalten untersucht.

3.3.1 Diazadiborepin-Derivate des 1,7-Dicarba-*closo*-dodecaborans

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das *meta*-Carboran in literaturbekannter Weise ^[21] durch Umsetzung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in THF zunächst einfach lithiiert und anschließend *in situ* im Molverhältnis 1:1 mit *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden, $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R}=\textit{iPr}$, Cy), zur Reaktion gebracht. Durch Umkristallisationen der Reaktionsprodukte aus THF, DME oder Diethylether konnten farblose, für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in 30-40% Ausbeute isoliert werden.

Bei der spektroskopischen Charakterisierung zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen eine große Menge des unumgestetzten *meta*-Carborans im Produktgemisch vorlag.

Durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen stellte sich heraus, dass das *in situ* präparierte Monolithio-*m*-Carboran mit zwei Äquivalenten der *N,N'*-Dialkylcarbodiimide unter Bildung der in Schema 20 gezeigten Verbindungen **16**, **17** und **18** reagiert. Im Gegensatz zur einfachen Addition des *m*-Carboran-Anions an das zentrale Kohlenstoffatom des *N,N'*-Dialkylcarbodiimids kommt es zur Deborierung des Carborankäfigs unter Abspaltung einer BH-Einheit. Der folgende Schritt ist völlig neuartig in der Chemie der icosaedrischen Carborane. Anstatt der Eliminierung der BH-Einheit in Form eines Monoboran-Nebenprodukts ^[107-109] verbleibt die BH-Einheit unter Ausbildung eines siebengliedrigen Diazadiborepinrings durch Kupplung von zwei *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden zum entstandenen *nido*-Carborankäfig im Molekül. Das Resultat ist die Bildung eines ungewöhnlichen, mit dem *nido*-Carboran anellierten Diazadiborepinsystems, das in Form seines mit THF (**16**) oder Diethylether (**17**) solvatisierten Lithiumsalzes nach Umkristallisieren aus dem jeweiligen Lösungsmittel isoliert werden konnte.



Schema 20. Synthese der neuartigen Diazadiborepinsysteme $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{THF})_2$ (**16**), $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{Et}_2\text{O})_2$ (**17**) und $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{NCy})_2\text{BH}(\text{NCy})_2\text{C})](\text{DME})$ (**18**).

Abbildung 27 zeigt die Molekülstruktur des THF-Addukts **16**, welche sich nur durch das am Lithiumatom koordinierte Lösungsmittelmolekül von **17** unterscheidet. Der siebengliedrige Diazadiborepinring C1-C3-N2-B11-N3-C10-B6 wird durch eine B-C-Bindung des Carborankäfigs gebildet. Die exocyclischen C=N-Bindungen C3-N1 (1.289(2) Å) und C10-N4 (1.277(2) Å) weisen verglichen mit Li[*o*-C₂B₁₀H₁₀C(NHCy)(NCy)- κ^2 C,M](THF)₂ [33] einen Doppelbindungscharakter auf, wohingegen die C-N-Bindungen innerhalb des siebengliedrigen Rings mit Bindungslängen von 1.411(2) Å (C3-N2) und 1.427(2) Å (C10-N3) den Charakter einer Einfachbindung [33] besitzen.

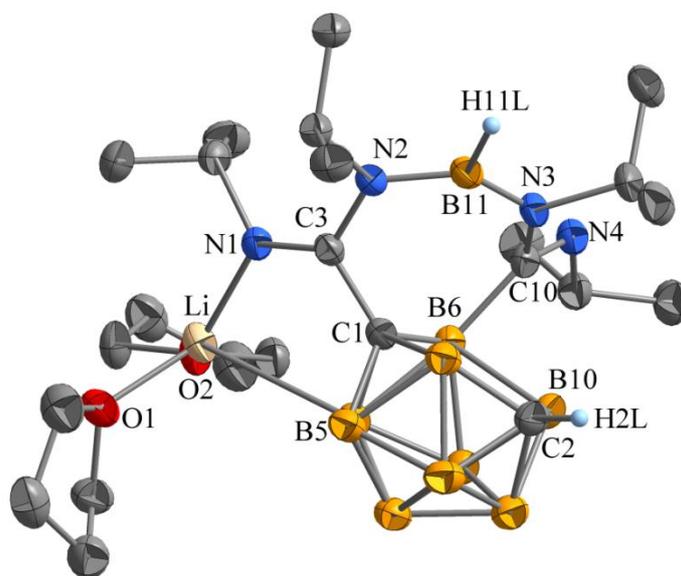


Abbildung 27. Molekülstruktur von Li[*m*-C₂H₁₀B₉(C(N^{*i*}Pr)₂BH(N^{*i*}Pr)₂C)](THF)₂ (**16**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die C- und B-gebundenen H-Atome mit Ausnahme von H2L und H11L wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Lithiumatom bildet mit dem Boratom B5 des Carborankäfigs (B5-Li = 2.710(3) Å) und dem Stickstoffatom N1 (N1-Li = 1.999(3) Å) einen fünfgliedrigen Chelatring C₂BNLi. Die verzerrt-tetraedrische Koordinationsumgebung des Lithiumatoms wird durch die zwei koordinierten THF-Atome vervollständigt (Abb. 28).

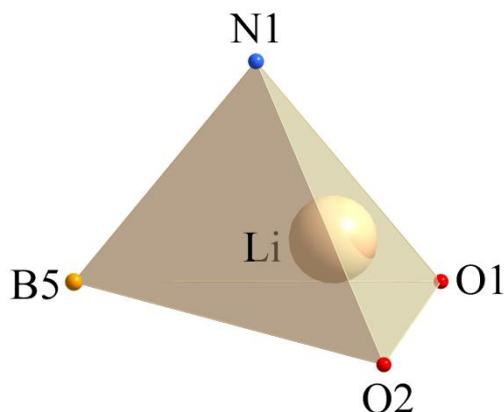


Abbildung 28. Koordinationspolyeder des Lithiumatoms in $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{THF})_2$ (**16**).

Der polare Charakter der Verbindungen **16** und **17** spiegelt sich in den Massenspektren wieder, da in beiden Fällen kein Molekülionenpeak detektiert wurde. Die Massenspektren zeigen Fragmente, die unter Abspaltung einzelner Isopropyl- oder Methylgruppen entstanden sind. Der Basispeak der Verbindung **16** mit $m/z = 387$ entspricht dem Fragment $[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9)(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2 + 2\text{H}]^+$. Das Fragment $[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9)(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2 - 4\text{CH}_3 + \text{H}]^+$ mit $m/z = 326$ stellt den Basispeak der Verbindung **17** dar.

Eine erneute Synthese von **16** und **17** unter Anpassung des stöchiometrischen Verhältnisses auf 1:2 (Monolithio-*m*-Carboran zu *N,N'*-Dialkylcarbodiimid) resultierte in einer Ausbeuteerhöhung auf 51% (**16**) bzw. 67% (**17**).

Analog zu **16** und **17** verläuft die Reaktion unter Verwendung des *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimids. In diesem Fall konnten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Umkristallisation aus DME gewonnen werden. Die Molekülstruktur von $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{NCy})_2\text{BH}(\text{NCy})_2\text{C})](\text{DME})$ (**18**) (Abb. 29) verdeutlicht, dass es erneut zu einer Deborierung und Bildung des siebengliedrigen Diazadiborepinrings durch Kupplung zweier Carbodiimideinheiten an den Carborankäfig kommt. Allerdings unterscheidet sich die Molekülstruktur von **18** in zwei Punkten strukturell von $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{THF})_2$ (**16**) und $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{Et}_2\text{O})_2$ (**17**).

Ein signifikanter Unterschied ist die Bindung zwischen dem Amidinatstickstoff N4 und dem Boratom B10 des Carborankäfigs im Gegensatz zu den in **16** und **17** vorkommenden exocyclischen C=N-Doppelbindungen. Die Ausbildung des *nido*-Carborankäfigs, welcher durch die Atome N4-B10-C2-B6-C1-B3-C4 definiert wird, bewirkt eine Delokalisierung der

Elektronen über die Amidinateinheit N3-C4-N4. Diese lässt sich durch die angeglichenen Bindungslängen C4-N3 (1.340(2) Å) und C4-N4 (1.318(2) Å) (vgl. Lit.[110]) belegen. Zum anderen wechselwirkt das Lithiumatom in **18** mit zwei Boratomen des Carborankäfigs (Li-B5 = 2.663(3) Å, Li-B6 = 2.637(3) Å) und dem Amidinatstickstoff N1 (Li-N1 = 2.011(2) Å). Durch die Koordination des DME-Moleküls ergibt sich eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre. Es ist fraglich, ob diese strukturellen Unterschiede durch die unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Isopropyl- bzw. Cyclohexylreste hervorgerufen werden. Um diesen Aspekt zu klären, wurde ein weiterer Syntheseversuch ausgehend vom unsymmetrisch substituierten 1-*tert*-Butyl-3-ethylcarbodiimid durchgeführt, welcher jedoch zum aktuellen Zeitpunkt zu keinem Ergebnis in Form von Einkristallen führte.

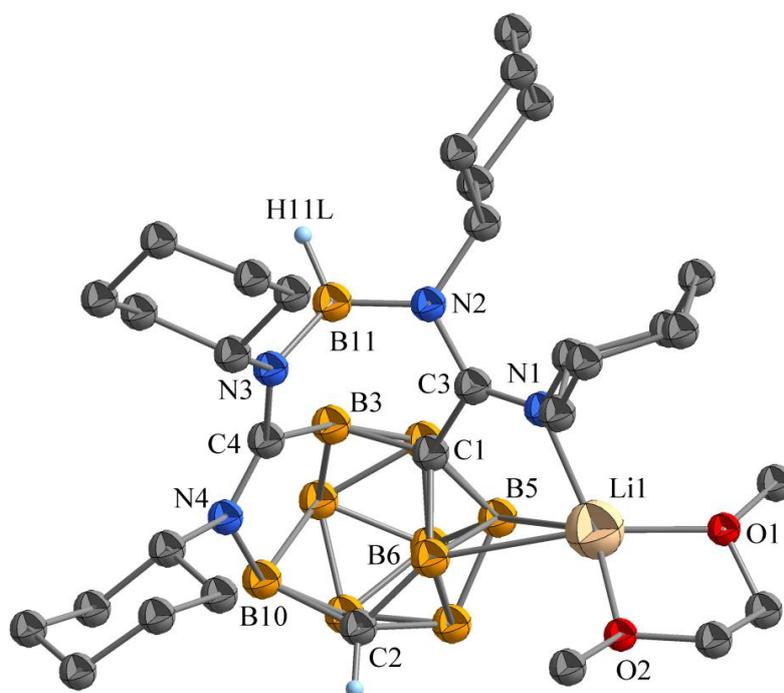


Abbildung 29. Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit von $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{NCy})_2\text{BH}(\text{NCy})_2\text{C})](\text{DME})$ (**18**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die C- und B-gebundenen H-Atome mit Ausnahme des H-Atoms an C2 und H11L wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

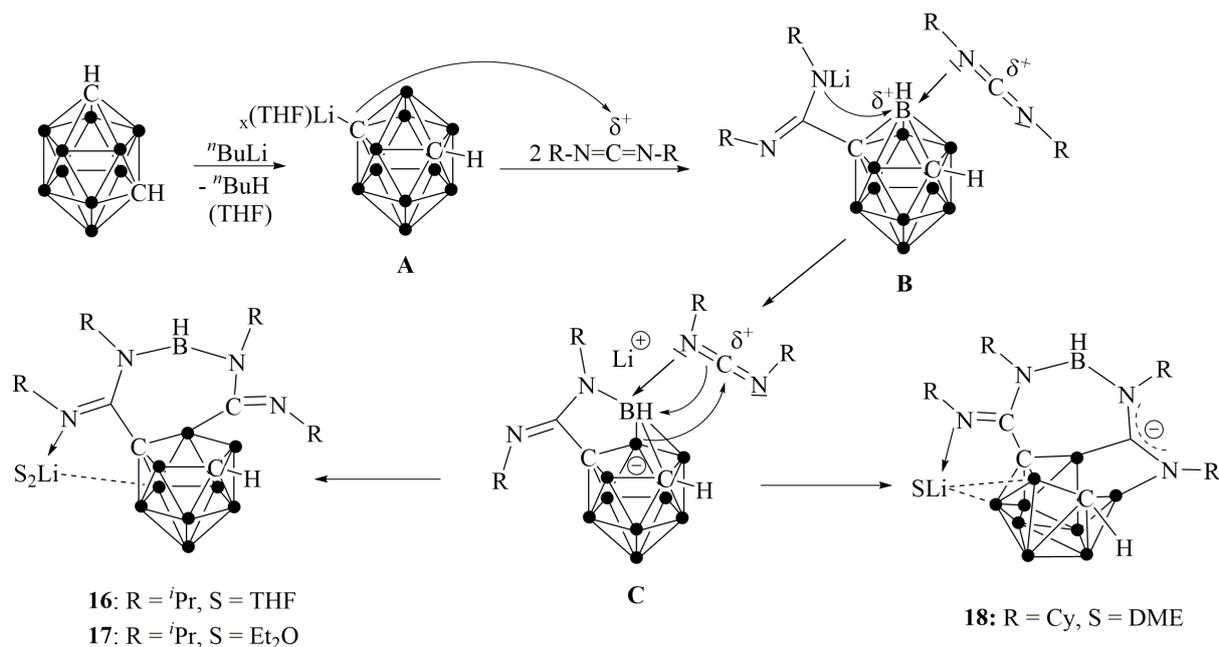
Die IR-Spektren der Verbindungen **16**, **17**, und **18** zeigen die symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen im Bereich von 2879-2975 cm^{-1} sowie die dazugehörigen Deformationsschwingungen um 1460 cm^{-1} ($\delta_{\text{as,s}} \text{CH}_3/\text{CH}_2$) und 1369-1391 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$)^[80,81a]. Die Banden bei 2545 cm^{-1} (**16**), 2558 cm^{-1} (**17**) und 2534 cm^{-1} (**18**)

konnten zweifelsfrei der B-H-Streckschwingung ^[40] zugeordnet werden. Die C=N-Streckschwingungen um 1636 cm⁻¹ und 1595 cm⁻¹ belegen die lokalisierten NC=N-Einheiten in allen drei Verbindungen ^[111].

Von allen Diazadiborepinverbindungen konnten auswertbare NMR-Spektren erhalten werden. Die Signale für die Kohlenstoffatome der NCN-Einheiten erscheinen bei 170.4 ppm (**17**) bzw. 170.7 ppm (**16**, **18**) und liegen damit weiter tieffeldverschoben als in bekannten lithiierten *ortho*-Carboranylamidinatspezies ^[33]. Das Signal für die Protonen der Boratome des Carborankäfigs erstreckt sich über einen breiten Bereich von fast 3 ppm. Die BH-Einheit des siebengliedrigen Rings ruft in allen Spektren ein breites Singulett um 4.50 ppm hervor. Im Fall von **18** ist das Signal leicht hochfeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von 4.03 ppm zu finden. Die unsubstituierte CH-Einheit im *nido*-Carborankäfig lässt sich anhand des HSQC-Spektrums eindeutig den Singulett im Bereich von 1.88-1.91 ppm zuordnen. Durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Alkylsubstituenten der Amidinateinheiten war eine Aufspaltung der Protonensignale zu erwarten. Für die CH-Protonen der Isopropylsubstituenten der Verbindungen **16** und **17** konnte diese Erwartung bestätigt werden, da den CH-Protonen jeweils vier Septetts mit ³J(H,H)-Kopplungskonstanten von 6.00 Hz bzw. 6.80 Hz zugeordnet werden konnten ^[80].

Im Gegensatz zu **16** und **17** konnte im Massenspektrum von **18** der Molekülionenpeak bei *m/z* = 653 gefunden werden. Weiterhin sind Fragmente zu finden, welche durch die Abspaltung von Alkylgruppierungen der Cyclohexylsubstituenten hervorgerufen werden. Der Basispeak bei *m/z* = 208 entspricht dem Amidinatliganden [Cy-N-C=N-Cy +2H]⁺.

Anhand der gesammelten Ergebnisse und dem bereits bekannten Wissen über die *o*-Carboranylamidinate ^[21] und verschiedener Deborierungsreaktionen ^[25b] wird der in Schema 21 dargestellte Reaktionsmechanismus für die Bildung der neuartigen polycyclischen Diazadiborepine vorgeschlagen. Im ersten Schritt erfolgt die Lithiierung des *m*-Carborans mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium unter Ausbildung des Intermediats **A**. Dieses addiert anschließend an das *N,N'*-Dialkylcarbodiimid und bildet Intermediat **B**. Im nächsten Schritt könnte die Bildung der B-N-Bindung ausschlaggebend für die B-H-Aktivierung im Hydridoborat-Zwischenprodukt **C** und damit die Deborierung sein. Die Ausbildung der Diazadiborepine **16-18** wird im gleichen Zuge durch das zweite Äquivalent des *N,N'*-Dialkylcarbodiimids bewirkt.



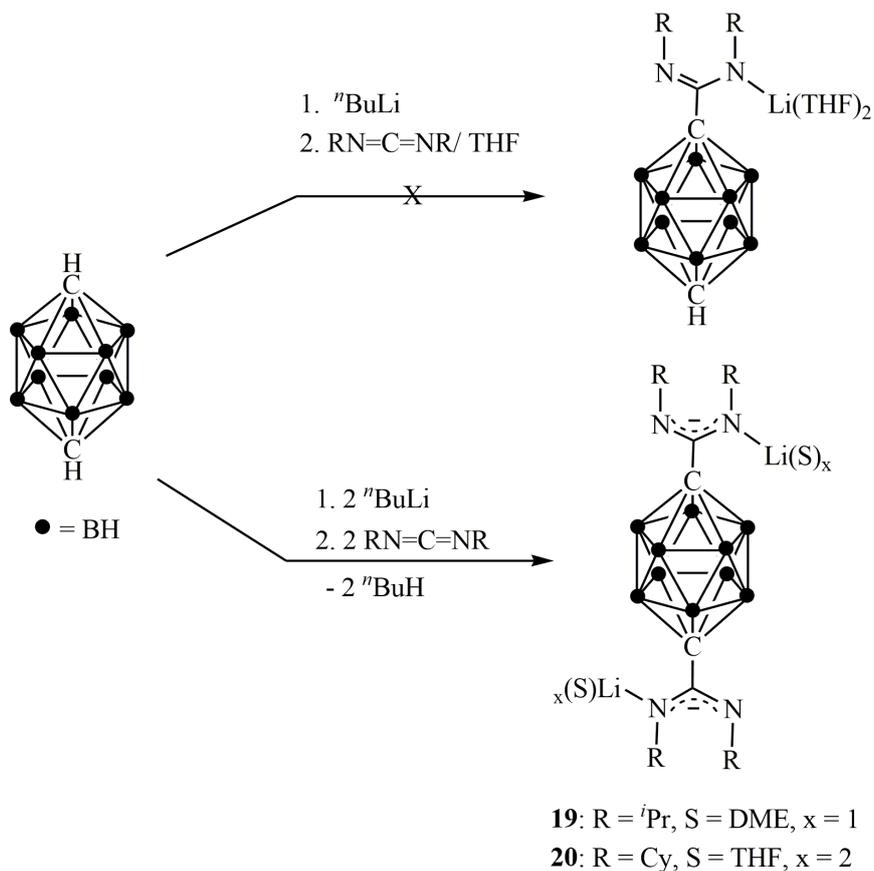
Schema 21. Reaktionsmechanismus zur Bildung der Diazadiborepinsysteme Li[*m*-C₂H₁₀B₉-(C(N^{*i*}Pr)₂BH(N^{*i*}Pr)₂C)](THF)₂ (**16**), Li[*m*-C₂H₁₀B₉-(C(N^{*i*}Pr)₂BH(N^{*i*}Pr)₂C)](Et₂O)₂ (**17**) und Li[*m*-C₂H₁₀B₉-(C(NCy)₂BH(NCy)₂C)](DME) (**18**).

3.3.2 Bis(carboranylamidinate) des 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaborans

Neben den Versuchen mit dem 1,7-Dicarba-*closo*-dodecaboran wurden weitere Syntheseveruche ausgehend vom 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran durchgeführt. Wie in der Literatur beschrieben, wurde dafür das *para*-Carboran zunächst in THF gelöst und anschließend mit *n*-Butyllithium im Molverhältnis 1:1 lithiiert. Das nach diesem Syntheseschritt angenommene mono-lithiierte *para*-Carboranintermediat wurde dann *in situ* im Molverhältnis 1:1 mit *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden umgesetzt (Schema 22).

Im Falle der Verbindung **20** konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristallprismen aus einer THF-Lösung bei Raumtemperatur gewonnen werden. Es stellte sich heraus, dass nicht, wie angenommen, die Verbindung Li[*p*-C₂H₁₁B₁₀(C(NCy)₂)](THF)₂ entstanden war, sondern bevorzugt das zweifach substituierte Reaktionsprodukt *p*-C₂H₁₀B₁₀[C(NCy)₂Li(THF)₂]₂ (**20**) (Abb. 30).

Ergebnisse und Diskussion



Schema 22. Darstellung der Bis(carboranylamidinate) $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Li}(\text{DME})]_2$ (**19**) und $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ (**20**).

Das wiederum erklärte die zunächst geringen Ausbeuten von annähernd 20% sowie das Vorliegen von Signalen des Edukts in den NMR-Spektren.

Durch Anpassung des stöchiometrischen Verhältnisses konnten die Ausbeuten von **19** und **20** auf 51% bzw. 46% gesteigert werden. Beide Verbindungen sind gut in THF, DME und Diethylether löslich. Die Zersetzungspunkte liegen bei 215 °C (**19**) und 238 °C (**20**).

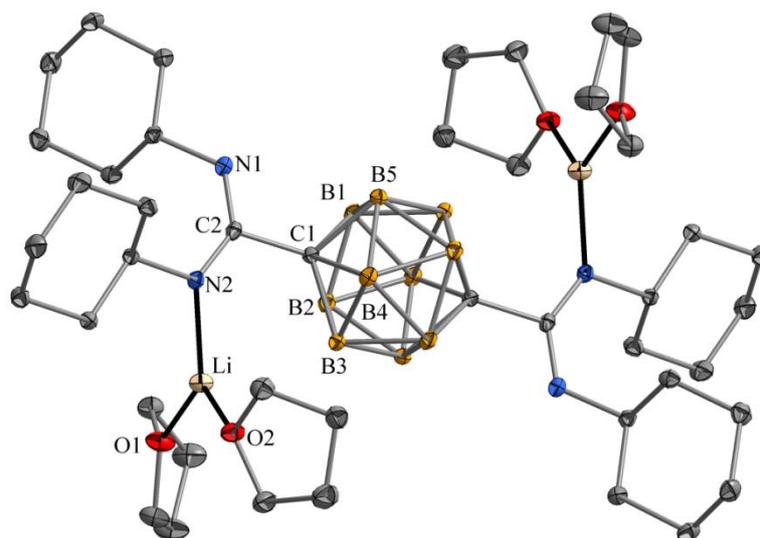


Abbildung 30. Molekülstruktur von $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ (**20**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die C- und B-gebundenen H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **20** beweist das Vorliegen des zweifach substituierten *para*-Carborans. Die trigonal-planare Koordinationssphäre des Lithiumatoms wird durch die Koordination zum Amidinatstickstoff N2 und zwei koordinierte Solvensmoleküle hervorgerufen. Die Bindungslängen innerhalb der Amidinateinheiten mit N1-C2 1.305(2) Å und N2-C2 1.340(2) Å zeigen, dass die Ladung über die NCN-Einheit delokalisiert ist. Ein Vergleich zu $\text{Li}[\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_2)_2](\text{THF})_2$ ^[112] bestätigt dies. Somit wird belegt, dass es sich bei der Bindung Li-N2 mit 1.953(3) Å um eine koordinative Bindung handelt ^[112]. Das Molekül weist zudem eine Zentrosymmetrie auf.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **19** und **20** konnten die chemischen Verschiebungen der Alkylsubstituenten mit Hilfe der zweidimensionalen Spektren eindeutig zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der in $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Li}(\text{DME})]_2$ (**19**) gebundenen Isopropylsubstituenten erscheinen als Septett bei 3.53 ppm und als Dublett bei 0.78 ppm mit einer $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstante von 6.40 Hz. Damit liegen sie leicht hochfeldverschoben im Vergleich zu $\text{Li}[o\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})](\text{DME})$ ^[21]. Die chemischen Verschiebungen der Cyclohexylsubstituenten in **20** liegen als Multipletts bei Werten von 1.12-1.34 ppm, 1.43-1.61 ppm und 1.63-1.73 ppm für die CH_2 -Gruppen sowie als breite Multipletts um 3.00-3.99 ppm für die CH-Einheiten vor.

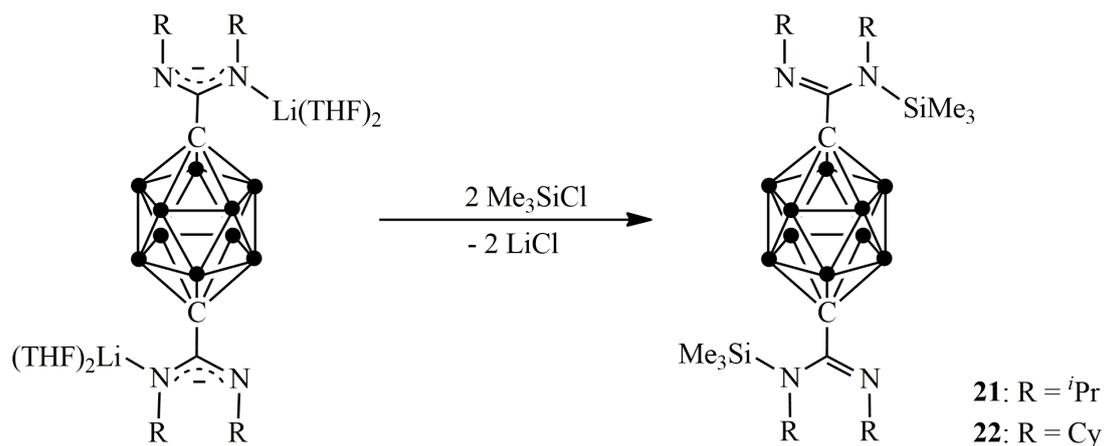
Ergebnisse und Diskussion

Die an den Boratomen gebundenen Protonen rufen jeweils ein breites Multiplett über einen Bereich von 1.5 ppm hervor. Die chemische Verschiebung der NCN-Einheit liegt mit Werten von 155.2 ppm (**19**) und 154.0 (**20**) ppm im Bereich von $\text{Li}[o\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})](\text{DME})$ ^[21]. Das quaternäre Kohlenstoffatom des Carborankäfigs konnte nur bei Verbindung **19** mit Hilfe des HSQC-Spektrums bei 93.3 ppm eindeutig zugeordnet werden. Im ¹¹B-NMR Spektrum konnte lediglich ein Signal um -14.0 ppm gefunden werden, da die chemischen Verschiebungen wahrscheinlich so dicht beieinander liegen, dass die Signale nicht aufgelöst sind. In den ⁷Li-NMR-Spektren wurde jeweils nur ein Signal um 0.10 ppm gefunden. Damit ist das ⁷Li-NMR-Signal gegenüber denen in den Komplexen **16-18** des *meta*-Carborans mit chemischen Verschiebungen von 1.1 ppm (**16, 18**) und 1.0 ppm (**17**) ins Hochfeld verschoben. Das könnte auf den elektronischen Effekt ^[113] durch die zusätzliche Koordination zu einem bzw. zwei Käfig-Boratomen innerhalb der *meta*-Carboranderivate zurückzuführen sein.

In den Massenspektren der Verbindungen **19** und **20** konnte kein Molekülionenpeak beobachtet werden, wodurch der polare Charakter unterstrichen wird. Wie erwartet, werden die Lösungsmittelmoleküle und das Lithium schnell abgespalten. Im weiteren Verlauf konnten Bruchstücke unter Abspaltung von Alkylfragmenten gefunden werden. Der Basispeak von **19** wird durch das Fragment [ⁱPrN + H] mit $m/z = 58$ gebildet. Für die Verbindung **20** entspricht der Basispeak dem Fragment $[\text{((CyN)}_2\text{C)}_2\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10} - 2\text{C}_6\text{H}_{11} + 2\text{H}]^+$ mit $m/z = 392$.

Durch starke Banden in den IR-Spektren bei 1523 cm^{-1} (**19**) und 1543 cm^{-1} (**20**), welche den NCN-Einheiten ^[92] zuzuordnen sind, werden die Molekülstrukturen nochmals bestätigt. Darüber hinaus sind die für Alkylsubstituenten typischen symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen sowie die entsprechenden Deformationsschwingungen zu finden. Die mittelstarken Banden im Bereich 2590-2620 cm^{-1} können der B-H-Streckschwingung zugeordnet werden. Die antisymmetrische C-O-C-Streckschwingung erscheint im Bereich um 1050 cm^{-1} als mittelstarke bis sehr starke Bande.

Als Folgereaktion wurden die umfassend charakterisierten Lithiumderivate **19** und **20** im Anschluss mit zwei Äquivalenten Chlortrimethylsilan, Me_3SiCl , bei Raumtemperatur in einer THF-Lösung zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte durch Extraktion mit Toluol (Schema 23).



Schema 23. Darstellung der silylierten *p*-Carborankomplexe $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{}^i\text{PrNCN}(\text{SiMe}_3)^i\text{Pr}]$ (**21**) und $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{CyNCN}(\text{SiMe}_3)\text{Cy}]_2$ (**22**).

Die Produkte sind gut in Toluol, Diethylether oder THF löslich und waren in moderaten Ausbeuten von 54% (**21**) und 43% (**22**) zugänglich. Von Verbindung **21** (Abb. 31) konnten farblose, zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristallblöcke isoliert werden.

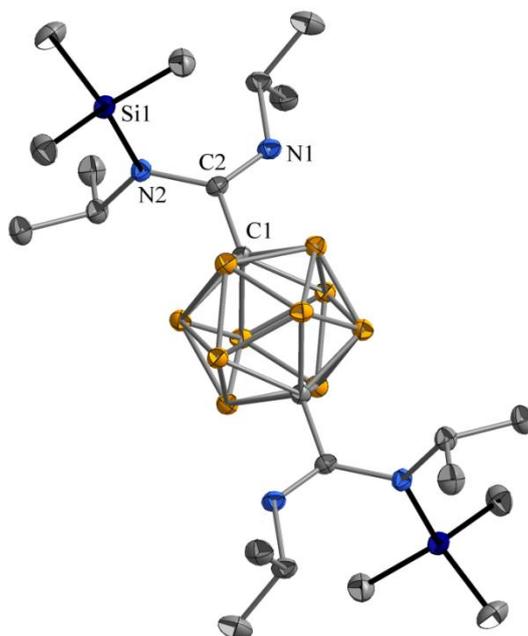


Abbildung 31. Molekülstruktur von $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{}^i\text{PrNCN}(\text{SiMe}_3)^i\text{Pr}]_2$ (**21**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ergebnisse und Diskussion

Das Produkt kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Durch die unterschiedlichen Bindungslängen der Stickstoffatome zu C2 (1.265(2) Å und 1.423(2) Å) lassen sich die Einfachbindung und die Doppelbindung der Amidinateinheit eindeutig unterscheiden. Die Si-N2-Bindung liegt mit 1.751(1) Å im Bereich der Si-N-Bindung in $[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\{\kappa\text{C},\text{N}-\text{C}(\text{iPrNSiMe}_3)(=\text{N}^i\text{Pr})\}\text{SiMe}_3]$ ^[33]. Der N1-C2-N2-Bindungswinkel ist mit 128.9(1)° geringfügig kleiner als der in $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}[\kappa\text{C},\text{N}-\text{C}(\text{iPrNSiMe}_3)(=\text{N}^i\text{Pr})\}\text{SiMe}_3]$ (129.8(2)° ^[33]), was auf die Orientierung der Isopropylgruppe zurückzuführen sein kann. Das Molekül weist wie $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{CyNCNCy}(\text{Li}(\text{THF})_2)_2]$ (**20**) eine Zentrosymmetrie auf. Auch hier wird nur ein Signal bei -13.4 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum beobachtet, da die Signale aufgrund der dicht beieinander liegenden chemischen Verschiebungen erneut nicht aufgelöst werden. Die Auswertung der ²⁹Si-NMR-Spektren ergab, dass sich die Lage der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit der am Amidinatgerüst gebundenen Substituenten und dem damit verbundenen zunehmendem sterischen Anspruch (ⁱPr < Cy) von -1.4 ppm für Verbindung $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{iPrNCN}(\text{SiMe}_3)\text{iPr}]_2$ (**21**) zu 0.2 ppm für Verbindung $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{CyNCN}(\text{SiMe}_3)\text{Cy}]_2$ (**22**) verändert und eine Tieffeldverschiebung vorliegt. Die chemischen Verschiebungen der Trimethylsilylgruppen sind im ¹H-NMR-Spektren bei 0.16 ppm und 0.15 ppm sowie in den ¹³C-NMR-Spektren bei 3.8 und 4.0 ppm zu finden. Im Vergleich zu $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}[\kappa\text{C},\text{N}-\text{C}(\text{iPrNSiMe}_3)(=\text{N}^i\text{Pr})\}\text{SiMe}_3]$ ^[33] mit δ_{H} 0.09 ppm und δ_{C} 2.8 ppm erfolgte ebenfalls eine Tieffeldverschiebung. Die Signale der Isopropylgruppen der Verbindung **21** erscheinen in Form eines Septetts bei 3.60 ppm mit einer ³J(H,H)-Kopplungskonstanten von 6.0 Hz und einem Multipllett um 3.22 ppm. Die dazugehörigen Dubletts der Methylgruppen treten bei chemischen Verschiebungen von 1.27 und 0.97 ppm mit Kopplungskonstanten von 5.6 und 6.0 Hz in Erscheinung. Die ¹H-NMR-Signale der Cyclohexylreste der Verbindung **22** liegen im erwarteten Bereich. Wie bereits bei den zuvor diskutierten Carboranverbindungen erstreckt sich der Bereich für die Protonen der Boratome als breites Multipllett von 1.70-3.15 ppm. In den ¹³C-NMR-Spektren liegen die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der NCN-Einheiten in guter Übereinstimmung zu den literaturbekannten Komplexen in ^[33] bei 152.4 und 152.0 ppm. Das Käfigkohlenstoffatom erscheint bei 89.5 bzw. 89.6 ppm.

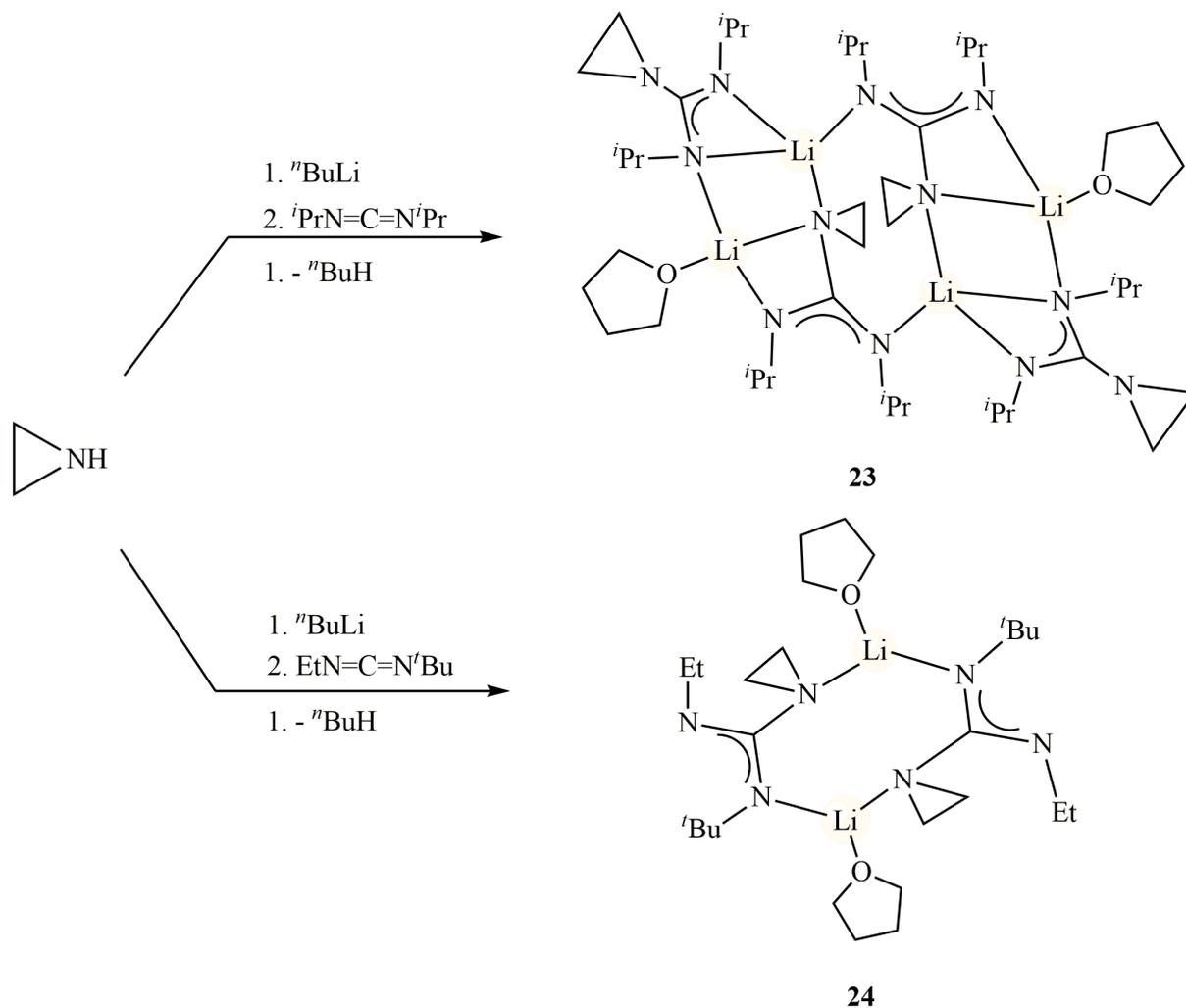
Die IR-Spektren weisen die für die entsprechenden Alkylsubstituenten typischen Werte der Streck- und Deformationsschwingungen auf. Die im Vergleich zu den Lithiumderivaten zu höheren Wellenzahlen verschobenen charakteristischen C=N-Banden bei 1622 und 1627 cm⁻¹ belegen das Vorliegen einer C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindung ^[92]. Die Banden bei 2590 und 2606 cm⁻¹ können der B-H-Streckschwingung zugeordnet werden. Die für die

Trimethylsilylgruppen typischen Si-C-Streckschwingungen sind bei ν_{as} 726 bzw. 750 cm^{-1} und bei ν_{s} 651 bzw. 658 cm^{-1} zu finden.

In den Massenspektren der silylierten Verbindungen kann jeweils der Molekülionenpeak mit schwacher Intensität zugeordnet werden. Der Basispeak von Verbindung **21** wird durch das Fragment $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\{\text{}^i\text{PrNCN}(\text{SiMe}_3)\text{}^i\text{Pr}\}_2 - 3\text{CH}_3]^+$ bei $m/z = 498$ gebildet. Im Falle der Verbindung **22** entspricht der Basispeak dem Fragment $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ mit $m/z = 83$. Weitere Signale können den Fragmenten zugeordnet werden, die nach Abspaltung einzelner Alkylbruchstücke des Liganden entstehen.

3.4 Synthese neuer Lithium-1-aziridyl-*N,N'*-dialkylguanidinate

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Synthese neuer Lithiumguanidinat-Precursoren ausgehend von *N*-Lithioaziridin. Zur Synthese der neuen Precursoren wurde nach literaturbekanntem Vorgehen ^[114] zunächst das Aziridin unter Kühlung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*-Butyllithium in THF lithiiert und das entstandene *N*-Lithioaziridin anschließend im Molverhältnis 1:1 mit *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 24). Der Lithiumkomplex $\text{Li}_4[\textit{c}\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (**23**) kristallisierte in einer Ausbeute von 40% aus einer gesättigten Diethyletherlösung durch Lagerung bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Prismen, welche für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Vom unsymmetrisch substituierten Lithiumkomplex $\text{Li}_2[\textit{c}\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**) konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Prismen aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden.



Schema 24. Synthese der Lithiumguanidinat-Komplexe $\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (**23**) und $\text{Li}_2[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**).

Die in Abbildung 32 dargestellte Molekülstruktur von **23** zeigt das Vorliegen eines tetrameren Komplexes, welcher auch als Dimer aus leiterartigen Dimeren betrachtet werden kann. Die dimere Untereinheit ähnelt dabei strukturell denen von bekannten Lithiumamidinaten und -guanidinen ^[115]. Zudem ist die dimere Untereinheit asymmetrisch aufgebaut, da die Liganden unterschiedliche Koordinationsmodi aufweisen. Die Ligandeneinheit um N1-C1-N2 koordiniert über beide N^iPr -Einheiten in Form einer $\kappa\text{N},\kappa\text{N}':\kappa\text{N}$ -Koordination, wohingegen die zweite Ligandeneinheit um N4'-C10'-N5' durch einen μ -verbrückenden Koordinationsmodus über eine der N^iPr -Einheiten und die Az-Einheit am Lithiumatom bindet. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines viergliedrigen Li_2N_2 -Rings, in dem das Lithiumatom Li1 eine vierfach-Koordination zur benachbarten N^iPr -Einheit, welche vom Li_2N_2 -Kern weggedreht ist, eingeht.

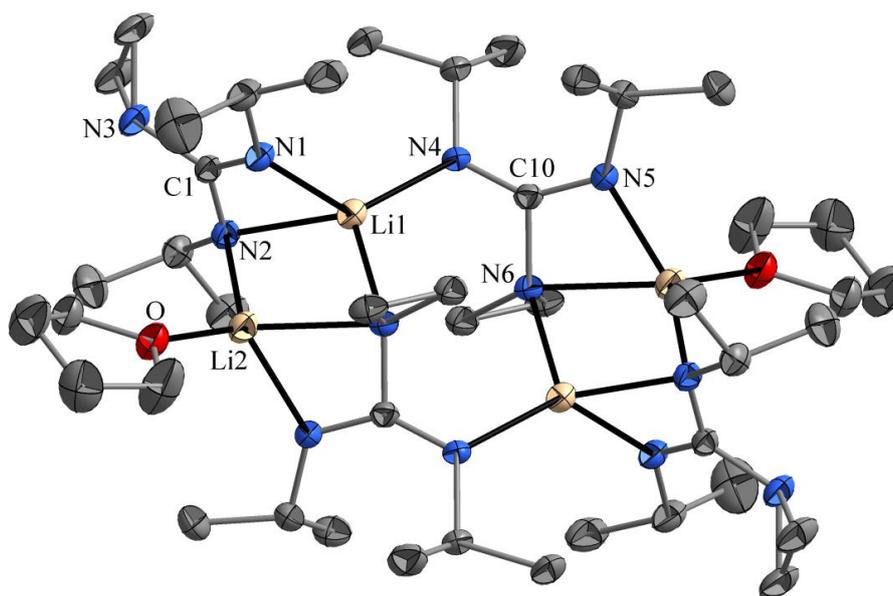


Abbildung 32. Molekülstruktur von $\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (**23**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrieeoperation zur Darstellung äquivalenter Atome: $\bar{x}, -y, 1-z$.

Die damit einhergehende intramolekulare Verknüpfung führt wiederum zur Bildung eines zentralen $\text{C}_2\text{N}_4\text{Li}_2$ -Rings ($\text{Li1-N4-C10-N6-Li1}'\text{-N4}'\text{-C10}'\text{-N6}'$). Folglich liegen im Molekül zwei unterschiedlich koordinierte Lithiumatome vor. Das Lithiumatom Li2 zeigt eine NNNO-Koordination, die durch das Solvensmolekül vervollständigt wird, auf. Das zweite Lithiumatom Li1 wird von vier Stickstoff-Donoren umgeben, was auf den geringeren sterischen Anspruch des Aziridylsubstituenten zurückzuführen ist. Die Li- N^iPr -Bindungslängen liegen im Bereich von 2.010(5)-2.145(3) Å in guter Übereinstimmung zu $[\text{PhC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Li}(\text{OEt}_2)]_2$ ^[115]. Die Li-Az-Bindungslängen sind deutlich länger mit Werten von 2.315(3) und 2.236(4) Å. Die C-N-Bindungslängen innerhalb der Guanidinatgerüste sind nahezu identisch ($\text{C1-N1} = 1.320(2)$ Å und $\text{C1-N2} = 1.339(2)$ Å, $\text{C10-N4} = 1.318(2)$ Å und $\text{C10-N5} = 1.317(2)$ Å), was auf eine Delokalisierung der π -Elektronen über die NCN-Einheit schließen lässt. Der N5-C10-N4 -Bindungswinkel des verbrückenden Guanidinatliganden mit $138.1(2)^\circ$ ist gegenüber dem Bindungswinkel N1-C1-N2 des chelatisierenden Guanidinatliganden mit $115.8(2)^\circ$ deutlich vergrößert. Dieses Strukturmerkmal lässt sich mit der nach außen gedrehten N^iPr -Einheit begründen. Bisher sind Berichte über oligomere Lithiumguanidinat-Verbindungen sehr selten. Ein Beispiel stellt der unsolvatisierte, tetramere

Ergebnisse und Diskussion

Komplex $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Li}]_4$ ^[116] dar, der jedoch eine offene macrocyclische Struktur aufweist, in der die Lithiumatome nur zweifach koordiniert vorliegen.

Wie zu erwarten war, konnte im Massenspektrum von $\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (**23**) kein Molekülionenpeak beobachtet werden. Das Signal mit dem höchsten Masse-zu-Ladungsverhältnis entspricht dem Fragment $[\{(\text{}^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{Az})\}_4\text{Li}_3\text{THF} + \text{H}]^+$. Der Basispeak bei $m/z = 264$ wird durch das Fragment $[\{(\text{}^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{Az})\}_2\text{Li}_2 - 2^i\text{Pr}]^+$ hervorgerufen. Das IR-Spektrum zeigt eine sehr starke Bande bei 1557 cm^{-1} , die der C=N-Streckschwingung der NCN-Einheit zugeordnet werden kann ^[92]. Weiterhin sind die typischen C-H-Streck- (3064 , 2955 , 2893 cm^{-1}) und C-H-Deformationsschwingungen (1449 , 1373 cm^{-1}) im Spektrum zu finden ^[80,81]. Die C-O-C-Streckschwingung des koordinierten Solvensmoleküls findet sich als starke Bande bei 1047 cm^{-1} .

Die NMR-Spektren von **23** zeigen für die Isopropylsubstituenten ein Septett für die CH-Gruppe sowie ein Dublett für die CH₃-Gruppe bei chemischen Verschiebungen von 3.89 ppm (sept) und 1.01 ppm (d) mit ³J_(H,H)-Kopplungskonstanten von 6.4 Hz. Für den Aziridylsubstituenten erscheint ein Singulett bei 1.91 ppm. Die chemische Verschiebung des quaternären Kohlenstoffatoms der NCN-Einheit konnte dem Signal bei 168.0 ppm zugeordnet werden. Die Signale der Alkylsubstituenten (δ_{CHiPr} 46.0 ppm, $\delta_{\text{CH}_3\text{iPr}}$ 27.4 ppm, $\delta_{\text{CH}_2\text{cy-Az}}$ 27.1 ppm) liegen in guter Übereinstimmung mit Signalen bekannter Literaturverbindungen wie $\text{Li}[\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\cdot\text{THF}$ oder $[\text{c-C}_4\text{H}_8\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Li}(\text{THF})]_2$ ^[115, 114].

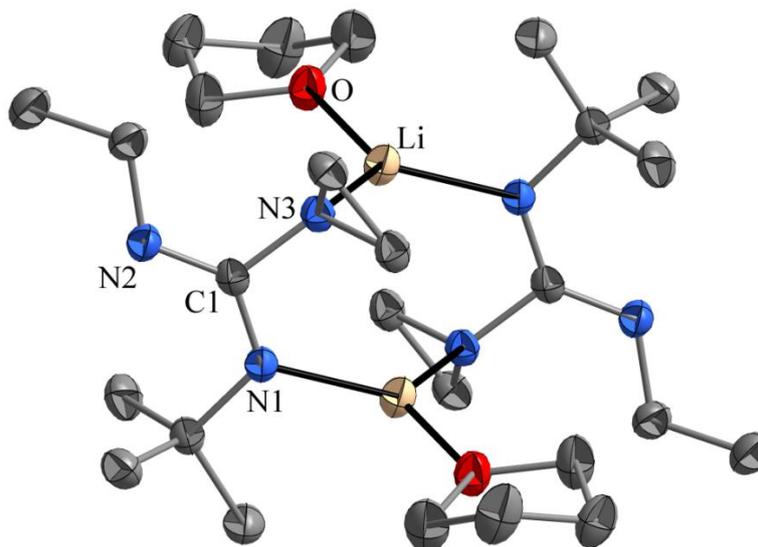


Abbildung 33. Molekülstruktur von $\text{Li}_2[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetrieoperation zur Darstellung äquivalenter Atome: $1-x, 1-y, -z$.

Das unsymmetrisch substituierte Lithiumguanidinat **24** (Abb. 33) ist im Gegensatz zu **23** als Dimer aufgebaut und ist zentrosymmetrisch. Die Liganden sind hier über eine $\kappa\text{N}, \kappa\text{N}$ -Koordination, bedingt durch die Koordination des Lithiumatoms zu einer der N^iPr -Einheiten und der Az-Einheit, miteinander verknüpft. Dadurch entsteht ein achtegliedriger $\text{C}_2\text{N}_4\text{Li}_2$ -Ring, bestehend aus den Atomen $\text{N1-C1-N3-Li-N1}'\text{-C1}'\text{-N3}'\text{-Li}'$. Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms ist trigonal-planar. Beim Vergleich der Donoreigenschaften erweist sich die verbrückende Koordination des Aziridylsubstituenten anstelle der Koordination über die N^iPr -Einheit als ungewöhnlich. Die bereits früher veröffentlichten Lithiumaziridylguanidinate der Zusammensetzung $[\text{Li}\{\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NCy})_2(\text{S})\}]_2$ ($\text{S} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$)^[114] besitzen entgegen der Molekülstruktur von **24** die häufig auftretende leiterartige Struktur anstelle des offenen Rings. Eine mögliche Ursache kann im sterischen Anspruch der gebundenen Substituenten (Cyclohexyl) liegen. Die Li-N-Bindungen sind bedingt durch die niedrige Koordinationszahl des Lithiumatoms mit $\text{Li-N3} = 2.034(4) \text{ \AA}$ und $\text{Li-N1} = 1.941(3) \text{ \AA}$ relativ kurz. Beispiele für solvatisierte dimere Lithiumguanidinate, die sich vom üblichem Leitertyp unterscheiden, sind rar. Eines der wenigen Beispiele stellt der Komplex $[\text{Li}\{\text{tBuHNC}(\text{N}^t\text{Bu})_2\}]_2(\text{THF})$ dar. Die Verbindung weist wie **24** einen achtegliedrigen $\text{C}_2\text{N}_4\text{Li}_2$ -Ring auf; jedoch trägt die NH^tBu -Gruppe nicht zur Lithiumkoordination bei^[117].

Ergebnisse und Diskussion

Im Massenspektrum des Komplexes **24** konnte der Molekülionenpeak bei $m/z = 493$ mit geringer Intensität detektiert werden. Mit abnehmendem Masse-zu-Ladungsverhältnis konnten Bruchstücke unter Abspaltung der Lösungsmittelmoleküle sowie einzelner Alkylfragmente gefunden werden. Der Basispeak mit $m/z = 56$ wird durch das Fragment $[\text{EtNC} + \text{H}]^+$ gebildet.

Das IR-Spektrum zeigt Banden im Bereich von $2889\text{-}3054\text{ cm}^{-1}$, die den Streckschwingungen des Aziridyl-, Ethyl- sowie *tert*-Butylsubstituenten zugeordnet werden können. Die dazugehörigen Deformationsschwingungen liegen bei 1451 und 1342 cm^{-1} . Für die Streckschwingung der NCN-Einheit sind zwei Banden bei 1520 und 1562 cm^{-1} zu finden. Neben den bereits genannten Streck- und Deformationsschwingungen zeichnet sich der Aziridylsubstituent, welcher trotz der Koordination über den Stickstoff an das Lithiumatom seine Eigensymmetrie C_s des freien Liganden behält, durch drei weitere Schwingungen aus. Dazu zählen die Pulsationsschwingung ω sowie die symmetrische und asymmetrische Ringdeformationsschwingung Δ ^[118], welche in Tab. 7 zusammengefasst sind.

Tabelle 7. Zusammenfassung der drei Normalschwingungen des Ringskeletts des Aziridylsubstituenten in **23** und **24**.

	ω Ring [cm^{-1}]	Δ_{as} Ring [cm^{-1}]	Δ_{s} Ring [cm^{-1}]
$\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (23)	1279	985	894
$\text{Li}_2[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (24)	1204	963	893

Die NMR-Spektren von **24** wurden zu Vergleichszwecken in deuteriertem THF gemessen. Anhand der zweidimensionalen NMR-Spektren konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden (Abb. 34). Im ^1H -NMR-Spektrum liegt die chemische Verschiebung des zu erwartenden Quartetts des Ethylsubstituenten bei 3.21 ppm mit einer $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstante von 7.2 Hz . Das Triplett der CH_3 -Gruppe liegt bei 1.00 ppm . Das Signal der *tert*-Butylgruppe erscheint als Singulett bei 1.23 ppm . Die chemische Verschiebung des Aziridylsubstituenten ist sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum im Gegensatz zu **23** (δ_{Az} $1.91\text{ ppm}/27.1\text{ ppm}$) leicht tieffeldverschoben bei chemischen Verschiebungen von 1.97 ppm und 28.5 ppm . Das Signal der NCN-Einheiten liegt im Bereich literaturbekannter Verbindungen (vgl. Lit [114, 115]) bei 167.8 ppm .

Ergebnisse und Diskussion

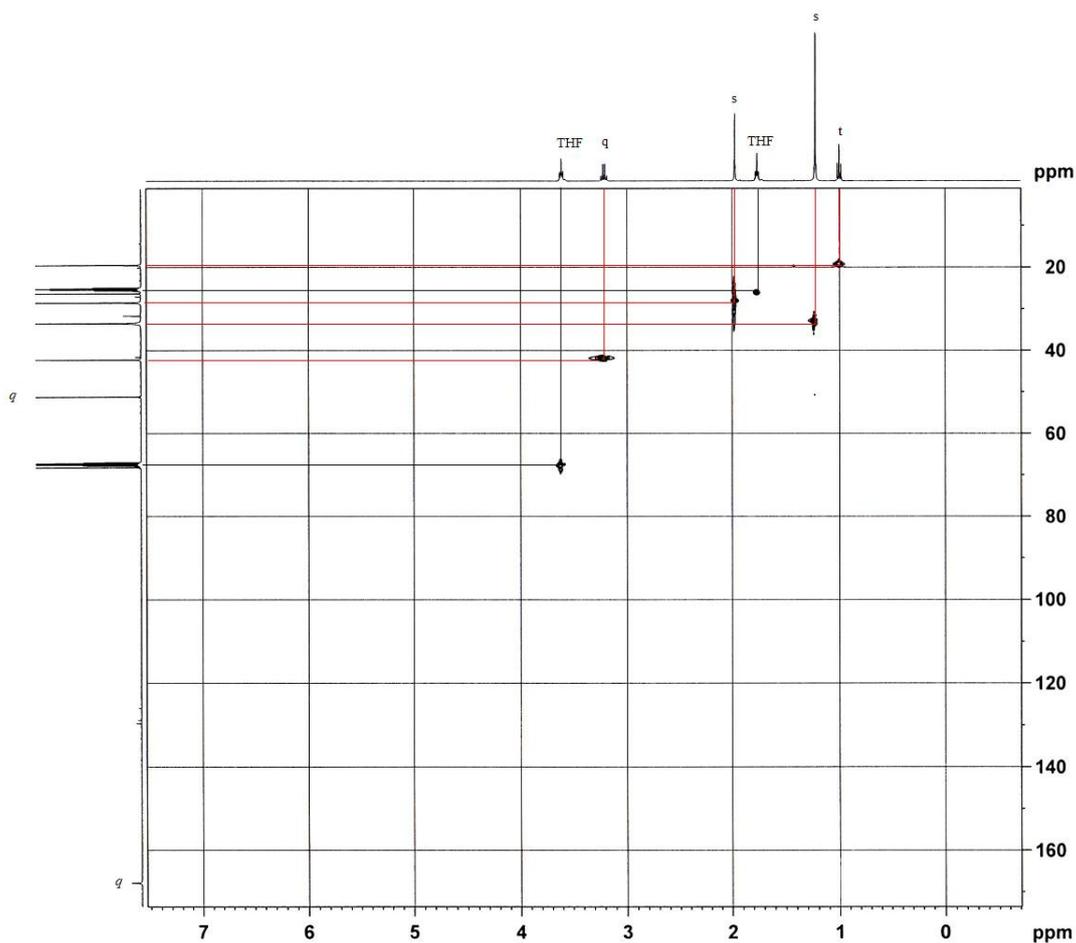


Abbildung 34. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum ($\text{THF-}d_8/22\text{ }^\circ\text{C}$) von $\text{Li}_2[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}'\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**).

Ein Vergleich der ^7Li -NMR-Spektren zeigt unterschiedliche Signale mit -0.98 ppm für **23** und 2.46 ppm für **24** basierend auf den unterschiedlichen Koordinationspolyedern der Lithiumatome (Abb. 35).

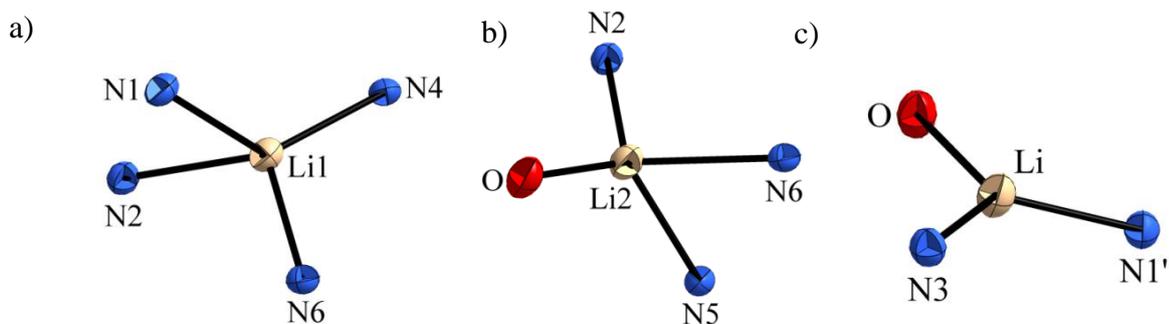
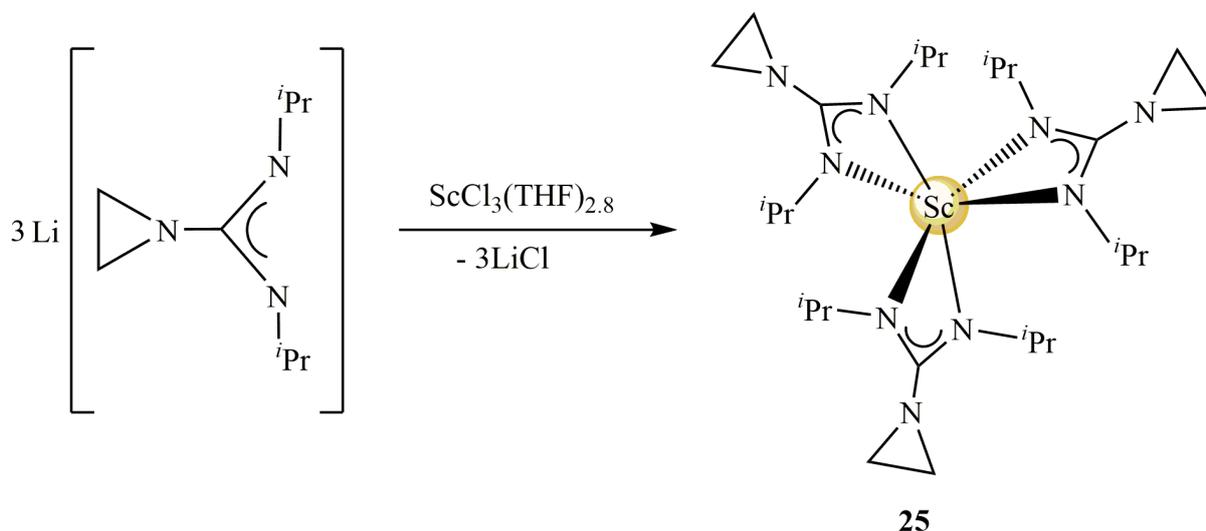


Abbildung 35. Gegenüberstellung der Koordinationspolyeder der Lithiumatome in **23** (a,b) und **24** (c).

3.5 Synthese neuer Scandium(III)- und Antimon(III)-Guanidinatkomplexe

Die Abscheidung von metallischen Schichten mittels MOCVD-Verfahren erfordert stets die Synthese neuer flüchtiger Precursoren. Hinsichtlich der Anwendung von Antimon u.a. in der Halbleiterelektronik zur Abscheidung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)-Schichten ^[119] bzw. von Scandium zur Abscheidung von $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.3}$ -Schichten für Nachtsichtgeräte ^[120] rückten diese beiden Metalle in den Fokus des folgenden Abschnitts. Die Synthese der gewählten Guanidinatkomplexe erfolgte im Falle des Scandiums über den Weg der Salzmetathese (Schema 25). Hierfür wurde zunächst der Lithiumguanidinat-Komplex $\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (**23**) wie zuvor beschrieben synthetisiert und anschließend im Molverhältnis 3:1 mit dem THF-Addukt $\text{ScCl}_3(\text{THF})_{2.8}$ in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Extraktion in Toluol, sodass das bei der Synthese entstehende Lithiumchlorid mittels Filtration gut abgetrennt werden konnte. Durch Aufkonzentrieren der gelben Toluollösung und Lagerung bei einer Temperatur von $-32\text{ }^\circ\text{C}$ für vier Tage konnten farblose Kristalle mit 65% Ausbeute für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Verbindung ist sehr gut in THF, DME und Diethylether und mäßig in *n*-Pentan löslich. Zudem ist die Verbindung sehr feuchtigkeitsempfindlich.



Schema 25. Darstellung des Scandium(III)-tris(guanidinat)-Komplexes $\text{Sc}[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**).

Ergebnisse und Diskussion

Die NMR-Spektren von $\text{Sc}[c\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**) wurden in deuteriertem THF angefertigt. Alle Signale konnten mit Hilfe der zweidimensionalen Spektren eindeutig den entsprechenden Struktureinheiten zugeordnet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich die Isopropyl-Substituenten als Septett bei 3.88 ppm für die CH-Einheit sowie als Dubletts bei 1.20 und 1.05 ppm für die CH_3 -Gruppen. Die $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstanten mit 6.4 Hz liegen im Bereich für Alkylsubstituenten^[80b]. Die Aziridyl-Einheit liegt nicht wie erwartet als Singulett sondern als Multiplett im Bereich von 2.15-2.17 ppm vor. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale bei 45.9 ppm, 26.7 ppm und 26.0 ppm für die Isopropylsubstituenten sowie bei 26.6 ppm für die Aziridyleinheit. Die chemische Verschiebung der NCN-Einheit liegt mit 170.1 ppm im erwarteten Bereich^[121]. Das Vorliegen einer einzelnen Scandiumspezies wird zudem durch das ^{45}Sc -NMR-Spektrum bestätigt, da nur eine Resonanz bei 203 ppm auftritt^[122].

Neben den Banden für die symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen (3071 , 2963 und 2864 cm^{-1}) und den dazu gehörigen Deformationsschwingungen (1479 und 1373 cm^{-1}) sind im IR-Spektrum die für die Aziridyleinheit typischen Schwingungen (Δ_{as} Ring 952 cm^{-1} und Δ_{s} Ring 876 cm^{-1}) identifizierbar. Die C-N-Streckschwingung der NCN-Einheit tritt als schwache Bande bei 1645 cm^{-1} in Erscheinung. Als sehr starke Bande bei 338 cm^{-1} erscheint die Sc-N-Streckschwingung^[84]. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen des Komplexes liefert das Massenspektrum, in dem der Molekülionenpeak bei $m/z = 549$ mit geringer Intensität vorliegt. Die Fragmente bei kleineren Masse-zu-Ladungsverhältnissen von 381 und 212 entstehen durch Abspaltung von Ligandenbruchstücken. Der Basispeak wird durch das Fragment $[\text{CN}^i\text{Pr}]^+$ mit $m/z = 69$ gebildet.

Abbildung 36 zeigt die Molekülstruktur des homoleptischen Tris(*N,N'*-diisopropyl-2-aziridylguanidinato)-scandium(III)-Komplexes $\text{Sc}[c\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Metallatom ist jeweils von sechs Stickstoffatomen der drei Guanidinatliganden umgeben und weist eine stark verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie (Abb. 37) auf. Die drei viergliedrigen ScNCN-Ringe sind nahezu planar.

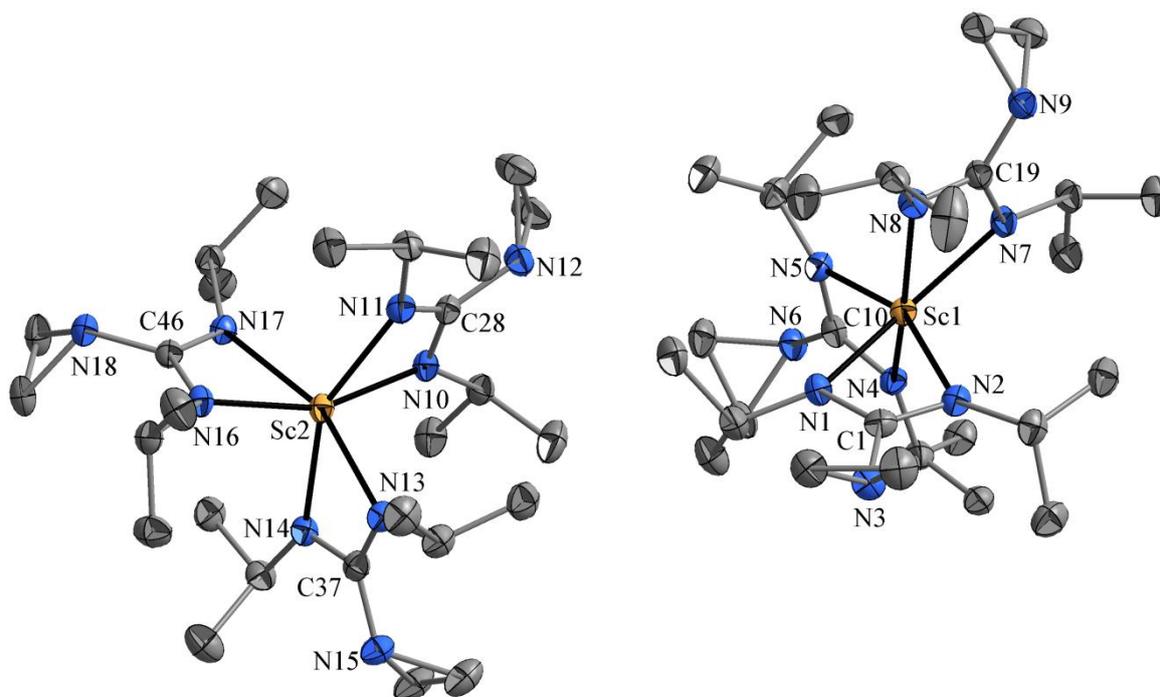


Abbildung 36. Molekülstruktur der zwei symmetrieunabhängigen Moleküle von $\text{Sc}[c\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

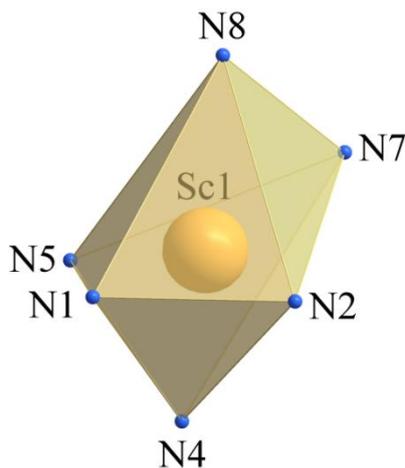


Abbildung 37. Koordinationspolyeder des Scandium(III)-atoms in $\text{Sc}[c\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**).

Die NScN-Winkel von $60.8(8)^\circ$ bis $61.0(8)^\circ$ liegen in guter Übereinstimmung mit denen des Komplexes $\text{Sc}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ mit einem durchschnittlichen Wert von $60.7(6)^\circ$ ^[121]. Die NCN-Winkel der Guanidinatliganden in **25** sind geringfügig größer (**25**: $114.4(2)$ – $114.8(2)^\circ$, $\text{Sc}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ ^[121]: $113.91(18)^\circ$), was auf die im Mittel kürzere Sc-N-Bindungslänge zurückzuführen ist (**25**: $2.206(2)$ Å, $\text{Sc}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ ^[121]: $2.215(5)$ Å).

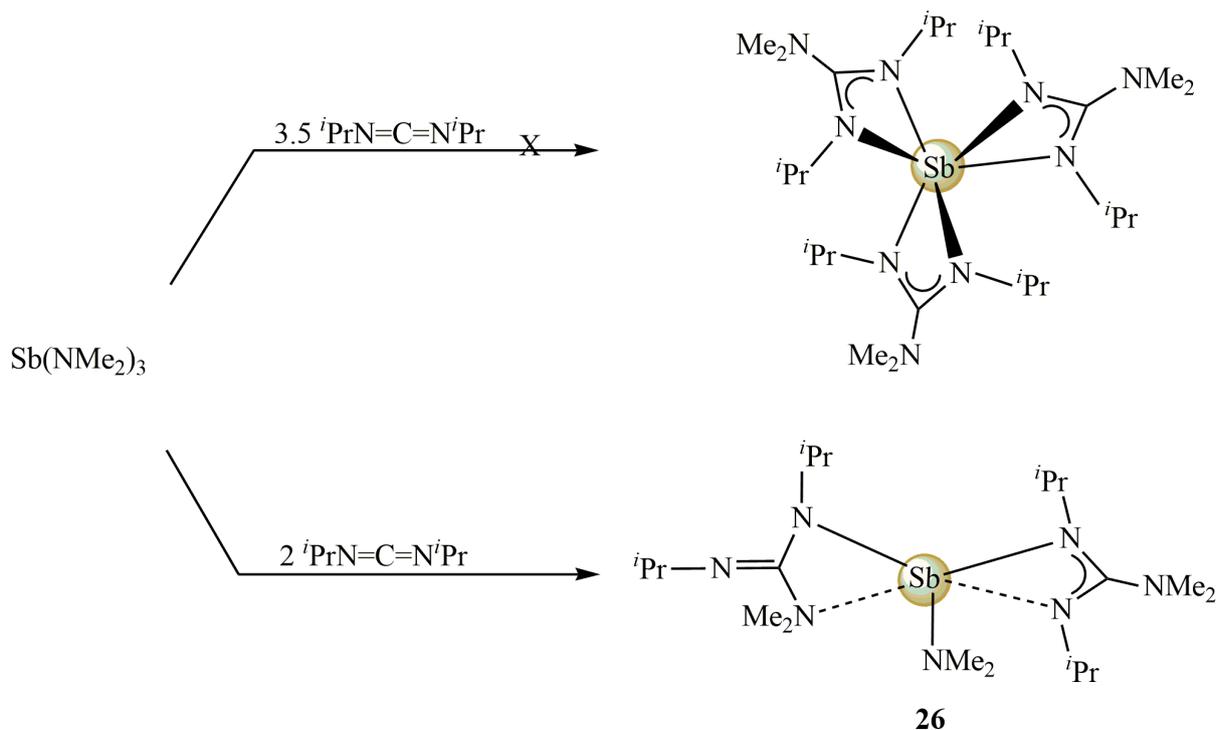
Ergebnisse und Diskussion

Die C-N-Bindungslängen innerhalb der Chelatliganden sind nahezu identisch, was die Delokalisierung der π -Bindung innerhalb der NCN-Einheit belegt. Die Einfachbindung des Aziridylsubstituenten zum Kohlenstoffatom der NCN-Einheit ist deutlich erkennbar. Die einzelnen Werte sind in Tab. 8 zusammengefasst.

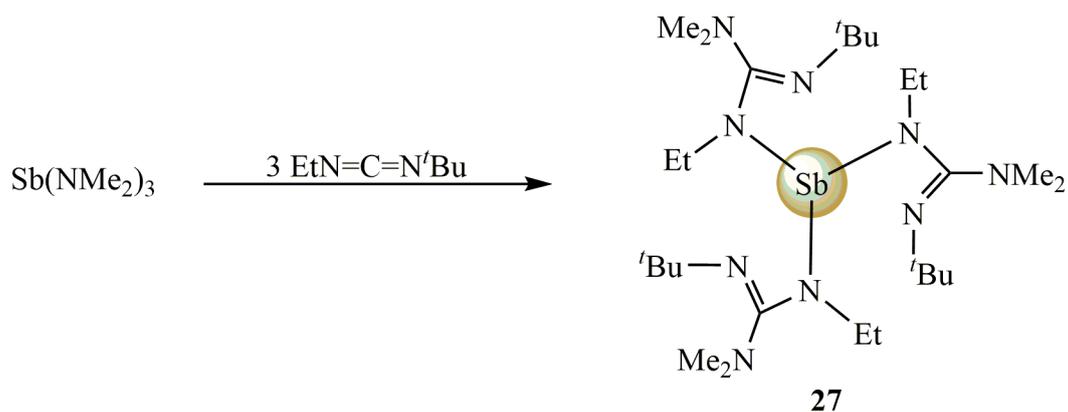
Tabelle 8. C-N-Bindungslängen in $\text{Sc}[c\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**).

Molekül 1	25	Molekül 2	25
C1-N1 [Å]	1.330(3)	C28-N10 [Å]	1.330(3)
C1-N2 [Å]	1.333(3)	C28-N11 [Å]	1.325(3)
C1-N3 [Å]	1.419(3)	C28-N12 [Å]	1.411(3)
C10-N4 [Å]	1.329(3)	C37-N13 [Å]	1.328(3)
C10-N5 [Å]	1.328(3)	C37-N14 [Å]	1.332(3)
C10-N6 [Å]	1.411(3)	C37-N15 [Å]	1.413(3)
C19-N7 [Å]	1.325(3)	C46-N16 [Å]	1.330(3)
C19-N8 [Å]	1.329(3)	C46-N17 [Å]	1.324(3)
C19-N9 [Å]	1.414(3)	C46-N18 [Å]	1.416(3)

Die Synthese der Antimon(III)-guanidinat-Komplexe **26** und **27** erfolgte im Gegensatz zum Scandium(III)-tris(guanidinat)-Komplex **25** über den Weg der Insertion von N,N' -Dialkylcarbodiimiden in eine Metall-Stickstoff-Bindung. Dafür wurde zunächst das Tris(dimethylamino)antimon(III) nach einer Literaturvorschrift ^[123] synthetisiert und dieses anschließend im Molverhältnis 1:3 mit den entsprechenden N,N' -Dialkylcarbodiimiden unter Kühlung bzw. bei Raumtemperatur in THF umgesetzt (Schema 26 bzw. 27). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittelvolumen im Ölpumpenvakuum auf ein Minimum reduziert und die Produkte bei einem Vakuum von 7×10^{-2} mbar und einer Ölbadtemperatur von 120 °C umkondensiert. Durch mehrtägige Lagerung bei einer Temperatur von -32 °C konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Die Produkte **26** und **27** zeigen nach dem Auskristallisieren ein schlechtes Löslichkeitsverhalten in Diethylether, Toluol und *n*-Pentan und weisen sehr niedrige Schmelzpunkte von 53 °C (**26**) und 60 °C (**27**) auf. Beide Produkte konnten umfassend charakterisiert werden.



Schema 26. Darstellung des Antimon(III)-bis(guanidinato)-amido-Komplexes $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (**26**).



Schema 27. Darstellung des Antimon(III)-tris(guanidinat)-Komplexes $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NEt})]_3$ (**27**).

Entgegen den Erwartungen stellte sich bei der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse heraus, dass beide Verbindungen einen unterschiedlichen Aufbau besitzen. Die Abbildungen 38 und 39 zeigen den molekularen Aufbau der Verbindungen **26** und **27** im Kristall.

Ergebnisse und Diskussion

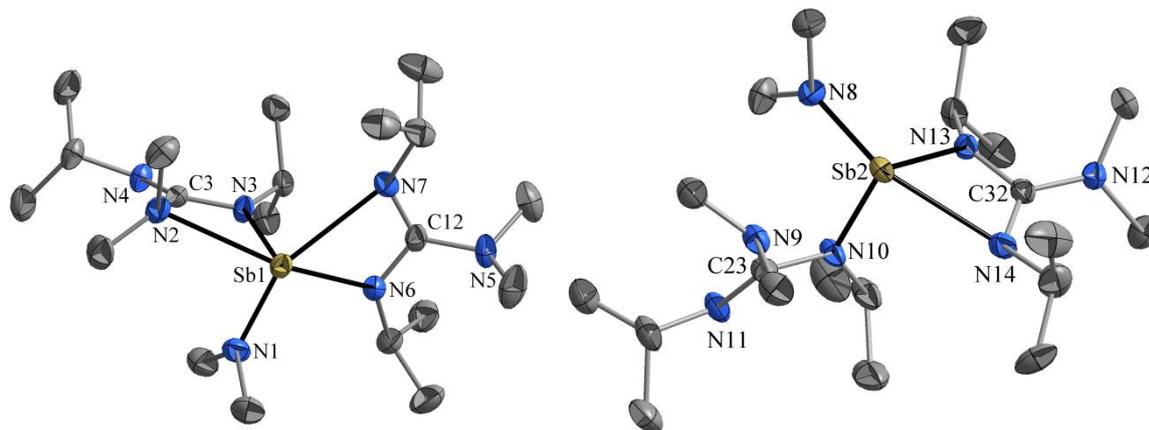


Abbildung 38. Molekülstruktur der zwei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit von $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (**26**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

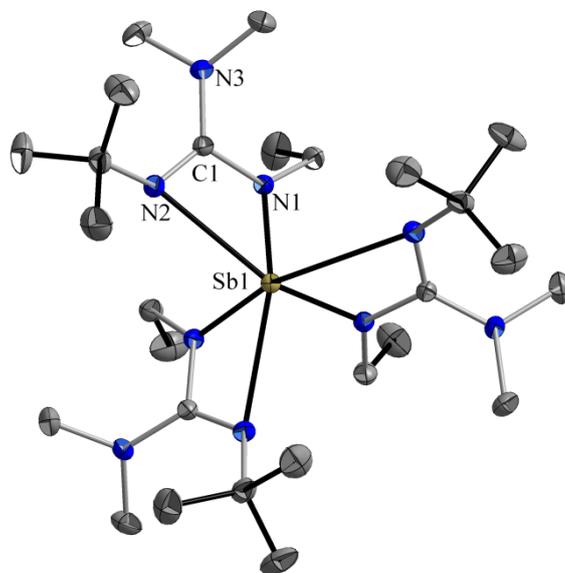


Abbildung 39. Molekülstruktur von $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NEt})_3]$ (**27**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Bei Verbindung **26** handelt es sich um einen Bis(guanidinato)-amido-Komplex, in dem das Metallatom von zwei Guanidinatliganden und einer Dimethylamino-Gruppe umgeben ist. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Im Gegensatz dazu stellt Verbindung **27** einen Tris(guanidinato)-Komplex dar, in dem das Antimon-Atom von drei Guanidinatliganden umgeben ist. Die Koordinationssphäre des Antimons in $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (**26**) kann als trigonal-pyramidal beschrieben werden, bedingt durch das freie Elektronenpaar des Antimons. Die Sb-N-Bindungslängen in Molekül 1 mit

Ergebnisse und Diskussion

Sb1-N2 2.715(3) Å und Sb1-N7 2.679(3) Å sowie in Molekül 2 mit Sb2-N9 2.704(3) Å und Sb2-N14 2.605(3) Å können als sekundär bindende Wechselwirkungen mit undefinierter Geometrie betrachtet werden. Im Fall der Verbindung Sb[Me₂NC(N^tBu)(NEt)]₃ (**27**) kann die Koordinationssphäre des Antimons ebenfalls als verzerrt trigonal-pyramidal bezeichnet werden. Auch hier kann die Sb-N2-Bindung mit 2.716(9) Å lediglich als schwache Wechselwirkung angesehen werden. Die in Tab. 9 dargestellten Sb-N-Bindungslängen sind nur geringfügig kürzer als die Summe der kovalenten Radien der entsprechenden Atome $\sum r_{\text{cov}}$ (Sb,N) = 2.11 Å ^[124] und liegen im Bereich literaturbekannter Verbindungen ^[125-129].

Tabelle 9. Vergleich der Sb-N-Bindungslängen der Verbindungen Sb[Me₂NC(N^tPr)₂](NMe₂) (**26**) und Sb[Me₂NC(N^tBu)(NEt)]₃ (**27**).

	26	27
Sb1-N1 [Å]	2.033(3)	2.0875(9)
Sb1-N3 [Å]	2.052(3)	-
Sb1-N6 [Å]	2.103(3)	-
Sb2-N8 [Å]	2.041(3)	-
Sb2-N10 [Å]	2.058(2)	-
Sb2-N13 [Å]	2.103(3)	-

Eine Besonderheit in beiden Verbindungen stellt die Bindung des Liganden zum Metallatom dar. Ein Vergleich der C-N-Bindungslängen innerhalb der NCN-Einheiten in Tab. 10 zeigt, dass es sich jeweils um eine C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindung handelt und somit um eine einzähnige κN-Koordination. Im Vergleich dazu liegt in literaturbekannten Antimon(III)-Amidinat-Komplexen ^[53a, 53b] eine chelatisierende Koordination vor, die mit einer Delokalisierung der π-Elektronen im Amidinat-Grundgerüst einhergeht.

Tabelle 10. Vergleich der C-N-Bindungslängen der Verbindungen Sb[Me₂NC(N^tPr)₂](NMe₂) (**26**) und Sb[Me₂NC(N^tBu)(NEt)]₃ (**27**).

	26		27
C3-N3 [Å]	1.360(4)	C1-N1 [Å]	1.365(1)
C3-N4 [Å]	1.266(4)	C1-N2 [Å]	1.297(1)
C12-N6 [Å]	1.366(4)		
C12-N7 [Å]	1.287(4)		
C23-N10 [Å]	1.363(4)		
C23-N11 [Å]	1.272(4)		
C32-N13 [Å]	1.362(4)		
C32-N14 [Å]	1.306(4)		

Ergebnisse und Diskussion

Eine weitere Auffälligkeit zeigt sich bei Betrachtung der NCN-Bindungswinkel in $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (**26**). Diese betragen $114.6(3)^\circ$ (N6-C12-N7, Molekül 1) bzw. $113.5(3)^\circ$ (N13-C32-N14, Molekül 2) sowie $123.4(3)^\circ$ (N4-C3-N3, Molekül 1) und $123.3(3)^\circ$ (N10-C23-N11, Molekül 2). Begründet wird dies durch die Tatsache, dass eine der N^iPr -Einheiten im Liganden vom Metallzentrum weggedreht ist und es zu der bereits genannten sekundären Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe NMe_2 und dem Antimon kommt. Der N1-C1-N2-Bindungswinkel in $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt})]_3$ (**27**) beträgt $114.3(9)^\circ$ und liegt damit im Bereich der einzähnig gebundenen Liganden in Verbindung **26**.

Die Massenspektren der Verbindungen **26** und **27** weisen keinen Molekülionenpeak auf. Aufgrund der gleichen Masse der freien Liganden $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]^-$ und $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^-$ sind in den Spektren Fragmente mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis unter Beachtung der beiden Hauptisotope des Antimons mit $\text{Sb} = 121\text{u}$ und $\text{Sb} = 123\text{u}$ zu finden. Diese sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Tabelle 11. Molekülfragmente in den Massenspektren der Antimon(III)-Komplexe **26** und **27**.

	$\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (26)		$\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt})]_3$ (27)	
	^{121}Sb m/z (%)	^{123}Sb m/z (%)	^{121}Sb m/z (%)	^{123}Sb m/z (%)
$[\text{SbL}_2]^+$	461 (35)	463 (21)	461 (17)	463 (13)
$[\text{SbLNMe}_2]^+$	335 (100)	337 (96)	335 (90)	337 (86)
$[\text{SbL}]^+$	291 (33)	293 (25)	291 (22)	293 (17)
$[\text{SbNMe}_2 + \text{H}]^+$	166 (52)	168 (30)	166 (85)	168 (70)
$[\text{H}_2\text{CNCN}^t\text{Bu}]^+$	-	-	111 (100)	

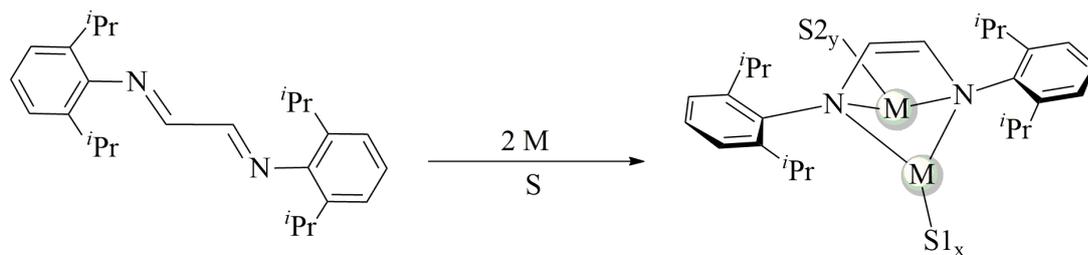
In den IR-Spektren sind die für die Verbindungen **26** und **27** zu erwartenden Schwingungsbanden zu finden. Die Valenzschwingungen der Alkylgruppen erscheinen im Bereich von $2860\text{-}2965\text{ cm}^{-1}$. Die dazugehörigen Deformationsschwingungen können Banden von mittelstarker Intensität im Bereich von $1450\pm 20\text{ cm}^{-1}$ sowie $1360\pm 15\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Die für die Guanidinateinheit typischen CN-Valenzschwingungen erscheinen in guter Übereinstimmung zu literaturbekannten Amidinatverbindungen ^[53a] im Bereich von $1615\pm 20\text{ cm}^{-1}$ und $1545\pm 5\text{ cm}^{-1}$ für die C=N-Streckschwingung sowie $1155\pm 5\text{ cm}^{-1}$ für die C-N-Streckschwingung. Die $\nu_{\text{as}}\text{SbN}_2$ -Schwingungen der Komplexe liegen bei 483 cm^{-1} (**26**) und 485 cm^{-1} (**27**) ^[123a].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **26** erscheinen die Signale der Isopropyl-Substituenten als Multipllett bei 3.64 ppm und breites Singulett bei 1.16 ppm anstatt des zu erwartenden Septetts bzw. Dubletts. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen des Aminoliganden $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit 2.75 ppm ist vergleichbar mit der in $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ ^[123a]. Die am Guanidinatgerüst gebundene Aminogruppe $\text{C-N}(\text{CH}_3)_2$ ist als Singulett bei 2.71 ppm sichtbar. Eine Auffälligkeit zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (**26**). Das Kohlenstoffsignal des NCN-Gerüsts mit 128.8 ppm ist im Vergleich zu anderen literaturbekannten Antimon(III)-amidinaten mit Signalen um 170.0 ppm ^[53c] oder auch in der Verbindung $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt})]_3$ (**27**) mit einer chemischen Verschiebung von 161.9 ppm deutlich ins Hochfeld verschoben. Grund könnte die zusätzliche schwache koordinative Wechselwirkung der Aminogruppe des Guanidinatliganden zum Antimonatom sein. Die weiteren Signale liegen in den zu erwartenden Bereichen. Auch bei Verbindung **27** erscheint das durch den Ethylsubstituenten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervorgerufene Quartett ($\text{CH}_2\text{-Et}$) und Triplett ($\text{CH}_3\text{-Et}$) jeweils als Multipllett im Bereich von 3.12-3.19 ppm bzw. 1.04-1.07 ppm und wird nicht korrekt aufgespalten. Die Methylgruppen des *tert*-Butylsubstituenten treten als Singulett bei 1.18 ppm in Erscheinung. Ebenfalls als Singulett ist die chemische Verschiebung der Methylgruppen der Aminogruppe zu finden, welche mit 2.74 ppm in guter Übereinstimmung zu **26** liegt.

3.6 Metallkomplexe des *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens

3.6.1 Alkalimetallkomplexe des *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens

Ziel des letzten Abschnitts war die Synthese von Alkalimetallkomplexen des *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens (DAD^{Dipp}) als Precursoren zur Synthese von Haupt- und Nebengruppen-Diazadien-Verbindungen bzw. Lanthanoid-Diazadien-Komplexen. Die Synthese der Alkalimetall-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **29-34** erfolgte durch direkte Metallierung des freien Diazadiens $\text{Dipp-N=CH-CH=N-Dipp}$ (**28**) ^[130] in DME oder THF. Dafür wurde der Ligand zunächst in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst und anschließend mit einem Überschuss des Alkalimetalls bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Schema 28).

**28****29:** M = Li, S1, S2 = DME, x, y = 1**30:** M = Na, S1, S2 = DME, x, y = 1**31:** M = Na, S1 = DME, x = 1, S2 = Diglyme, y = 1**32:** M = Na, S1, S2 = Diglyme, x, y = 1**33:** M = Rb, S1 = THF, x = 1**34:** M = Cs, S1 = DME, x = 1, S2 = DME, y = 0.5

Schema 28. Synthese von Alkalidiazadienid-Komplexen der allgemeinen Form $M_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](S)_x$ im Falle der leichten Alkalimetalle (Li-K) sowie $[M_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(S_x)]_\infty$ im Falle der schweren Alkalimetalle (Rb, Cs) mittels direkter Metallierung.

Bereits nach kurzer Zeit tritt der für die Reduktion der 1,4-Diaza-1,3-butadiene mit Alkalimetallen typische Farbwechsel von gelb über orange und hellrot bis tief dunkelrot ein. Dieser Farbübergang markiert die Bildung des Radikalanions innerhalb der zweistufigen Reduktion. Nach mindestens zwölfstündigem Rühren wechselt die Farbe der Reaktionslösung in Abhängigkeit des Metalls zu kirsch- bzw. weinrot, wodurch der zweite Reduktionsschritt zum Endamid erkennbar war. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung vom überschüssigen Metall abgetrennt, und die neuen Verbindungen konnten durch direkte Kristallisation aus dem Filtrat gewonnen werden. Die Umkristallisation der Lithiumverbindung $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**29**) sowie der Natriumverbindung $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**30**) erfolgte aus DME. Die Kristallisation der Verbindungen $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})(\text{Diglyme})$ (**31**) und $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{Diglyme})_2$ (**32**) gelang aus einem Gemisch aus DME und Diglyme (DG) im Verhältnis 4:1. Tabelle 12 zeigt eine Übersicht der synthetisierten Verbindungen und deren Kristallisationsbedingungen. Alle Verbindungen weisen eine hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 12. Kristallisationsbedingungen der Alkalimetall-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **29-34**.

	29	30	31	32	33	34
Lösungsmittel	DME	DME	DME/DG	DG	THF	DME
Kristallisations- temperatur	RT	4 °C	RT	4 °C	4 °C	4 °C
Kristallform	gelbe Kristall- plättchen	rote Prismen	rote Prismen	rote Prismen	rote Prismen	rote Prismen
Schmp. [°C]	104	111 dec.	100 dec.	120 dec.	120 dec.	138 dec.

Alle Verbindungen konnten umfassend mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Anfertigung der NMR-Spektren erfolgte mit Ausnahme der Cäsiumverbindung $[\text{Cs}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})]_{\infty}$ (**34**) in deuteriertem THF. Die Cäsiumverbindung **34** zeigt in deuteriertem THF eine geringe Löslichkeit, sodass in diesem Fall Pyridin- d_5 gewählt wurde. Zum Vergleich wurden auch NMR-Spektren der freien neutralen Verbindung Dipp-N=CH-CH=N-Dipp (**28**) in THF- d_8 angefertigt. Die chemische Verschiebung des Diazadiengerüsts (NCH=) liegt im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 164.3 ppm. Das dazugehörige Signal im ^1H -NMR-Spektrum erscheint als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8.12 ppm. Durch die zweifache Reduktion kommt es zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Signale sowohl im ^{13}C - als auch ^1H -NMR-Spektrum. So liegen die chemischen Verschiebungen für die NCH=Einheit der Verbindungen **29-32** als Singuletts bei 5.54-5.64 ppm vor. Ein Vergleich der drei Natriumverbindungen **30-32** ($\delta_{30/31} = 5.63$ ppm, $\delta_{30} = 5.64$ ppm) lässt die Schlussfolgerung zu, dass das koordinierte Lösungsmittel nur einen geringen Einfluss auf die Signalverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum hat. Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rb}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\text{THF})]_{\infty}$ (**33**) erscheint das Signal der Diazadieneinheit als breites Multiplett im Bereich von 5.48-5.65 ppm. Für die Cäsiumverbindung **34** konnte das Signal aufgrund der mäßigen Löslichkeit in Pyridin- d_5 nicht gefunden werden. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Diazadiengerüsts in den ^{13}C -NMR-Spektren aller Komplexe liegen bei 122.0 ± 2 ppm. Auch hier macht der Vergleich der Natriumverbindungen **30-32** deutlich, dass der Lösungsmiteleinfluss nur geringfügig ist ($\delta_{30} = 123.2$ ppm, $\delta_{31} = 123.3$ ppm, $\delta_{32} = 123.3$ ppm). Die Hochfeldverschiebung der Signale kann auch in der von Panda et al. synthetisierten Kaliumverbindung $[(\text{DAD})\text{K}_2(\mu\text{-THF})(\text{THF})_4]$ ^[57] (DAD = Dipp-N=CH-

Ergebnisse und Diskussion

CH=N-Dipp) beobachtet werden. Die Signale der Diisopropylphenyl-Substituenten liegen in den typischen Bereichen und sind in Tab. 13a und 13b zusammengefasst.

Tabelle 13a. Zusammenfassung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Alkalimetall-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **29-34**.

$^1\text{H-NMR-Signale}$ [ppm]						
	29	30	31	32	33	34
NCH=	5.54 (s)	5.63 (s)	5.63 (s)	5.64 (s)	5.48-5.65 (m _{br})	-
CH _m -Dipp	6.76 (d)	6.67 (d)	6.67 (d)	6.66 (d)	6.49-6.60 (m _{br})	6.88-6.94 (m _{br})
CH _p -Dipp	6.37 (t)	6.11 (t)	6.11 (t)	6.10 (t)	6.49-6.60 (m _{br})	6.88-6.94 (m _{br})
CH- ⁱ Pr	3.65 (sept)	3.66 (sept)	3.66 (sept)	3.65 (m _{br})	3.81 (S _{br})	3.99-4.13 (m _{br})
CH ₃ - ⁱ Pr	1.15 (d)	1.15 (d)	1.15 (d)	1.15 (d)	1.09-1.15 (m _{br})	1.32 (d)
S	3.42 3.26	3.42 3.24	3.52, 3.42 3.26, 3.24	3.52, 3.42 3.26	3.65 1.81	3.48 3.26

Tabelle 13b. Zusammenfassung $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Alkalimetall-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **29-34**.

$^{13}\text{C-NMR-Signale}$ [ppm]						
	29	30	31	32	33	34
NCH=	121.6	123.2	123.3	122.0	121.8	122.9
C _{ipso} -Dipp/ C _o -Dipp	156.7 140.1	157.0 137.1	157.1 137.1	156.8 136.8	155.7 135.4	139.5 123.4
CH _m -Dipp/ CH _p -Dipp	123.3 115.5	123.3 111.5	122.2 111.5	123.1 111.3	123.0 107.8	117.6
CH- ⁱ Pr	28.2	28.3	28.2	28.3	27.7	28.2
CH ₃ - ⁱ Pr	25.4	25.1	25.4	24.9	23.0	24.8
S	72.6 58.9	72.6 58.9	72.6, 71.0 59.1, 58.9	72.8, 71.1 59.7	68.2 26.3	72.0 58.6

In den Massenspektren der Verbindungen **28-34** ist kein Molekülionenpeak zu finden. Auffällig sind die Ligandfragmentpeaks mit $m/z = 378$ für $[\text{DAD}^{\text{Dipp}} + 2\text{H}]^+$ und $m/z = 333$ für $[\text{DAD}^{\text{Dipp}} - \text{}^i\text{Pr}]^+$. Häufig stellen diese Fragmente auch den Basispeak dar. Im Fall von $[\text{Rb}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\text{THF})]_\infty$ (**33**) wird der Basispeak durch das Fragment $[\text{M} - \text{Me}]^+$ mit $m/z = 603$ definiert. Das Fragment $[\text{Dipp} + \text{H}]^+$ mit $m/z = 161$ entspricht dem Basispeak von $[\text{Cs}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})]_\infty$ (**34**).

Ergebnisse und Diskussion

Im IR-Spektrum (Abb. 40) des neutralen Diazadiens **28** sind neben den zu erwartenden Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen und aliphatischen CH-Einheiten, die Banden des substituierten Phenylrings zu beobachten. Zudem lässt sich die Bande bei 1625 cm^{-1} der C=N-Valenzschwingung zuordnen. Diese liegt in den Spektren der Verbindungen **29-34** nicht vor, was die Reduktion des Liganden anzeigt. Im Gegensatz dazu ist die für die C-N-Streckschwingungen typische Bande um $1120\pm 15\text{ cm}^{-1}$ identifizierbar.

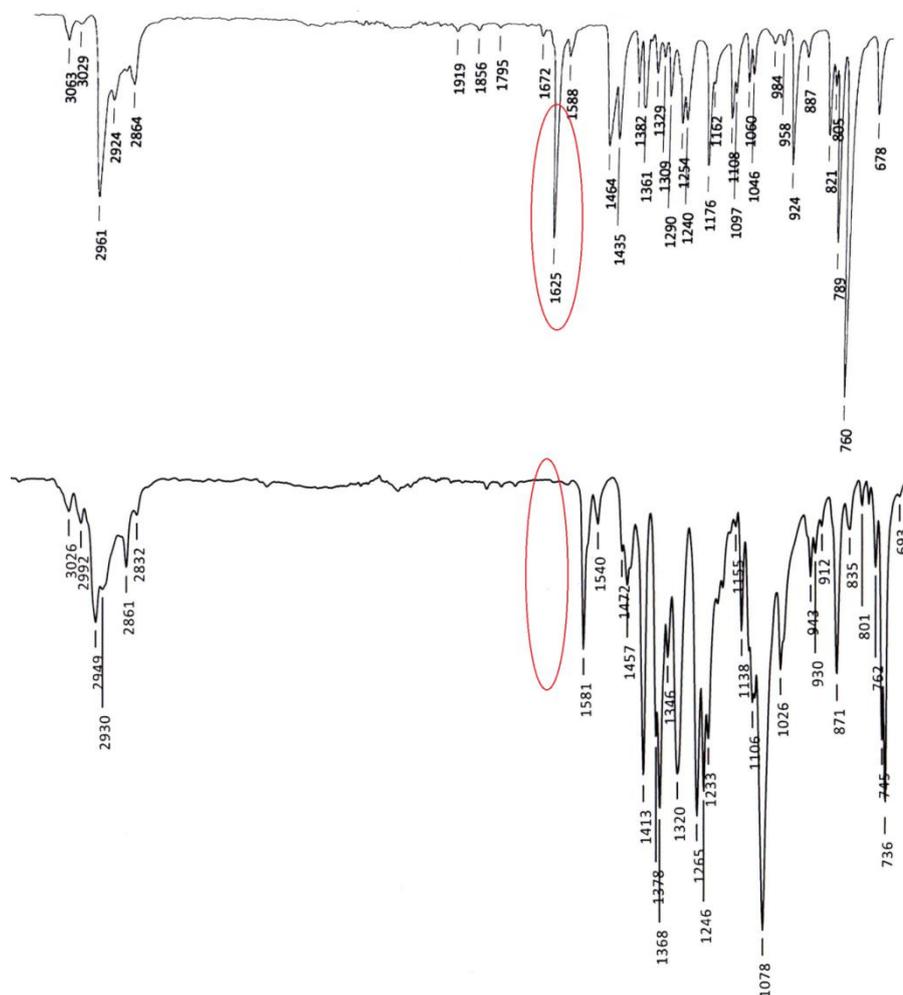


Abbildung 40. Vergleich der IR-Spektren (Intensität [%] /Wellenzahl [cm^{-1}]) der Verbindungen Dipp-N=CH-CH=N-Dipp (**28**) (oben) und $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**29**) (unten) hinsichtlich der C=N-Valenzschwingung.

Die aromatische C-H-Valenzschwingung des Dipp-Substituenten erscheint im Bereich von $3035\pm 20\text{ cm}^{-1}$. Die Banden um $2955\pm 6\text{ cm}^{-1}$ und $2862\pm 2\text{ cm}^{-1}$ sowie $1455\pm 6\text{ cm}^{-1}$ und $1387\text{--}1361\text{ cm}^{-1}$ entsprechen den C-H-Streck- und Deformationsschwingungen der aliphatischen Substituenten. Die schwachen und mittelstarken Banden bei $1580\pm 10\text{ cm}^{-1}$ und $1530\pm 10\text{ cm}^{-1}$

können der aromatischen C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die dazugehörigen Deformationsschwingungen erscheinen entsprechend des Substitutionsmusters in Form von zwei Banden bei 729-789 cm⁻¹. Als weiteres Merkmal der Alkalimetall-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **29-34** wird die asymmetrische Streckschwingung der C-O-C-Einheit der koordinierten Lösungsmittelmoleküle als mittelstarke bis starke Bande im Bereich von 1077-1098 cm⁻¹ beobachtet.

Die Molekülstruktur in Abbildung 42 zeigt den zweikernigen und solvatisierten Lithium-1,4-diaza-1,3-butadienkomplex Li₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)₂ (**29**) als Monomer, bedingt durch die sterisch anspruchsvollen Dipp-Substituenten. Die Besonderheit des Komplexes und aller weiteren Alkalimetall-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **30-34** liegt in der Lang-kurz-lang-Sequenz entlang der N-C=C-N-Achse im Gegensatz zur Kurz-lang-kurz-Sequenz im neutralen Diazadien Dipp-N=CH-CH=N-Dipp (**28**). Diese Tatsache bestätigt die zweifache Reduktion des neutralen Diazadiens **28** zum Endiamid. Abbildung 41 zeigt eine Gegenüberstellung der Bindungslängen im neutralen Diazadien und in den Alkalimetallderivaten am Beispiel des Komplexes **29**. Anstatt der in **28** vorliegenden *trans*-Konfiguration besitzen die Metallkomplexe eine *cis*-Konfiguration der beiden NDipp-Substituenten.

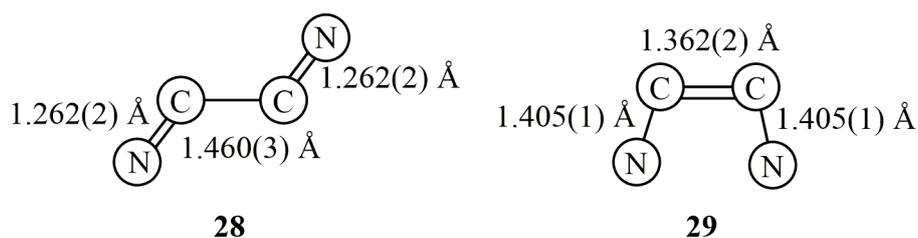


Abbildung 41. Vergleich der Bindungslängen in DippN=CH-CH=NDipp (**28**) und Li₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)₂ (**29**).

Der Lithiumkomplex **29** weist eine zweizählige Rotationssymmetrie um den N-N-Vektor auf, wodurch die beiden Lithiumatome symmetrieäquivalent sind. Beide Lithiumatome sind $\kappa N, \kappa N$ -chelatisierend an den Diazadienliganden gebunden. Die koordinative Absättigung der Lithiumatome erfolgt durch ein chelatisierendes DME-Molekül, sodass die Koordinationsphäre der Lithiumatome als tetraedrisch beschrieben werden kann. Die Li-N-Bindungslängen mit Li-N 2.099(2) Å und Li-N' 2.032(2) Å sind vergleichbar mit denen des Lithium-bis(trimethylsilyl)amids LiN(SiMe₃)₂(Et₂O) ^[131]. Die N-C1=C1'-N'-Einheit ist

nahezu planar. Der Faltungswinkel zwischen der N-C1-C1'-N'- und der N-Li-N'-Ebene beträgt $64.4(1)^\circ$ und liegt somit zwischen den Fällen der perfekten σ - und π -Koordination. Die C-Li-Bindungslängen von $2.405(2) \text{ \AA}$ und $2.409(2) \text{ \AA}$ könnten als schwache Wechselwirkung mit dem π -Bindungssystem des olefinischen Rückgrats C1=C1' angesehen werden, wodurch die Annahme eines η^4 -gebundenen Systems in der Molekülstruktur gestützt wird.

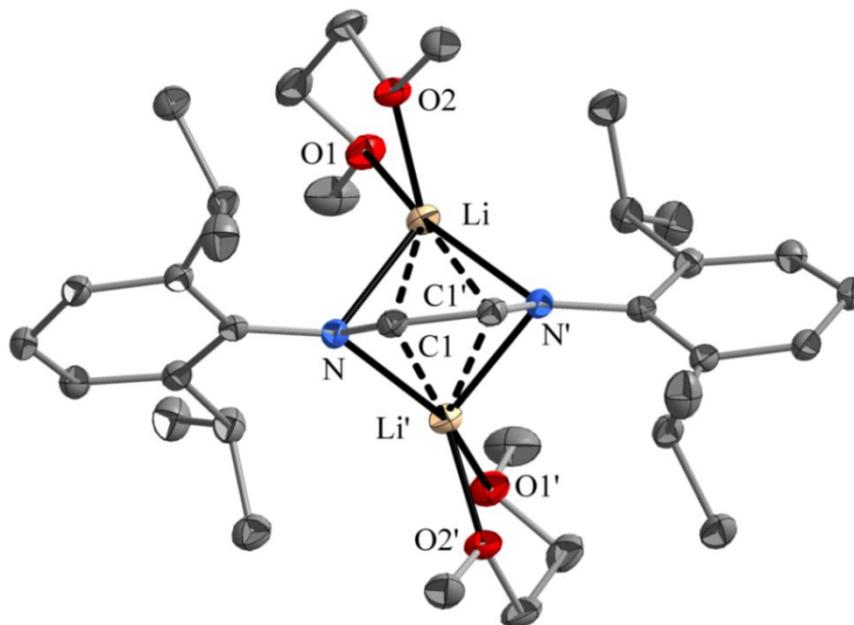


Abbildung 42. Molekülstruktur von $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**29**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Abbildung 43 zeigt die Molekülstruktur des Natrium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexes **30**, in dem die Natriumatome wie in **29** jeweils durch ein DME-Molekül koordinativ abgesättigt vorliegen. Im Fall des Natriumatoms Na1 beträgt der Winkel zwischen der Endiamid-Ebene N1-C1-C2-N2 zur Chelat-Ebene N1-Na1-N2 $68.5(1)^\circ$. Der Winkel zwischen den Ebenen bezogen auf das Natriumatom Na2 beträgt $43.8(2)^\circ$, sodass hier lediglich eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Natriumatom Na1 und dem π -System der C=C-Bindung des Endiamids angenommen werden kann. Die Annahme wird zudem durch die unterschiedlichen Na-C-Bindungslängen (Na1-C1 = $2.641(4) \text{ \AA}$ / Na1-C2 = $2.629(3) \text{ \AA}$, Na2-C1 = $2.960(3) \text{ \AA}$ / Na2-C2 = $2.950(4) \text{ \AA}$) gestützt. Sie bewegen sich für Na1 im Bereich der literaturbekannten

Ergebnisse und Diskussion

Verbindung $[\text{Na}_2(\text{L}^i\text{Pr})(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ($\text{Na2-C1} = 2.618(3) \text{ \AA}$, $\text{Na2-C2} = 2.597(3) \text{ \AA}$)^[132], in der das Natriumatom (Na2) ebenfalls eine η^4 -Koordination zum Diazadiengerüst aufweist.

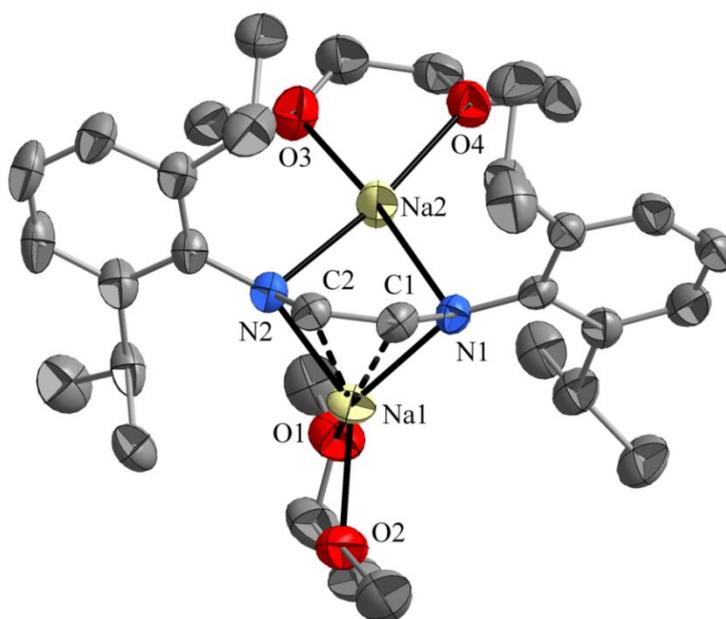


Abbildung 43. Molekülstruktur von $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**30**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Tabelle 14. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**29**) und $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**30**) im Vergleich.

	29		30
Li-N [\AA]	2.099(2)	Na-N1 [\AA]	2.376(3) / 2.401(3)
Li-N' [\AA]	2.032(2)	Na-N2 [\AA]	2.345(3) / 2.385(3)
C-C' [\AA]	1.362(2)	C1-C2 [\AA]	1.351(5)
C-N [\AA]	1.405(1)	C1-N1/ C2-N2 [\AA]	1.406(4) / 1.397(4)
N-Li-N' [$^\circ$]	85.5(7)	N1-Na-N2 [$^\circ$]	75.2(1) / 73.9(1)

Anhand der in Tabelle 14 zusammengefassten Bindungslängen wird der Einfluss der Ionenradien ersichtlich. Aufgrund des zunehmenden Ionenradius $r_{\text{Li}} < r_{\text{Na}}$ ^[133] sind die Na-N-Bindungslängen in **30** deutlich länger als die Li-N-Bindungslängen in **29**. Dadurch sind die N1-Na-N2-Bindungswinkel deutlich kleiner als die entsprechenden N-Li-N'-Bindungswinkel in **29**. Einen weiteren Einfluss auf die Bindungslängen und -winkel im Molekül besitzen die an den Metallionen koordinierten Lösungsmittelmoleküle. Dies wird durch den Vergleich der drei Natrium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **30-32** untereinander belegt.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Natrium-1,4-diaza-1,3-butadienkomplexe **30-32**.

	Na ₂ [DippN-CH=CH-NDipp](DME) ₂ (30)	Na ₂ [DippN-CH=CH-NDipp](DME)(Diglyme) (31)	Na ₂ [DippN-CH=CH-NDipp](Diglyme) ₂ (32)
Na-N1 [Å]	2.376(3) / 2.401(3)	2.432(1) / 1.392(1)	2.368(1)
Na-N2 [Å]	2.345(3) / 2.385(3)	2.441(1) / 1.394(1)	2.417(2)
C1-C2 [Å]	1.351(5)	1.355(2)	1.406(3)
C1-N1/ C2-N2 [Å]	1.406(4) / 1.397(4)	1.405(2) / 1.400(2)	1.385(2)
N1-Na-N2 [°]	75.2(1) / 73.9(1)	72.5(4) / 74.1(4)	75.78(6)

Abbildung 44 verdeutlicht, dass das Rückgrat des Endiamids in allen Verbindungen nahezu planar ist. Der steigende Raumbedarf der chelatisierenden Lösungsmittelmoleküle (DME < Diglyme) wird u.a. durch die Na-N-Bindungslängen in Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)(Diglyme) (**31**) (Tab. 15) ersichtlich. Die Na-N-Bindungslängen bei Koordination des Diglyme-Moleküls am Natriumatom Na1 sind um ca. 0.04 bzw. 0.05 Å länger als die Na-N-Bindungslängen unter Koordination des chelatisierenden DME-Moleküls hinsichtlich des Natriumatoms Na2. Der sterische Anspruch des Diglyme-Moleküls zeigt sich auch bei Betrachtung des Komplexes Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](Diglyme)₂ (**32**). Dieser weist eine zweizählige Rotationssymmetrie um den N-N-Vektor auf, wodurch die beiden Natriumzentren symmetrieäquivalent sind. Beide Natriumatome sind $\kappa N, \kappa N$ -chelatisierend an den Endiamidliganden gebunden. Die N1-C1-Bindung in **32** ist mit 1.385(2) Å geringfügig verkürzt und die C1=C1'-Bindung mit 1.406(3) Å verlängert (vgl. **30**: N1-C1 = 1.406(4) Å, C1-C2 = 1.351(5) Å). Die Differenz zwischen beiden Bindungslängen beläuft sich auf 0.021 Å. Die Annahme eines radikal-anionischen Komplexes widerlegt der Vergleich zu Li^{Me2}DAD^{Dipp}(dme) ^[134]. Der Komplex zeichnet sich durch eine Kurz-lang-kurz-Sequenz mit 1.329(3) Å (N1-C1), 1.448(5) Å (C1-C1') und 1.329(3) Å (C1'-N) aus, in der die Differenz 0.119 Å beträgt.

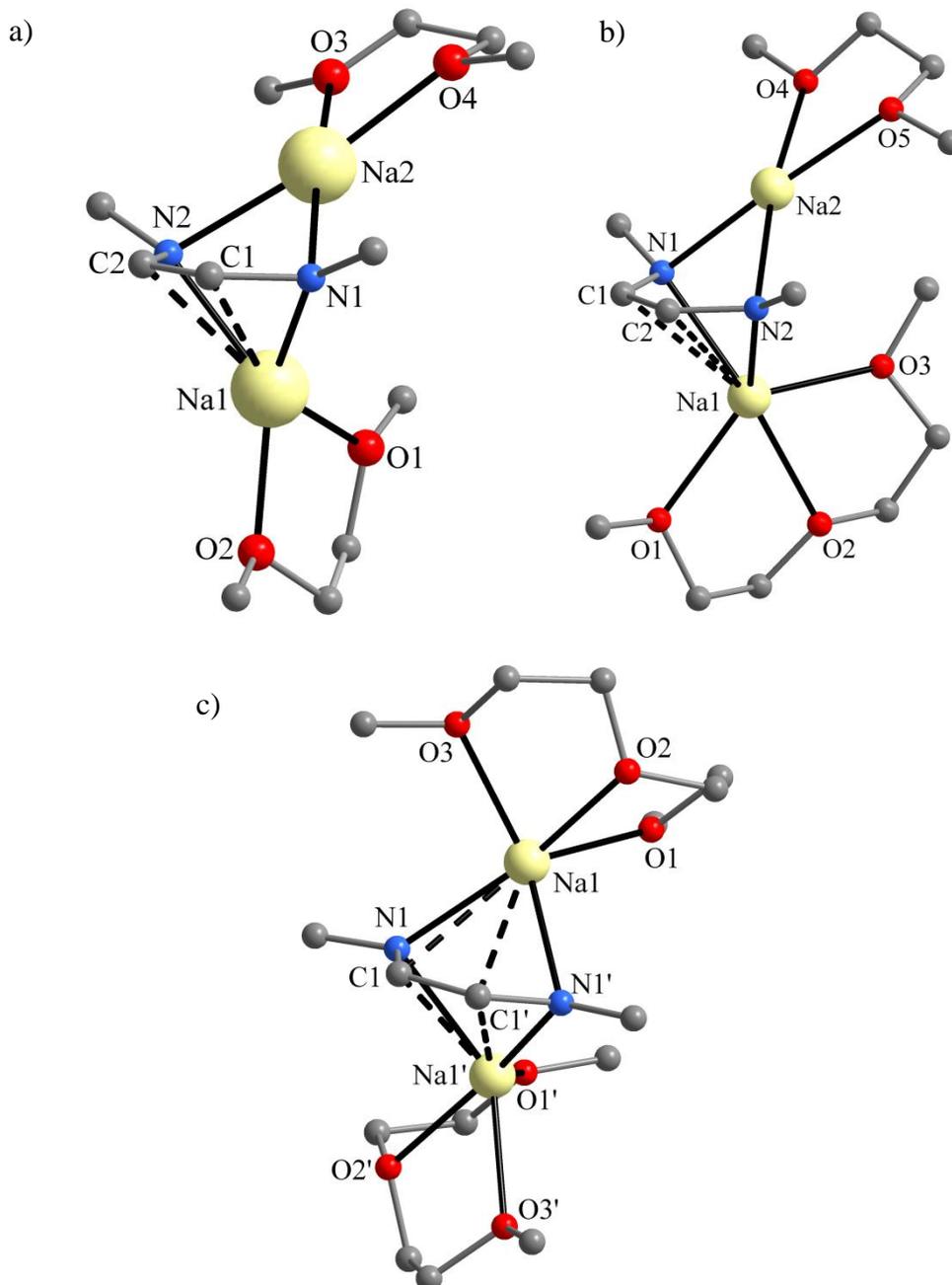


Abbildung 44. Gegenüberstellung der Kernstrukturen von $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**30**) (a), $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})(\text{Diglyme})$ (**31**) (b) und $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{Diglyme})_2$ (**32**) (c). Periphere C-Atome der Dipp-Gruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

In allen Komplexen sind die Natriumatome gegenüber der N-C=C-N-Ebene abgewinkelt und zum Teil verdreht. Zudem besitzen sie verschiedene Koordinationssphären, welche in Abbildung 45 dargestellt sind.

Es ist zu erkennen, dass die Natriumatome im DME-Addukt **30** eine unterschiedliche koordinative Umgebung besitzen. Das Natriumatom Na1 weist eine tetraedrische und das Natriumatom Na2 eine verzerrt quadratisch-planare Anordnung der Ligandhaftatome auf.

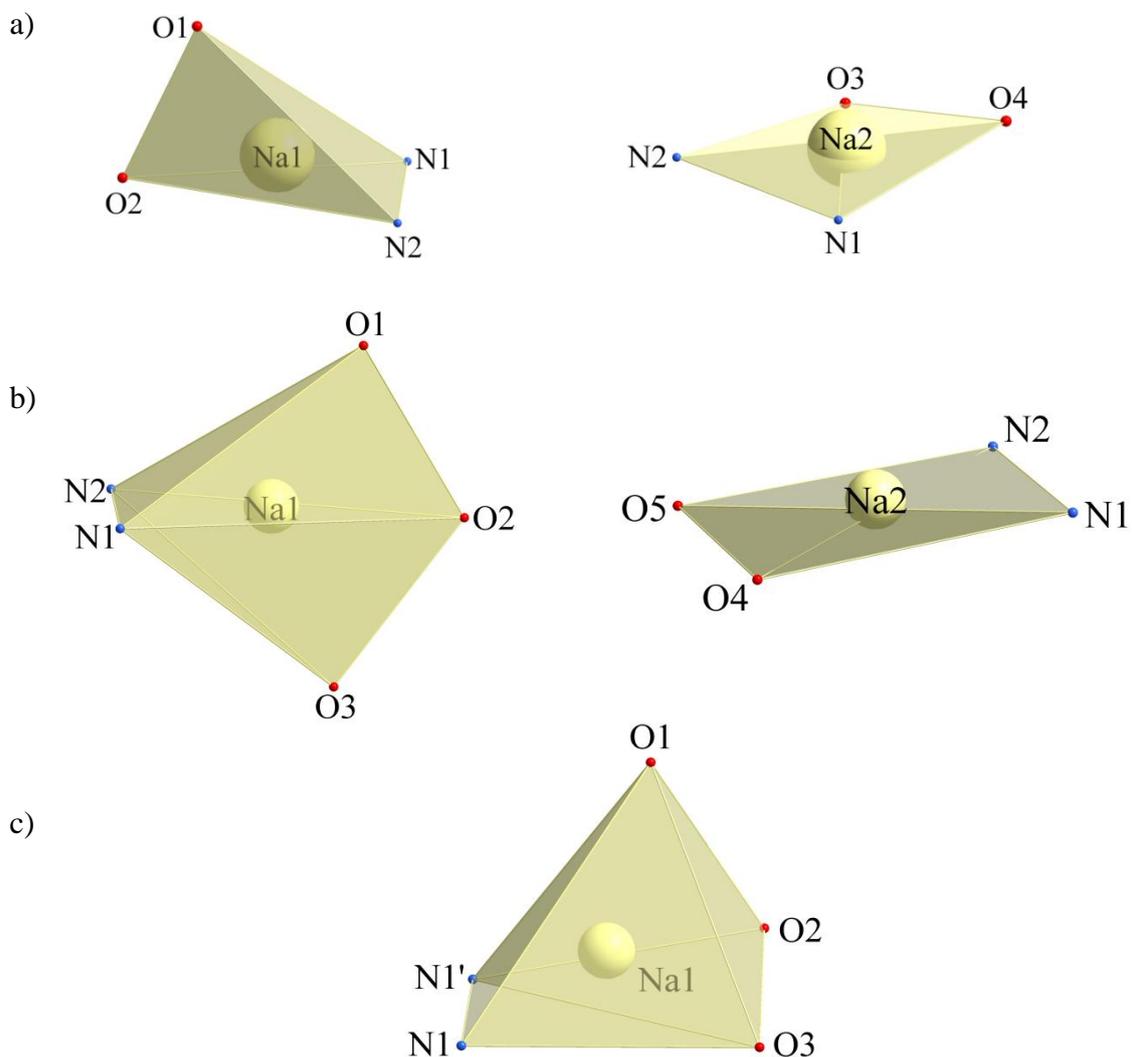


Abbildung 45. Koordinationssphären der Natriumatome innerhalb der Natrium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexe **30** (a), **31** (b) und **32** (c).

Ähnlich verhält es sich bei den mit DME und Diglyme solvatisierten Komplex **31**. Das durch ein Diglyme-Molekül solvatisierte Natriumatom Na1 besitzt eine unregelmäßige Fünffachkoordination. Der Faltungswinkel zwischen der Endiamid-(N1-C1-C2-N2) und der Chelat-Ebene (N1-Na1-N2) beträgt $70.1(1)^\circ$. Die Koordinationssphäre des Natriumatoms Na2 kann wie bei Komplex **30** als verzerrt quadratisch-planar betrachtet werden.

Der Faltungswinkel der Ebenen beträgt hier $49.9(1)^\circ$. In diesem Fall kann nicht unterschieden werden, ob die stärkere Verschiebung des Metalls aus der DAD-Ebene aus sterischen Gründen oder aufgrund einer stärkeren π -koordinierenden Wechselwirkung des Natriumatoms Na1 mit dem DAD-Grundgerüst erfolgt. Letztere könnte durch die kürzeren Na-C-Bindungslängen (Na1-C1 = $2.697(1)$ Å, Na1-C2 = $2.696(1)$ Å) im Vergleich zu den längeren auf das Natriumatom 2 bezogenen Na-C-Bindungslängen von $2.899(1)$ Å (Na2-C1) und $2.894(1)$ Å (Na2-C2) bekräftigt werden. Die symmetrieäquivalenten Natriumatome im Komplex **32** besitzen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung. Die Faltung zwischen den Ebenen NCCN und NNaN beträgt $62.5(1)^\circ$, sodass eine schwache π -koordinierende Wechselwirkung angenommen werden kann. Die Na-C-Bindungslängen ähneln denen in $[\text{Na}_2(\text{L}^{\text{Mes}})(\text{THF})_2]_2$ ^[132]. Die Reihe der 1,4-Diaza-1,3-butadienkomplexe der leichteren Alkalimetalle wird durch den bereits von Panda et al. beschriebenen Kalium-1,4-diaza-1,3-butadienkomplex $\text{K}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\mu\text{-THF})(\text{THF})_4$ ^[78e] vervollständigt.

Der Rubidium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplex **33** sowie der Cäsium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplex **34** weisen im Vergleich zu den zuvor diskutierten Verbindungen eine polymere Struktur (Abb. 47 bzw. Abb. 49) auf, wodurch sich die schlechte Löslichkeit der Verbindungen in Lösungsmitteln wie THF, DME oder Diethylether erklären lässt. Abbildung 46 zeigt die Moleküleinheit $\text{Rb}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{THF})$ von **33** in der asymmetrischen Einheit.

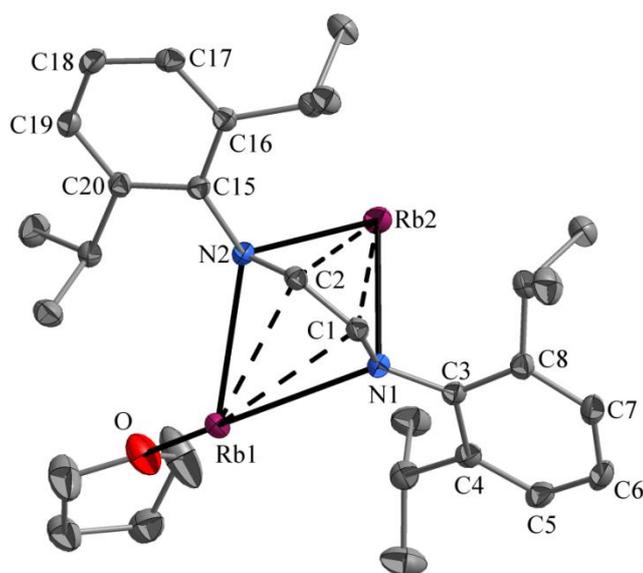


Abbildung 46. Moleküleinheit $\text{Rb}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{THF})$ (**33**) in der asymmetrischen Einheit. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Es handelt sich hierbei um einen zweifach reduzierten Liganden, welcher die typische Lang-kurz-lang-Sequenz der Endiamid-Einheit ($N1-C1 = 1.398(2) \text{ \AA}$, $C1-C2 = 1.364(2) \text{ \AA}$, $C2-N2 = 1.391(2) \text{ \AA}$) aufweist. Die im Komplex gebundenen Rubidiumatome bilden eine schwache π -koordinative Wechselwirkung zur $N-C=C-N$ -Einheit des Liganden aus. Die Faltungswinkel zwischen der Endiamid- und Chelat-Ebene betragen für Rb1 $78.3(1)^\circ$ und Rb2 $64.2(1)^\circ$. Das Rubidiumatom Rb1 ist zudem durch ein THF-Molekül koordinativ abgesättigt. Beide Rubidiumatome zeigen eine η^6 -Wechselwirkung zum benachbarten Dipp-Substituenten, wodurch die Kettenstruktur bedingt wird. Die Rb-C-Bindungslängen liegen im Bereich von $3.175(2)$ - $3.487(2) \text{ \AA}$ und sind kürzer als die durchschnittlichen Rb-C-Wechselwirkungen in $[(RbTMP)(TMEDA)]_2$ mit $3.431(3)$ - $3.706(3) \text{ \AA}$ ^[135]. Grund hierfür könnte die annähernd senkrechte Stellung der Rubidiumatome zur Dipp-Ebene sein. Die Rb-N-Bindungen des Rubidiumatoms Rb1 sind durch die Koordination des THF-Moleküls länger (Rb1-N1 = $2.917(1) \text{ \AA}$, Rb1-N2 = $2.959(1) \text{ \AA}$) als die Rb-N-Bindungen bezogen auf das Rubidiumatom Rb2 (Rb2-N1 = $2.792(1) \text{ \AA}$, Rb2-N2 = $2.883(1) \text{ \AA}$) und stimmen gut mit den Rb-N-Bindungslängen in $[RbN(SiMe_3)_2]_2$ ($2.878(2) \text{ \AA}$, $2.956(2) \text{ \AA}$) ^[136] überein. Die N1-Rb-N2-Bindungswinkel betragen $61.4(4)^\circ$ (Rb1) und $63.8(4)^\circ$ (Rb2).

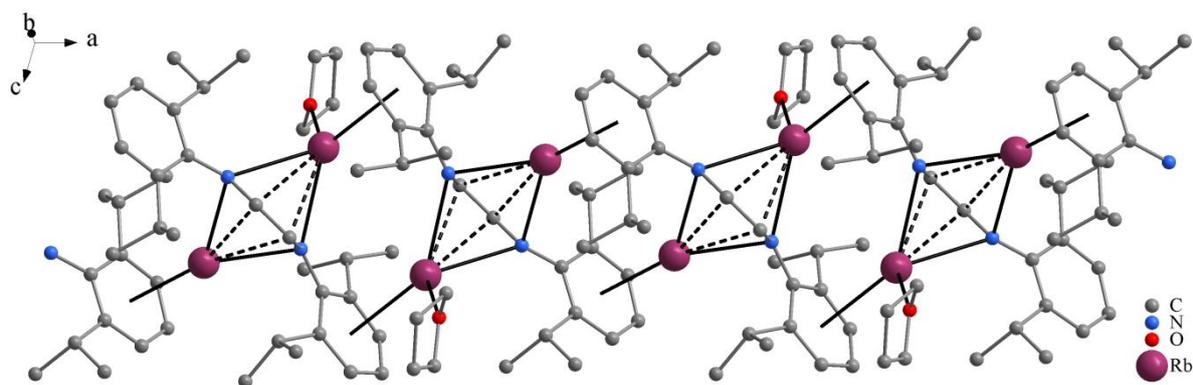


Abbildung 47. Polymere kettenartige Molekülstruktur von $[Rb_2\{DippN-CH=CH-NDipp\}(THF)]_\infty$ (**33**).

Abbildung 48 zeigt die Moleküleinheit $\text{Cs}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})$ im polymeren Cäsium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexes **34**. Es handelt sich auch hier um den zweifach reduzierten Liganden mit einer Lang-kurz-lang-Sequenz innerhalb des Diengerüsts N-C=C-N, welche jedoch durch die im Folgenden beschriebene polymere Struktur nur eine geringe Differenz von 0.009 Å aufweist. Die Bindungslängen betragen N1-C1/N2-C2 1.381(3) Å sowie C1-C2 1.372(4) Å. Beide Cäsiumatome weisen eine schwache sekundäre π -Koordination zur olefinischen C=C-Bindung des Endiamids auf, was durch die Faltungswinkel der Endiamid- und Chelat-Ebene von 72.7(1)° (Cs1) und 74.1(1)° (Cs2) belegt wird. Die Cs-N Bindungslängen liegen mit 2.996(2) Å (Cs1-N1), 3.047(2) Å (Cs1-N2), 3.094(2) Å (Cs2-N1) und 3.145(2) Å (Cs2-N2) im Bereich von denen in $[\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[136].

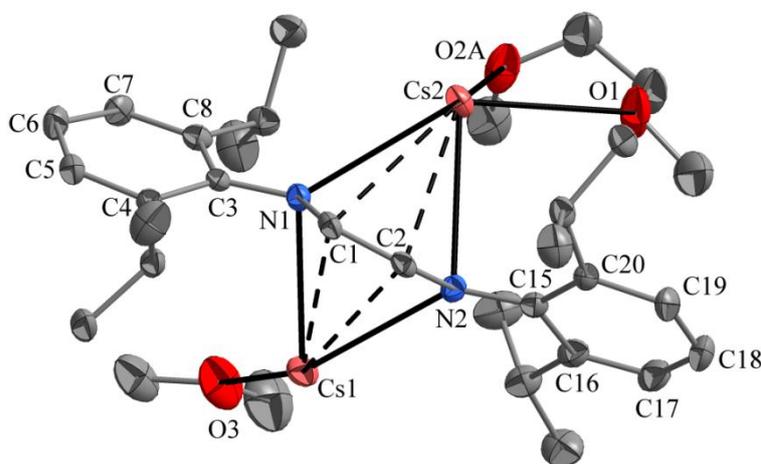


Abbildung 48. Moleküleinheit $\text{Cs}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})$ (**34**) in der asymmetrischen Einheit. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Neben der in der polymeren Molekülstruktur des Rubidium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexes **33** auftretenden Verknüpfung der Moleküleinheiten durch die η^6 -Bindung der Rubidiumatome zum benachbarten Dipp-Substituenten kommt es im Fall von **34** zusätzlich zur Ausbildung einer Schichtstruktur bedingt durch ein verbrückendes DME-Molekül, das an Cs1 koordiniert ist (Abb. 50). Die Koordinationssphäre von Cs1 wird durch eine η^6 -Bindung zum benachbarten Dipp-Substituenten C15-C20 vervollständigt. Die Bindungslänge Cs1-Zentrum(η^6 -Dipp) beträgt 3.216 Å. Im Gegensatz zu Cs1 wird die Koordinationssphäre von Cs2 durch eine η^4 -Bindung zum benachbarten Dipp-Substituenten C3-C8 sowie zu einem chelatisierenden DME-Molekül bestimmt.

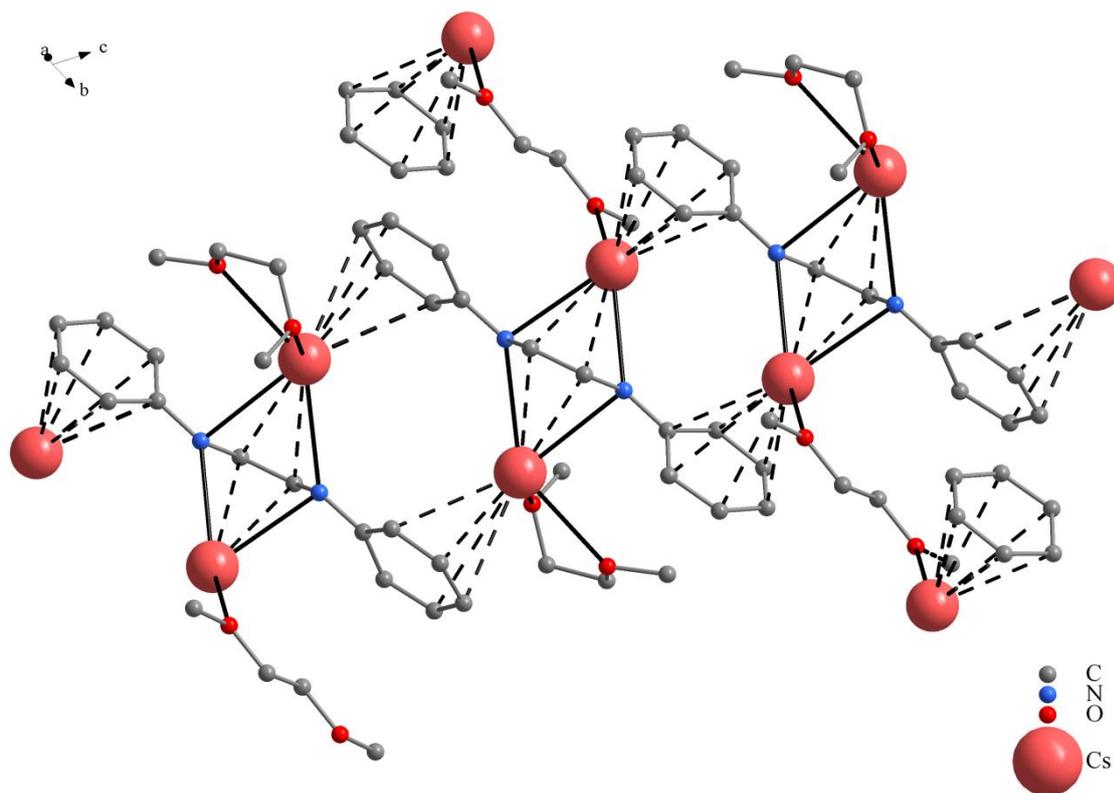


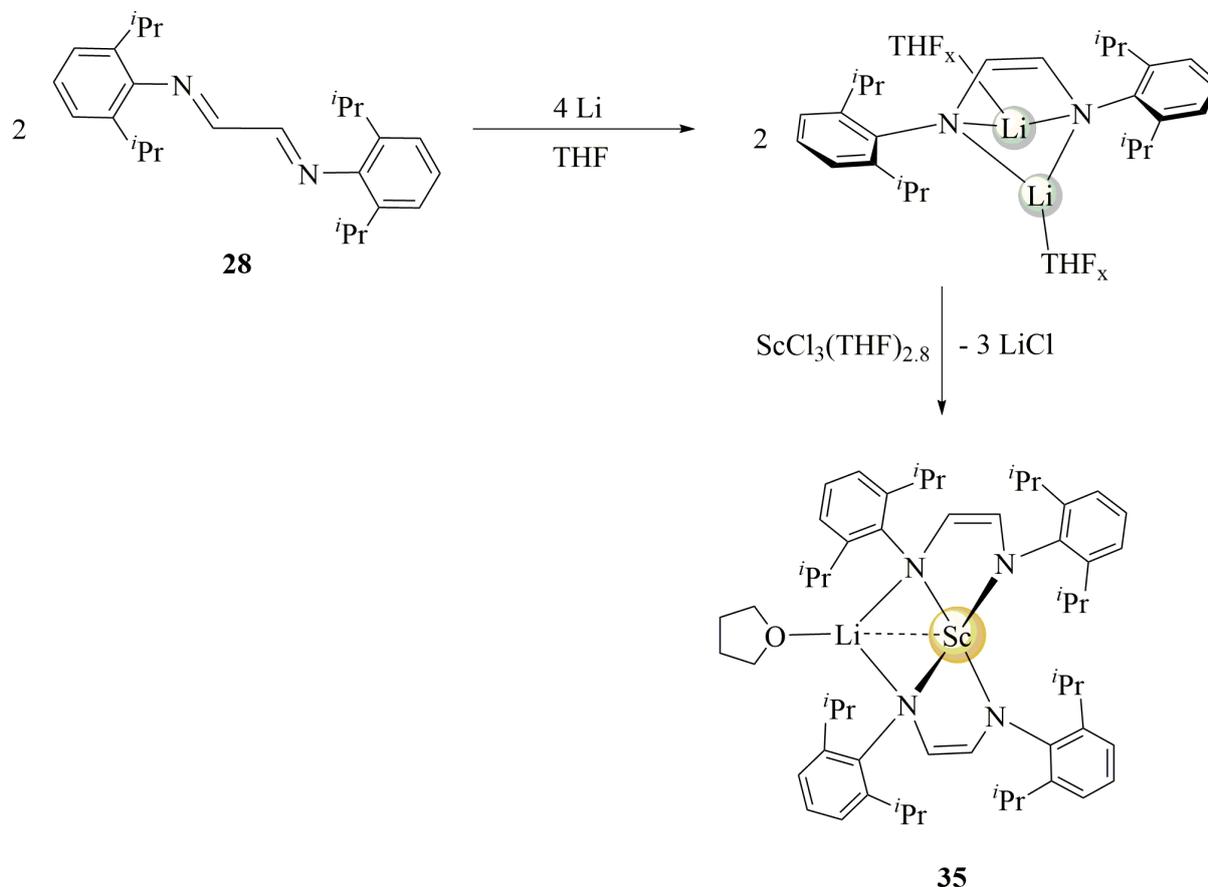
Abbildung 49. 2D-polymere Molekülstruktur von $[\text{Cs}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})]_{\infty}$ (**34**).

Unter Betrachtung der kovalenten Radien $r_{\text{Cs}}+r_{\text{C}} = 3.07 \text{ \AA}$ ^[122] können die Bindungslängen Cs2-C3 (3.848(2) Å) und Cs2-C4 (3.919(2) Å) nicht mehr als koordinative Wechselwirkung beschrieben. Ähnlich verhält es sich im Komplex $[(\text{CsTMP})(\text{TMEDA})]_2$ ^[135].

3.6.2 Seltenerdmetall-Komplexe des *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Synthese von Seltenerdmetall-Komplexen des *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens in Anlehnung an vorherige Arbeiten mit *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)glyoxaldiimin als Edukt ^[137]. Dafür wurde zunächst der Lithium- bzw. Natriumprecursor (**29/30**, Kapitel 3.6.1) entsprechend der zuvor beschriebenen Synthesevorschriften hergestellt und im Molverhältnis 2:1 in THF mit Seltenerdmetallchloriden (Sc (**35**)) (Schema 29), Ln = Ce, Pr) zur Reaktion gebracht. Im Falle des Scandiums konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete blassgelbe Kristallprismen aus

einer gesättigten Toluollösung bei einer Temperatur von 4 °C erhalten werden. Die Ausbeute betrug 48%. Der Komplex zersetzt sich erwartungsgemäß rasch bei Luftkontakt und zeigt eine gute Löslichkeit in THF, DME, Diethylether und Toluol.



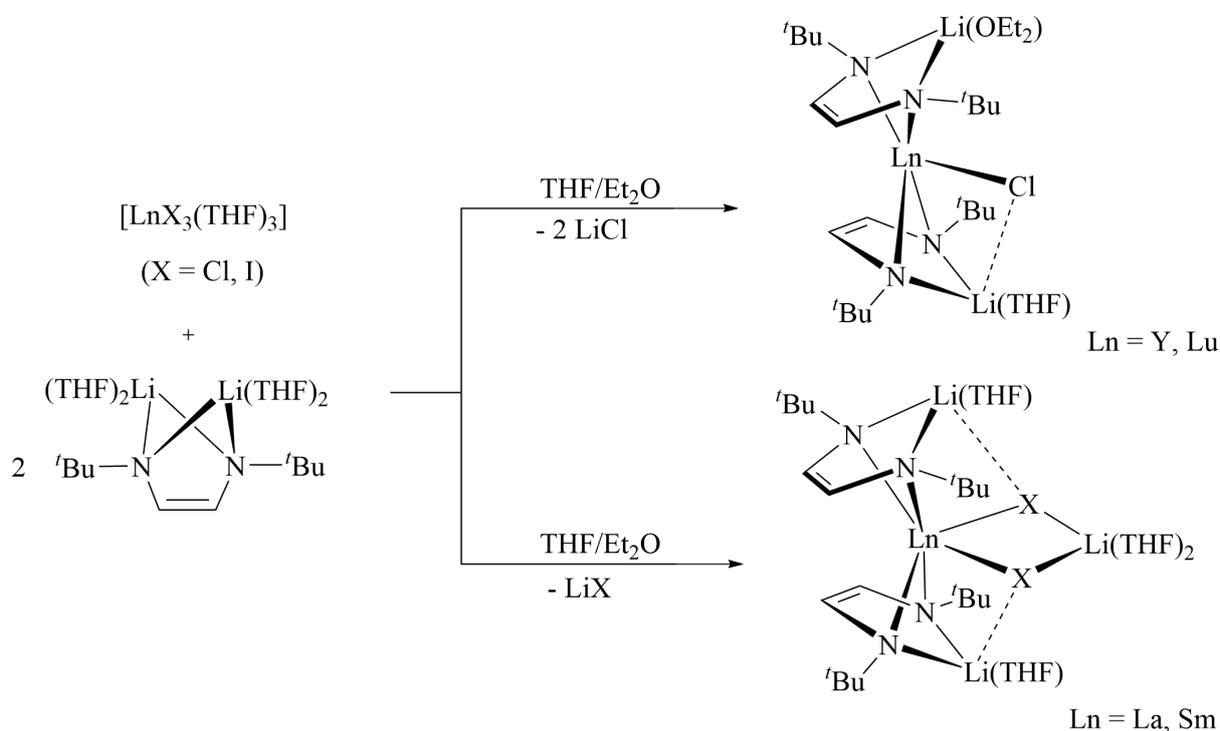
Schema 29. Darstellung des Scandium(III)-diazadien-Komplexes $\text{Sc}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2(\mu_2\text{-Li})(\text{THF})$ (**35**).

Anhand der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kann zweifelsfrei bewiesen werden, dass keiner der beiden bereits literaturbekannten Seltenerdmetall-Komplextypen, welche in Schema 30 ^[137] dargestellt sind, vorliegt. Stattdessen konnte der in Abbildung 50 gezeigte anionische Scandat(III)-komplex $\text{Sc}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2(\mu_2\text{-Li})(\text{THF})$ (**35**) isoliert werden. Das tetraedrisch koordinierte Scandiumatom ist von zwei Diazadienliganden umgeben, welche durch ein Lithiumion miteinander verbrückt sind. Beide Liganden zeigen die für die Endiamid-Struktur typische, jedoch leicht verzerrte Lang-kurz-lang-Sequenz der N-C=C-N-Einheit. Die Bindungslängen der Liganden sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 16. Bindungslängen der Endiamidliganden in $\text{Sc}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2(\mu_2\text{-Li})(\text{THF})$ (**35**).

	[Å]		[Å]
N1-C1	1.424(2)	N3-C27	1.422(2)
C1-C2	1.366(2)	C27-C28	1.370(2)
N2-C2	1.395(2)	N4-C28	1.396(2)



Schema 30. Synthesewege literaturbekannter Seltenerdmetalldiazadien-Komplexe nach Scholz et al. ^[137].

Die Sc-N-Bindungslängen im Bereich von 2.084(1)-2.116(1) Å sind typisch für Sc-N(arylamido)-Bindungslängen ^[138]. Die im Vergleich zu $\text{Cl}_2\text{Sc}[\text{ArNC}(\text{tBu})\text{CHC}(\text{Bu})\text{NAr}]$ ^[138b] kürzeren Sc-C-Bindungsabstände um 2.43 Å deuten auf eine schwache sekundäre π -Wechselwirkung des Metallatoms zur Endiamid-Einheit hin. Bekräftigt wird diese Annahme durch die Faltung der N-C=C-N-Ebenen zur jeweiligen N-Sc-N-Ebene um die N-N-Achsen mit Winkeln von 54.2(1)° und 57.7(1)°.

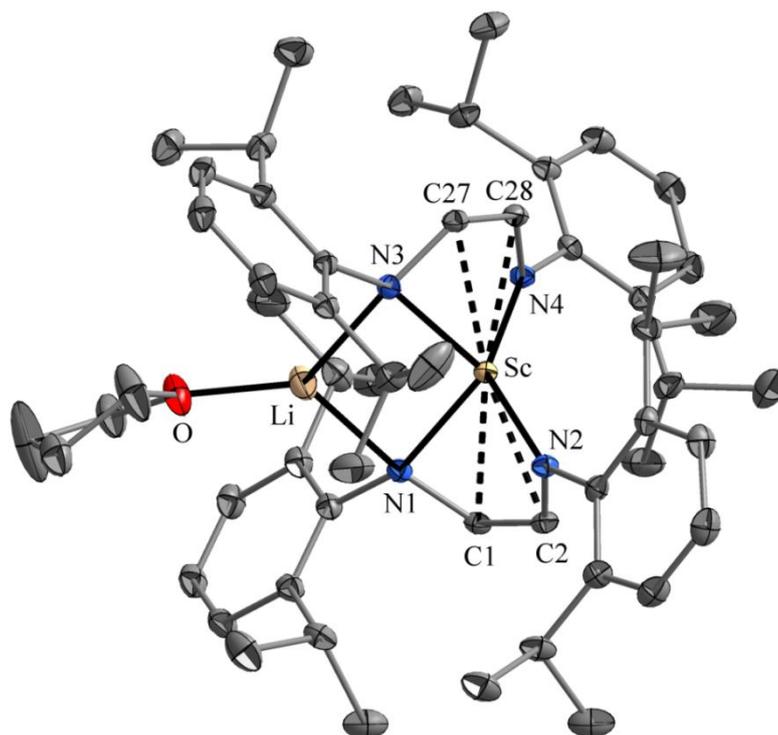


Abbildung 50. Molekülstruktur von $\text{Sc}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2(\mu_2\text{-Li})(\text{THF})$ (**35**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die N-C-C-N-Ebenen der beiden Liganden schließen einen Winkel von $84.2(1)^\circ$ ein. Durch das verbrückende Lithiumion kommt es zur Ausbildung eines planaren ScN_2Li -Rings mit Li-N-Bindungslängen von Li-N1 2.129(3) Å und Li-N3 2.083(3) Å. Diese liegen im Bereich derer von $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**29**). Die Koordinationssphäre des Lithiumions wird durch ein THF-Molekül vervollständigt und ist als trigonal-planar zu beschreiben.

Im Massenspektrum ist kein Molekülionenpeak zu finden. Der Basispeak entspricht dem Fragment $[\text{DAD}^{\text{Dipp}} + 2\text{H}]^+$ mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis $m/z = 378$.

Neben der aromatischen C-H-Streckschwingung bei 3047 cm^{-1} und den symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen der Isopropylgruppen bei 2956 und 2862 cm^{-1} im IR-Spektrum können auch die schwachen C=C-Streckschwingungen des Aromaten bei 1585 und 1534 cm^{-1} beobachtet werden^[81]. Überdies zeigt sich bei 379 cm^{-1} die Bande der Sc-N-Schwingung^[84].

Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der NMR-Spektren verdeutlicht die vollständige Reduktion des Diazadiens zum Endiamid. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das gegenüber dem neutralen Diazadien **28** stark hochfeldverschobene Signal der olefinischen Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 115.1 ppm zu finden. Das dazugehörige Singulett im ^1H -NMR-Spektrum kann dem Signal bei 5.57 ppm zugeordnet werden. Die Zuordnung wird durch die Auswertung des HMBC-Spektrums (Abb. 51) bestätigt.

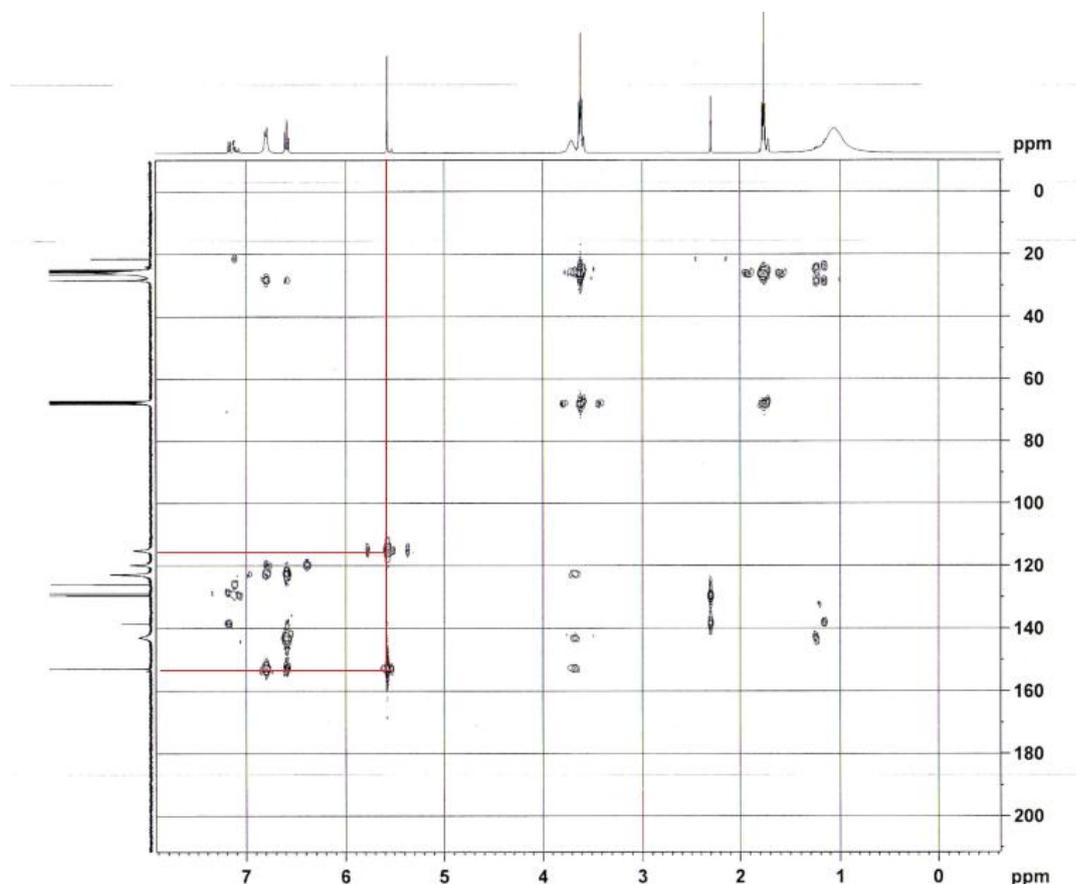


Abbildung 51. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (THF- d_8 / 24 °C) von $\text{Sc}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2(\mu_2\text{-Li})(\text{THF})$ (**35**).

Eine Reaktion des Natrium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexes **30** mit Praseodym(III)-chlorid im Molverhältnis 2:1 in DME führte in sehr geringer Ausbeute zu dem in Abbildung 52 dargestellten anionischen Praseodym(III)-komplex $[\text{Na}(\text{DME})_2]\text{Pr}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2$. Eine Verfeinerung der durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten war nicht möglich. Wie beim Scandium(III)-komplex **35** ist jedoch erkennbar, dass auch hier die Bildung eines ionischen Komplexes unter Bindung zweier Endiamidliganden und einem solvatisierten Natriumion als Gegenion stattfindet.

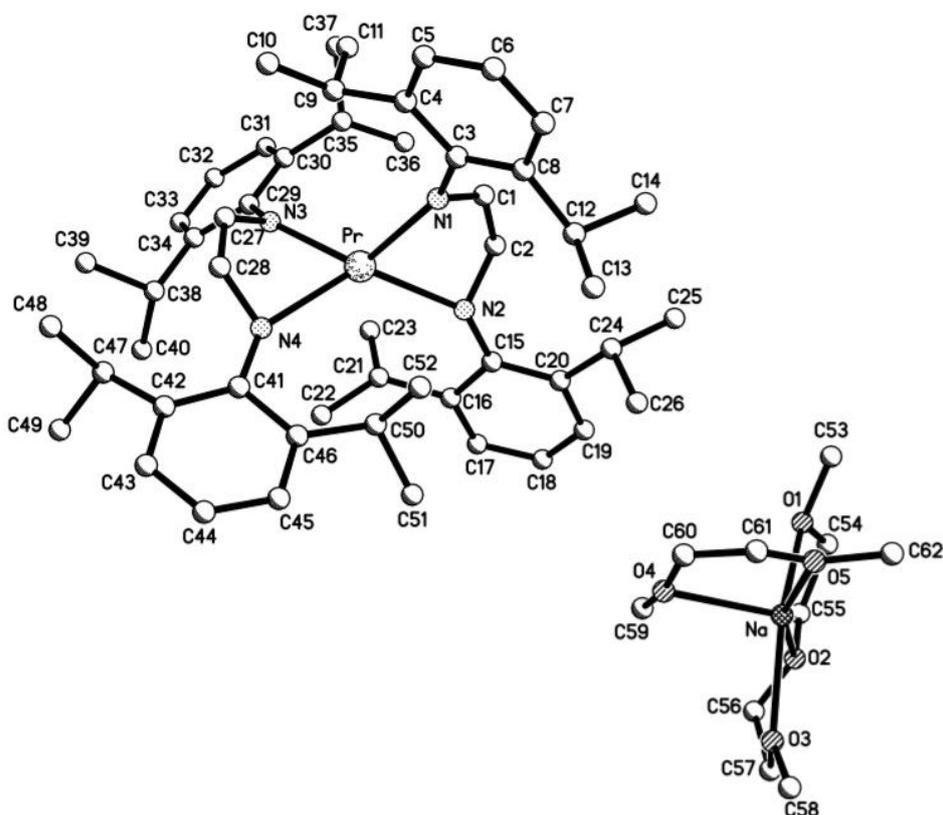


Abbildung 52. Strukturmotiv von $[\text{Na}(\text{DME})_2]\text{Pr}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2$ im Kristall. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Analoge Synthesen unter Verwendung von Cer(III)-chlorid führten bislang zu keinen für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen.

3.6.3 Umsetzung des Lithium-1,4-diaza-1,3-butadien-Komplexes mit N,N' -Diisopropylcarbodiimid

Durch die in Abbildung 53 gezeigte 1,4-Diaza-1,3-butadien-Verbindung $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{-CH=CHN}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}$ ^[140] ist bekannt, dass sich die Stickstoffatome durch Reaktionen der Alkali-1,4-diaza-1,3-butadien-Verbindungen u.a. mit Chlorsilanen substituieren lassen.

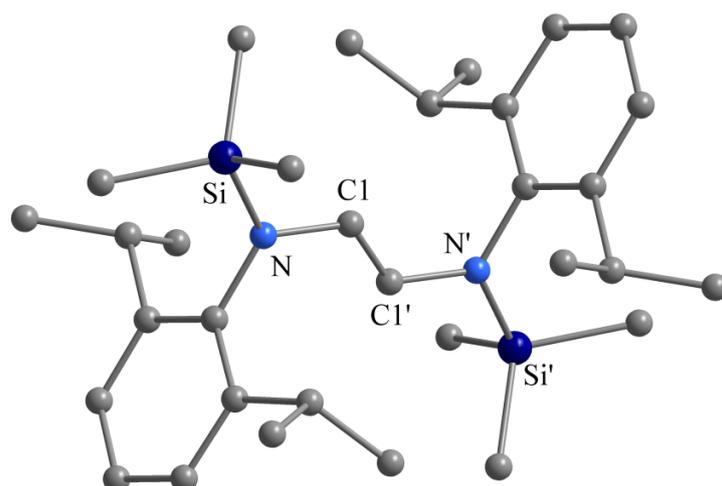
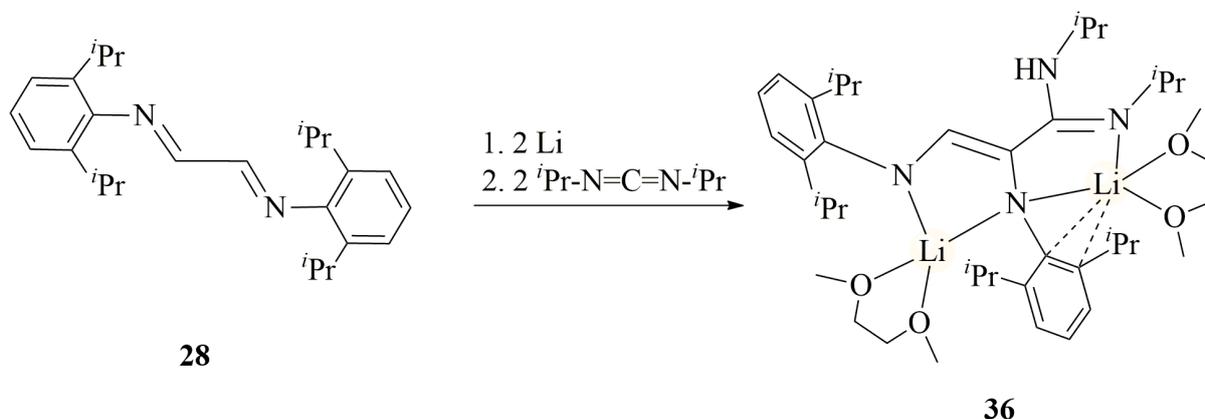


Abbildung 53. Molekülstruktur von $\text{DippN}(\text{SiMe}_3)\text{-CH=CH-N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp}$ im Kristall ^[140].

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit sollte daher untersucht werden, ob und in welcher Form das N,N' -Diisopropylcarbodiimid mit dem Lithiumderivat des 1,4-Diaza-1,3-butadiens reagiert. Dafür wurde zunächst die Verbindung **28** in THF gelöst und mit einem Überschuss an Lithiummetall zur Reaktion gebracht. Anschließend erfolgte die Umsetzung des Lithiumintermediats mit N,N' -Diisopropylcarbodiimid im Molverhältnis 1:2 bei Raumtemperatur, wobei ein Farbwechsel von kirschrot zu dunkelrot stattfand (Schema 31). Danach wurde das THF vollständig im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand aus DME umkristallisiert. Durch Lagerung bei 4 °C für 24 Stunden konnten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete, gelbe Kristallplättchen in einer Ausbeute von 56% gewonnen werden.



Schema 31. Darstellung des N,N' -Dialkylcarbodiimid-Insertionsprodukts $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CNDipp-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})](\text{DME})_2$ (**36**).

Die Verbindung **36** zeigt eine gute Löslichkeit in Lösungsmitteln wie THF, DME und Diethylether und eine geringe Löslichkeit in Toluol. Zudem ist das Produkt sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 106 °C. Abbildung 54 zeigt die Addition des Carbodiimids an das Kohlenstoffatom C1 des Diazadiens. Es ist nur eines der zwei zueinander enantiomeren Moleküle in der asymmetrischen Einheit dargestellt.

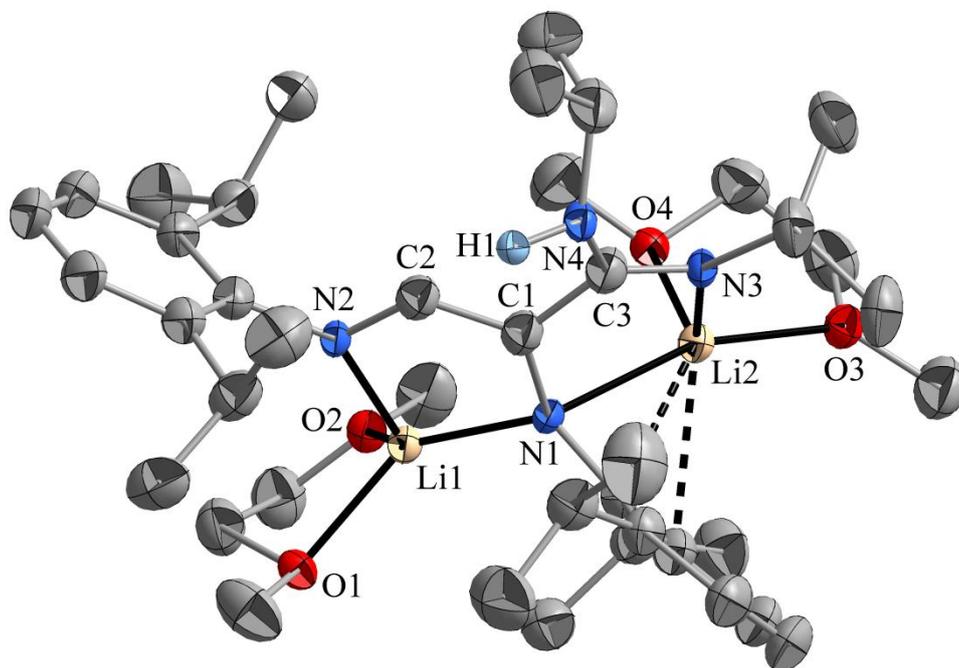


Abbildung 54. Molekülstruktur von $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CNDipp-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^t\text{Pr})](\text{DME})_2$ (**36**) im Kristall. Darstellung der Ellipsoide von Li, N und O mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Es kommt zu einer Delokalisierung der π -Elektronen über die Diazadieneinheit und zu einer starken Verkürzung der N2-C2-Bindungslänge auf 1.341(2) Å. Die C2-C1-Bindung mit 1.374(2) Å kann als Doppelbindung beschrieben werden. Die Bindung C1-N1 mit einer Bindungslänge von 1.435(2) Å stellt eine Einfachbindung dar. Durch die Koordination des Lithiumatoms Li1 zu den Stickstoffatomen N1 und N2 kommt es zur Ausbildung eines planaren, fünfgliedrigen Rings, in dem das Lithiumatom Li1 eine tetraedrische Koordinationsumgebung aufweist. Die Li-N-Bindungslängen von Li1-N1 2.021(3) Å und Li1-N2 1.967(3) Å liegen im Bereich der Vergleichsverbindung $[\text{2-(SMe)-C}_6\text{H}_4\text{NHLi}]$ ^[141]. Der N1-Li1-N2-Winkel beträgt 90.6(1)°. Durch die Bindung der Amidinateinheit an das DAD-System kommt es zur Einführung eines weiteren Stickstoff-Donoratoms, wodurch ein neuartiger, dreizähliger Ligand gebildet wird. Das Lithiumatom Li2 weist eine η^3 -Aza-allyl-

Ergebnisse und Diskussion

Koordination unter Beteiligung des Arylrings auf. Die Li-C(η^2)-Abstände sind vergleichbar mit denen in $[\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Dipp}_2]_2$ ^[142].

Im ^7Li -NMR-Spektrum sind die für die zwei unterschiedlich koordinierten Lithiumatome zu erwartenden Signale bei 2.90 und 1.40 ppm zu finden. Mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektren konnten alle weiteren chemischen Verschiebungen zweifelsfrei den entsprechenden funktionellen Einheiten zugeordnet werden, was darauf hindeutet, dass die Festkörperstruktur in Lösung erhalten bleibt. Die Signale sind in Tab. 17 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass das Signal der CH-Gruppe der Dieneinheit im Vergleich zum freien Diazadien **28** (δ_{H} 8.12 ppm, δ_{C} 164.3 ppm) deutlich hochfeldverschoben, jedoch gegenüber dem Lithium-DAD-Komplex **29** (δ_{H} 5.54 ppm, δ_{C} 121.6 ppm) tieffeldverschoben vorliegt. Diese Tatsache könnte aus der wesentlich schwächeren Wechselwirkung des Lithiumatoms Li1 zu den Stickstoffatomen des Diengerüsts basierend auf den Li-C(η^2)-Abständen im Molekül resultieren.

Tabelle 17. Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen von $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CNDipp-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})](\text{DME})_2$ (**36**).

	^1H -NMR-Spektrum δ [ppm]	^{13}C -NMR-Spektrum δ [ppm]
C_{ipso} Dipp	-	156.7 / 153.6
C_{o} Dipp	-	143.3 / 136.0
C_{m} Dipp	d, 6.84 / 6.73 $^3J(\text{H,H}) = 7.60 / 7.20$ Hz	123.0 / 122.8
C_{p} Dipp	t, 6.64 / 6.04 $^3J(\text{H,H}) = 7.60 / 7.20$ Hz	120.1 / 109.5
CH ^iPr -Dipp	m, 3.80 - 3.91 m, 3.52 - 3.65	27.7 / 27.0
CH_3 ^iPr -Dipp	m, 1.04 - 1.16 d, 0.86 $^3J(\text{H,H}) = 6.00$ Hz	25.8 / 25.0
CH DAD	s, 6.77	146.1
C_{q} DAD	-	163.2
C_{q} NCN	-	148.3
CH ^iPr	m, 3.80 - 3.91 m, 3.52 - 3.65	48.6 / 47.4
CH_3 ^iPr	m, 1.04 - 1.16	24.2 / 24.1
NH	s_{br} , 5.00	-
CH_2 DME	3.42	72.6
CH_3 DME	3.26	58.9

Ergebnisse und Diskussion

Im Massenspektrum der Verbindung **36** konnte kein Molekülionenpeak gefunden werden. Der Basispeak wird durch das Fragment [DippN-CH=CNDipp-C(NⁱPr)(NHⁱPr)]⁺ mit $m/z = 504$ gebildet. Weiterhin ist das Fragment [DADDipp + 2H]⁺ bei $m/z = 378$ zu beobachten.

Das IR-Spektrum zeigt neben den Valenz- und Deformationsschwingungen der aliphatischen und aromatischen CH-Einheiten eine schwache Bande bei 1632 cm^{-1} , welche der C=N-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Zudem sind die C=C-Valenzschwingungen des Dipp-Substituenten als Banden mittelstarker bzw. starker Intensität bei 1578 und 1527 cm^{-1} zu finden.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist es gelungen, 36 neue Verbindungen mit stickstoffhaltigen Chelatliganden wie den Amidinaten, Guanidinen und 1,4-Diaza-1,3-butadienen zu synthetisieren und umfassend mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und weiteren instrumentellen Analysemethoden zu charakterisieren.

Im Bereich der Amidinatkomplexe der Seltenerdmetalle ausgehend vom unsymmetrisch substituierten Liganden $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^-$ gelang es, vier neue Verbindungen zu synthetisieren. Der Scandium-Komplex $\text{Sc}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ (**1**) sowie der Holmium-Komplex $\text{Ho}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ (**2**) stellen homoleptische, lösungsmittelfreie Tris(amidinat)-Komplexe dar, in denen die Liganden chelatartig an das Metallzentrum gebunden vorliegen. Im Falle des Lanthans konnte der solvatisierte La(III)-tris(amidinat)-Komplex $\text{La}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3(\text{DME})$ (**3**) gewonnen werden. Die Koordination des zusätzlichen Lösungsmittelmoleküls kann mit dem größeren Ionenradius des Lanthans im Vergleich zum Holmium begründet werden. Beim Syntheseversuch ausgehend von Cer(III)-chlorid kam es zur Koordination eines vierten Amidinatliganden unter Bildung eines Cerat(III)-Komplexes. In den Komplexen $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Ce}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_4$ (**4a**, **4b**) gehen drei der Liganden eine η^2 -Koordination ein. Der vierte Ligand weist eine η^1 -Koordination auf.

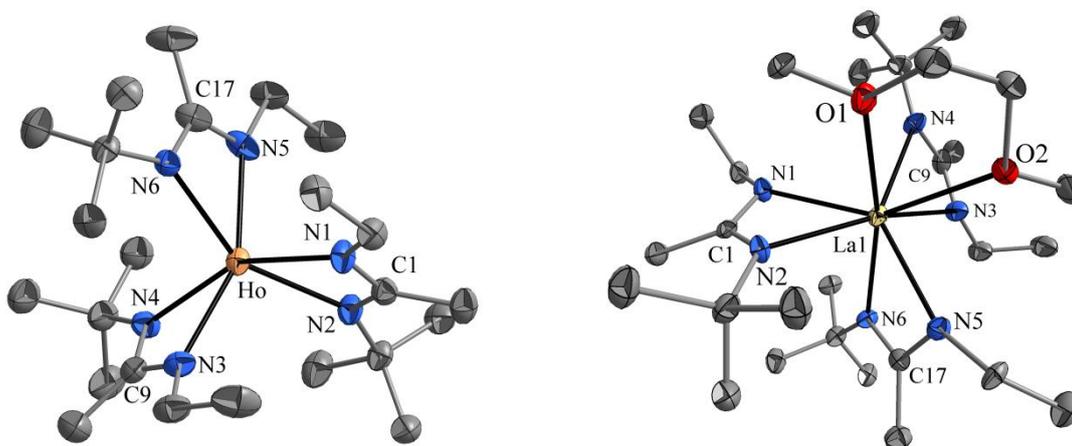


Abbildung 55. Molekülstrukturen von $\text{Ho}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ (**2**) und $\text{La}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3(\text{DME})$ (**3**).

Zusammenfassung

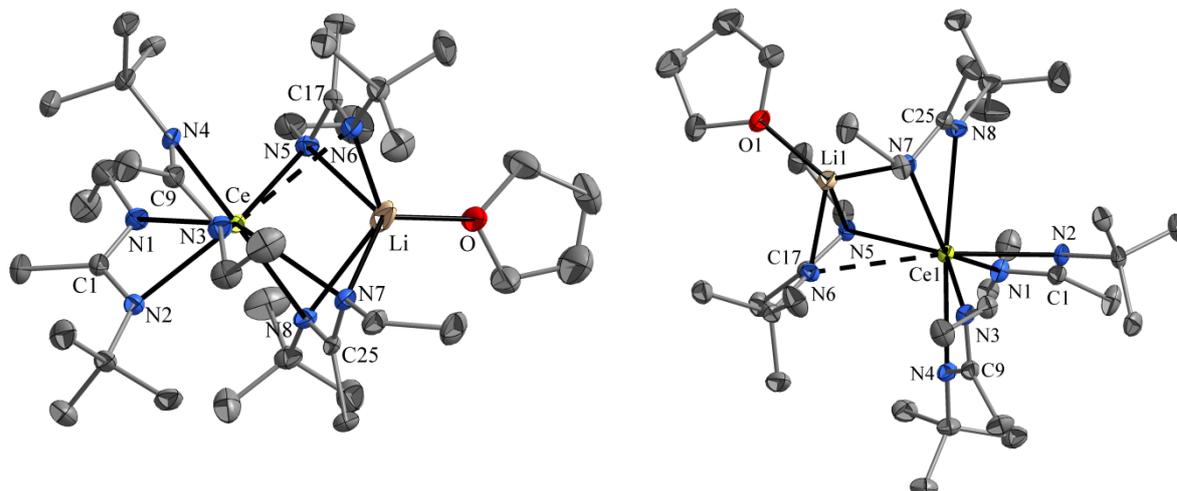


Abbildung 56. Molekülstrukturen von $[\text{Li}(\text{THF})]\text{Ce}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_4$ (**4a**, links; **4b**, rechts).

Die Arbeit umfasst weiterhin die Synthese und Charakterisierung von *o*-Carboranylaminidat-Komplexen der Elemente der vierten Hauptgruppe. Dafür wurde das Lithium-*ortho*-carboranylaminidat $\text{Li}[\text{HL}]$ ($\text{HL} = [o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$) mit verschiedenen Diorgano-Elementchloriden des Typs R_2ECl_2 im Molverhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich, dass die beschriebene Reaktion zu zwei verschiedenen Verbindungsklassen führt, die eine systematische Abhängigkeit vom Element E aufweisen. Im Falle des Siliciums trat bevorzugt die Bildung von Produkten des Typs $\text{R}_2\text{E}[\text{L}]$ (**5-7**) auf, während die schwereren Homologen Zinn und Blei Produkte vom Typ $\text{R}_2\text{ECl}[\text{HL}]$ (**9-13**) bildeten. Vom Element Germanium gelang es, Verbindungen (**8**, **14**) beider Produkttypen, die im Gleichgewicht zueinander stehen, zu synthetisieren. Mit der Verbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{L}](\text{THF})$ (**15**) konnte zudem ein solvatisiertes Zinnanalogon kristallisiert werden.

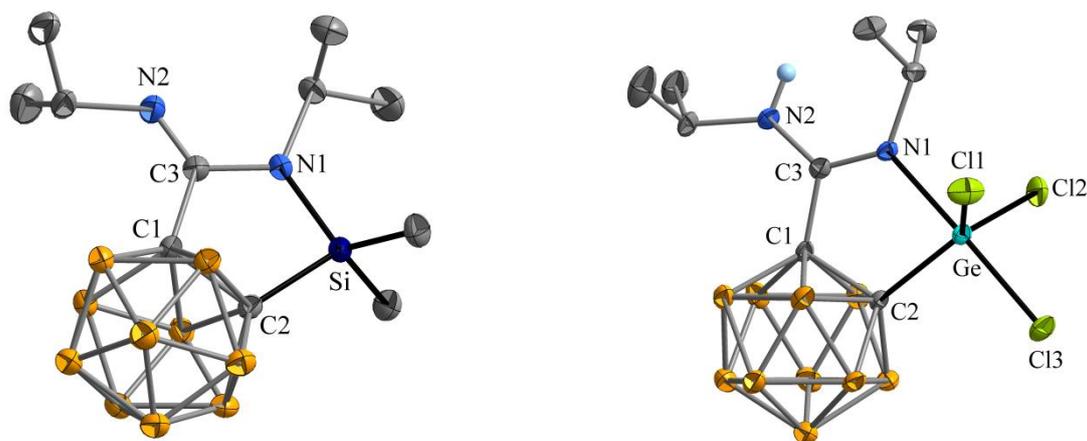


Abbildung 57. Molekülstrukturen von $\text{Me}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**6**) und $\text{Cl}_2\text{GeCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**8**).

Zusammenfassung

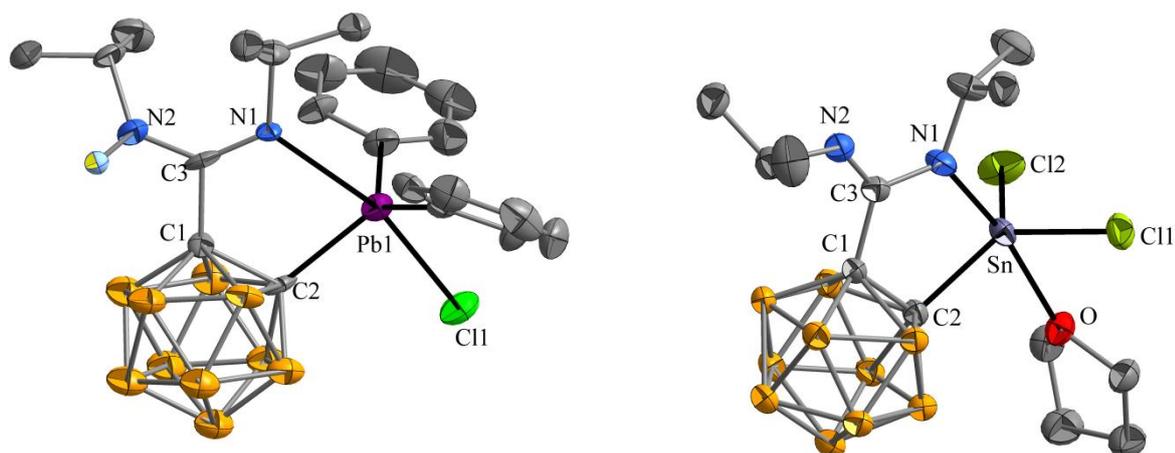


Abbildung 58. Molekülstrukturen von $\text{Ph}_2\text{PbCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**13**) und $\text{Cl}_2\text{Sn}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-C}(\text{NiPr}_2)]$ (**15**).

Es kann folglich angenommen werden, dass die Reaktion zwischen $\text{Li}[\text{HL}]$ und R_2ECl_2 hauptsächlich von der Lewis-Acidität des Elements E abhängt. Daher sollte die Bildung von Produkten des Typs $\text{R}_2\text{E}[\text{L}]$ im Allgemeinen für kleine E-Atome mit einer hohen Oxidationszahl bevorzugt werden. Für „weiche“ E-Atome ist die direkte Bildung des $\text{R}_2\text{ECl}[\text{HL}]$ -Produkts zu erwarten. Diese Annahme passt zur Betrachtung der E-N-Bindung in beiden Arten von Molekülstrukturen, da ein signifikanter Anstieg der Kovalenz von $\text{R}_2\text{ECl}[\text{HL}]$ zu $\text{R}_2\text{E}[\text{L}]$ beobachtet wurde.

Neben dem *ortho*-Carboran wurden auch Umsetzungen der *meta*- und *para*-Carborane durchgeführt. Die Reaktionen ausgehend vom *meta*-Carboran unter Deprotonierung mittels *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden im Molverhältnis 1:1 führten überraschenderweise nicht zu den angenommenen und zum *ortho*-Carboran analogen Lithium-*meta*-carboranylamidinaten der Zusammensetzung $[\text{C}_2\text{H}_{11}\text{B}_{10}\text{-RNCN}(\text{LiS}_x)\text{R}]$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Cy}$). Stattdessen trat eine Deborierungsreaktion des icosaedrischen Carborankäfigs ein, bei der sich eine BH-Gruppe vom Käfig löst und in einen neuartigen *nido*-Carboran-anellierten Diazadiborepinring eingebaut wird. Daraus resultierten die Verbindungen **16-18** des Typs $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{NR})_2\text{BH}(\text{NR})_2\text{C})](\text{S})_2$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Cy}$; $\text{S} = \text{THF}, \text{Et}_2\text{O}, \text{DME}$).

Zusammenfassung

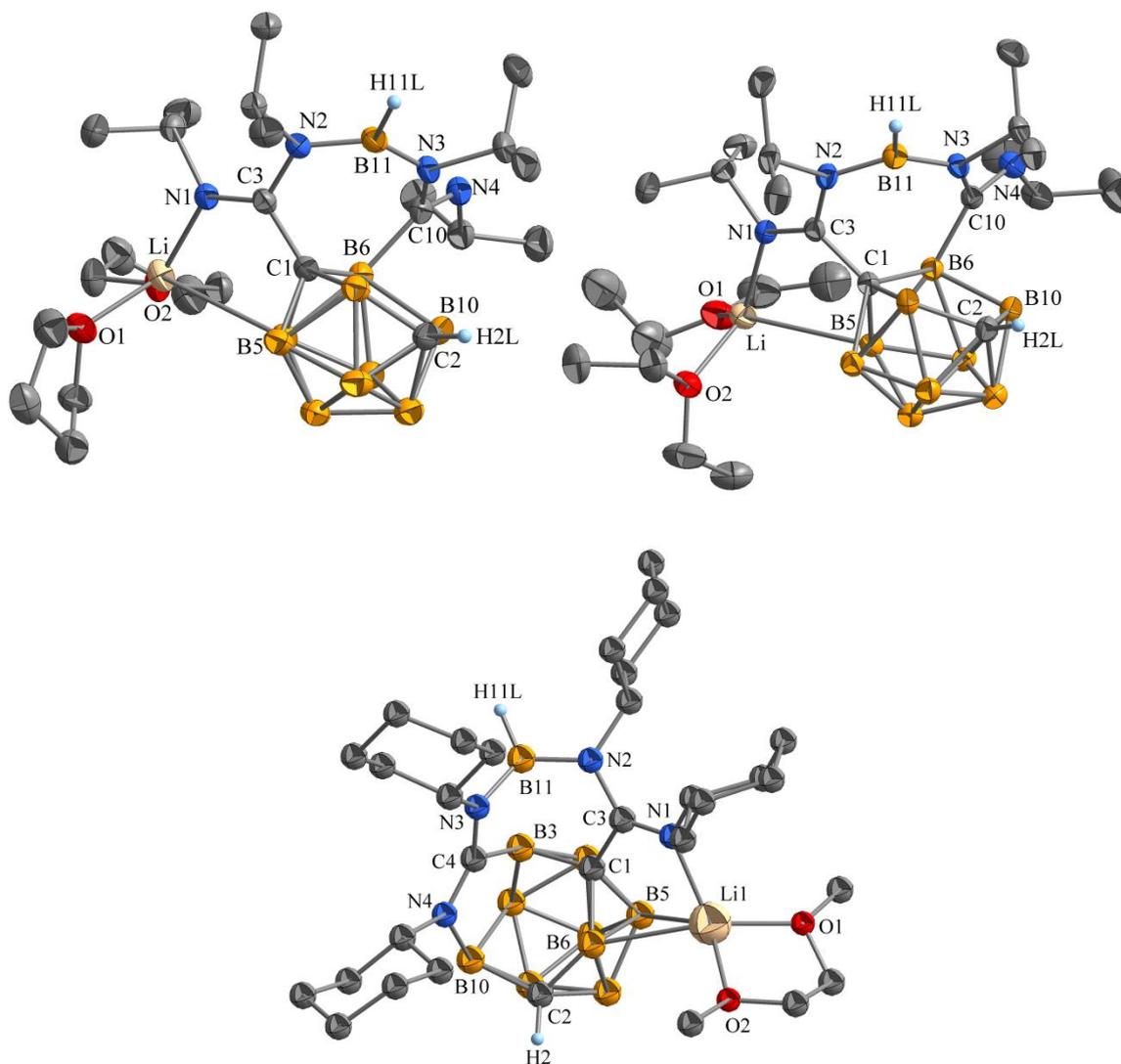


Abbildung 59. Molekülstrukturen von $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{THF})_2$ (**16**) (oben links), $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{Et}_2\text{O})_2$ (**17**) (oben rechts) und $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{NCy})_2\text{BH}(\text{NCy})_2\text{C})](\text{DME})$ (**18**) (unten).

Reaktionen des *para*-Carborans durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit *N,N'*-Dialkylcarbodiimiden im Molverhältnis 1:1 führten bevorzugt zur Bildung der zweifach substituierten *para*-Carboranylamidinat-Verbindungen des Typs $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\{\text{C}(\text{NR})(\text{NR}(\text{Li}(\text{S}_x))_2)\}_2$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Cy}; \text{S} = \text{THF}, \text{DME}$) (**19, 20**), die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen eindeutig nachgewiesen werden konnten.

Zusammenfassung

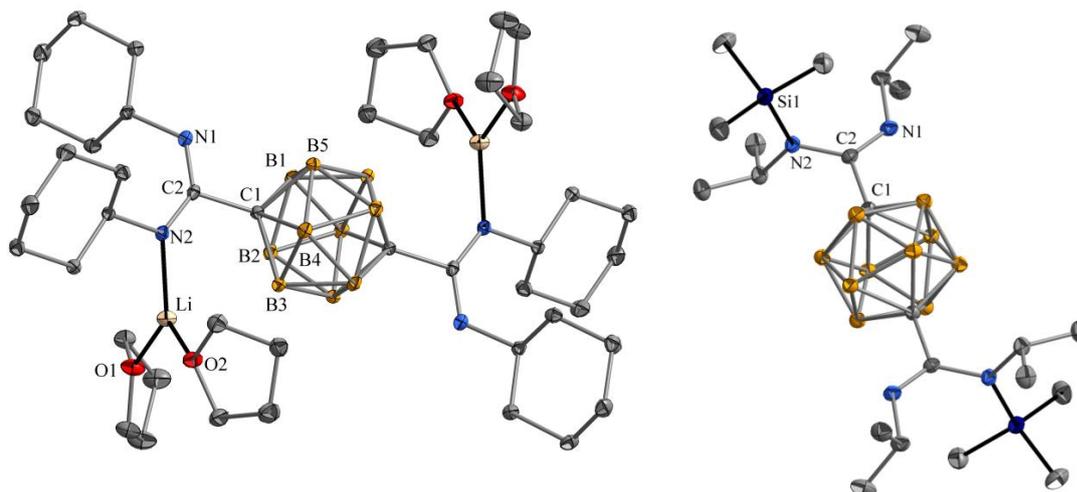


Abbildung 60. Molekülstrukturen von $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ (**20**) (links) und $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{}^i\text{PrNCN}(\text{SiMe}_3)\text{}^i\text{Pr}]_2$ (**21**) (rechts).

In einer Folgereaktion der Lithiumsalze mit Chlorotrimethylsilan konnten Substitutionsreaktionen an den Stickstoffatomen (Verbindungen **21**, **22**) durchgeführt werden.

Ein weiteres Themengebiet war die Synthese von neuen Lithiumguanidinat-Precursoren sowie Guanidinate des dreiwertigen Antimons und Scandiums. Die Synthese der Lithiumguanidinat-Precursoren erfolgte unter Einführung einer Aziridyl-Gruppe am zentralen Kohlenstoffatom der NCN-Einheit durch Umsetzung der entsprechenden N,N' -Dialkylcarbodiimide mit N -Lithioaziridin im Molverhältnis 1:1. Es stellte sich heraus, dass die Aziridylgruppe eine überraschend hohe Donorfähigkeit aufweist, sodass die Reaktion nicht zu den für Amidinate und Guanidinate typischen leiterartigen Strukturen führte, sondern zu neuen Strukturen der Zusammensetzungen $\text{Li}_4[\text{}^i\text{C-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (**23**) und $\text{Li}_2[\text{}^i\text{C-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**).

Zusammenfassung

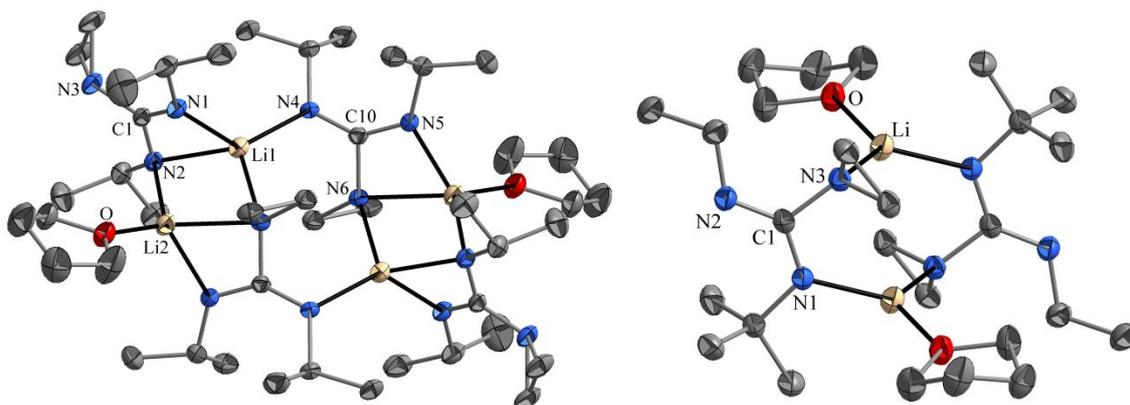


Abbildung 61. $\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2$ (**23**) (links) und $\text{Li}_2[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**) (rechts).

Die folgenden Abbildungen zeigen die Guanidinat-Komplexe des Scandiums bzw. des Antimons, die anhand der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden konnten. Im Scandium(III)-guanidinat-Komplex $\text{Sc}[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**) ist das Scandiumatom von drei zweizähligen Liganden umgeben. Für die Antimon(III)-guanidinat-Komplexe $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (**26**) und $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NEt})]_3$ (**27**) stellte sich hingegen heraus, dass alle Liganden in der eher selten auftretenden monodentaten Koordination an das Metallzentrum binden. Es zeigte sich zudem, dass die Art des Komplexes maßgeblich durch die Wahl der Substituenten am Guanidinatgerüst beeinflusst werden kann. So kam es trotz eines stöchiometrischen Verhältnisses von 3:1 nicht zur Bildung des Tris(guanidinat)-Komplexes $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$, sondern zur Bildung des dargestellten Bis(guanidinato)-amido-komplexes **26**.

Zusammenfassung

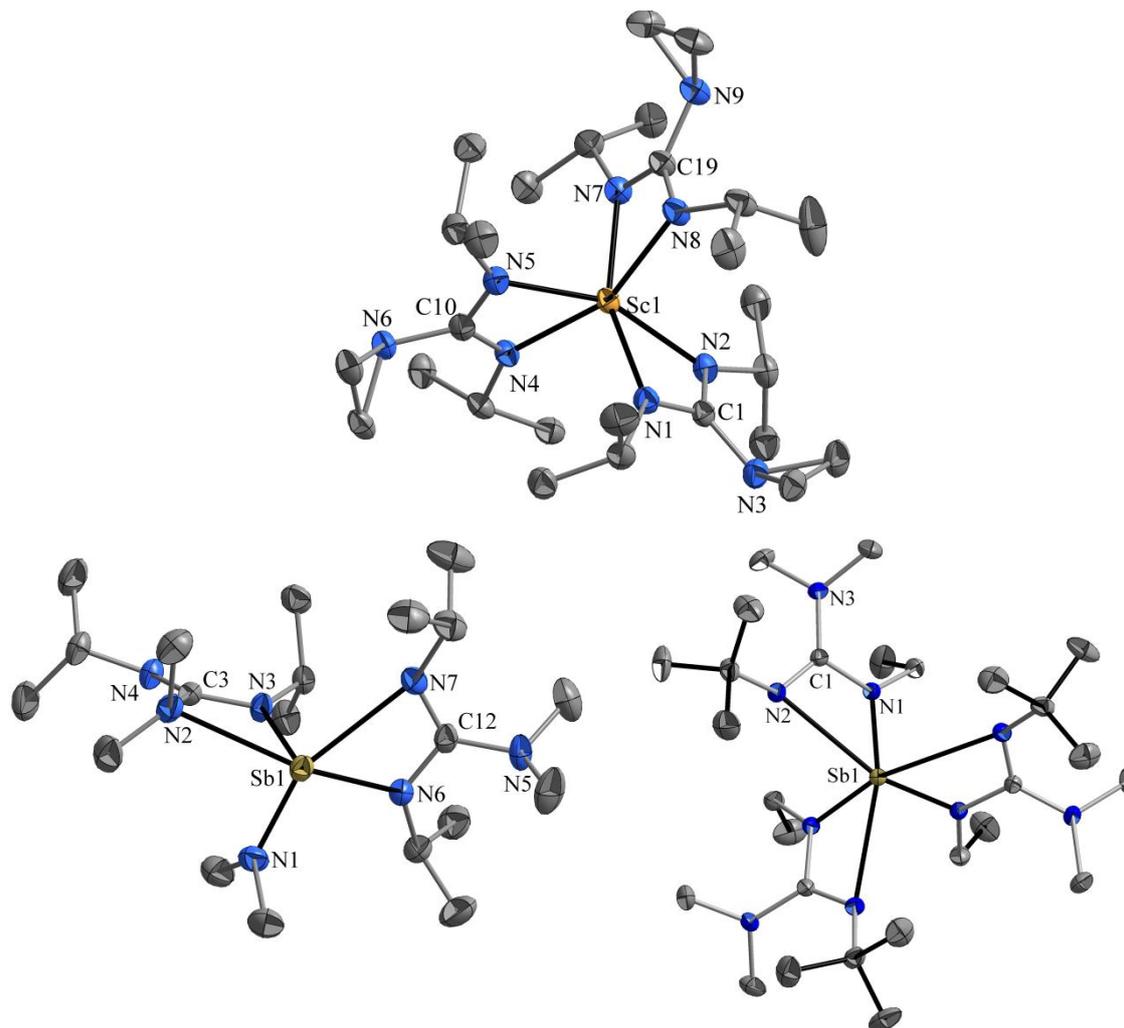


Abbildung 62. Molekülstrukturen von $\text{Sc}[c\text{-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_3$ (**25**) (oben), $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2(\text{NMe}_2)$ (**26**) (unten links) und $\text{Sb}[\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NEt})_3]_3$ (**27**) (unten rechts).

Das letzte Themengebiet beinhaltet die Synthese neuer 1,4-Diaza-1,3-butadien-Komplexe der Alkalimetalle ausgehend von der Verbindung $\text{DippN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NDipp}$ (**28**). Durch direkte Metallierung unter zweifacher Reduktion des Diazadiens konnten die Verbindungen **29-32** der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_2[\text{DippNCH}=\text{CHNDipp}](\text{S}_x)$ synthetisiert werden. Alle Verbindungen liegen in Form des Endiamids vor, welches sich durch seine typische Lang-kurz-lang-Sequenz gegenüber der Kurz-lang-kurz-Sequenz des freien Diazadiens auszeichnet.

Zusammenfassung

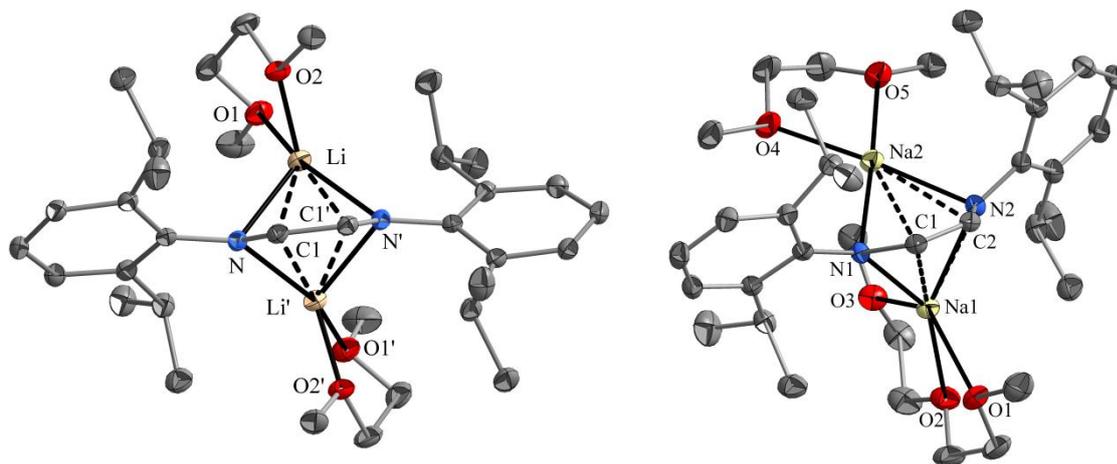


Abbildung 63. Molekülstrukturen von $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**29**) (links) und $\text{Na}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})(\text{DG})$ (**31**) (rechts).

Weiterhin stellte sich heraus, dass die schwereren Alkalimetalle Rubidium und Caesium polymere Strukturen durch koordinative Wechselwirkungen der Metallatome zum π -Elektronensystem der Diisopropylphenyl-Substituenten ausbilden. Im Rubidiumkomplex $[\text{Rb}_2\{\text{DippNCH=CHNDipp}\}(\text{THF})]_\infty$ (**33**) liegt eine η^6 -Koordination zum Aryl vor, wodurch es zur Ausbildung der gezeigten Kettenstruktur kommt.

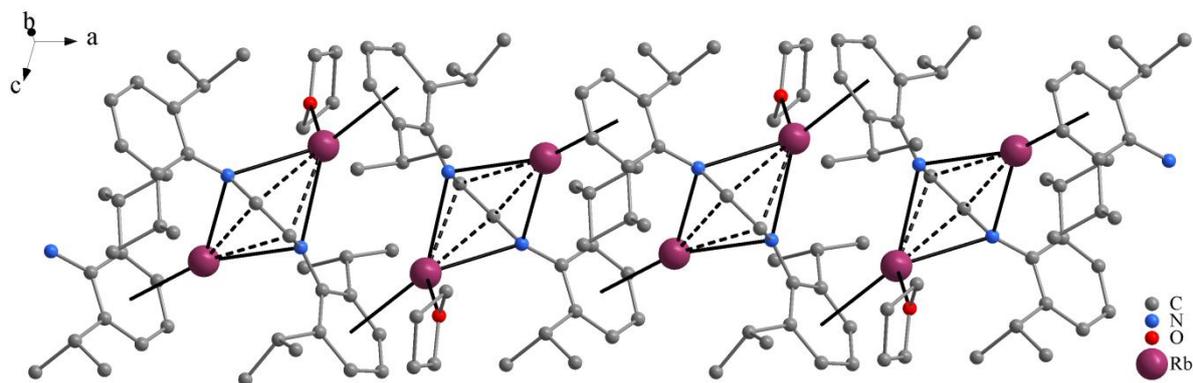


Abbildung 64. Polymere kettenartige Molekülstruktur von $[\text{Rb}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\text{THF})]_\infty$ (**33**).

Zusammenfassung

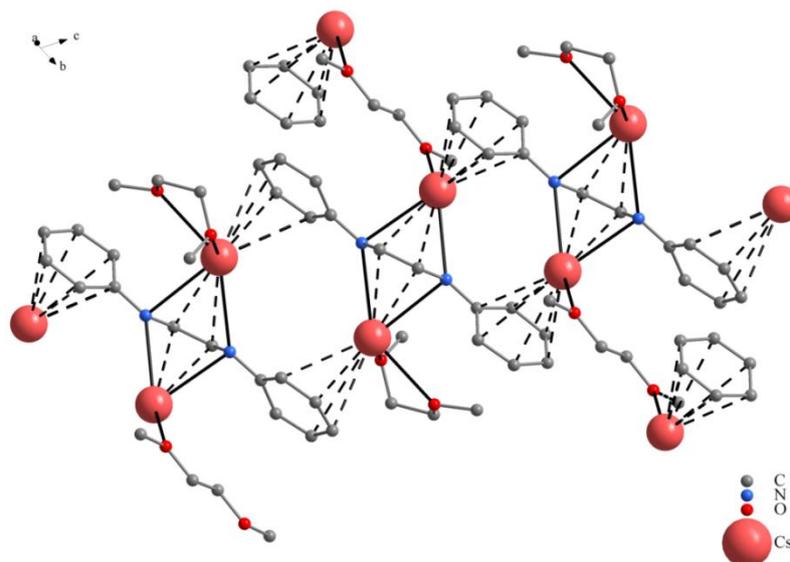


Abbildung 65. Polymere Molekülstruktur von $[\text{Cs}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})_\infty$ (**34**).

Im Falle der Cäsiumverbindung $[\text{Cs}_2\{\text{DippNCH=CHNDipp}\}(\mu\text{-DME})(\text{DME})_{0.5}]_\infty$ (**34**) kommt es neben der Kettenbildung zudem zur Ausbildung von Schichten, hervorgerufen durch ein μ -verbrückendes DME-Molekül.

Durch Folgereaktion der Alkalidiazadien-Verbindungen gelang es, den Scandat(III)-Komplex $\text{Sc}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2(\mu_2\text{-Li})(\text{THF})$ (**35**) zu synthetisieren, in dem das Scandiumatom von zwei Liganden umgeben ist. Die Diazadienliganden werden dabei von einem solvatisierten Lithiumion verbrückt. Die Insertion eines N,N' -Dialkylcarbodiimids führte zur Bildung eines neuartigen, dreizähligen Liganden in der Verbindung $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CNDipp-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})](\text{DME})_2$ (**36**).

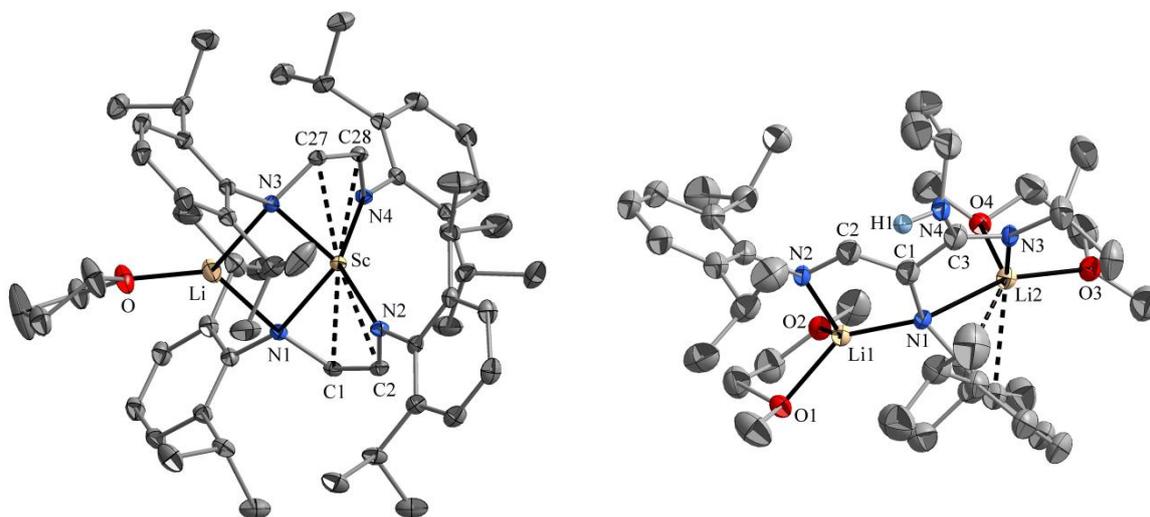


Abbildung 66. Molekülstrukturen von $\text{Sc}[\text{DippN-CH=CH-NDipp}]_2(\mu_2\text{-Li})(\text{THF})$ (**35**) (links) und $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CNDipp-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})](\text{DME})_2$ (**36**) (rechts).

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Analytische Charakterisierung

Die Durchführung der Synthesen erfolgte mit Hilfe der Standard-Schlenktechnik unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung für mindestens 24 h bei einer Temperatur von 120 °C im Trockenschrank aufbewahrt, heiß an die Schlenk-Apparatur angeschlossen und anschließend im Vakuum abgekühlt. Ein zweites Ausheizen der Glasgeräte unter Vakuum gewährleistete den Ausschluss von Luft- und Feuchtigkeitsresten in den Glasgefäßen. Die Zugabe der Edukte erfolgte im Schutzgas-Gegenstrom bzw. deren Einwaage in Gloveboxen der Firma MBraun MBLab. Die Filtrationen der Lösungen erfolgten mittels Kanülentechnik. Die Ausgangsverbindungen LnCl_3 (Ln = Sc, La, Ce, Ho) ^[143] und $\text{DippN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NDipp}$ ^[130] wurden nach Literaturangaben präpariert. Die weiteren Ausgangsverbindungen und sonstigen Hilfsstoffe wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Lösungsmittel (Diethylether, Diglyme, DME, *n*-Pentan, THF und Toluol) wurden vor der Verwendung sorgfältig über Natrium/Benzophenon getrocknet und unter Schutzgas (Stickstoff) destilliert. Das verwendete wasserfreie Acetonitril (99.8%) kam ohne einen weiteren Trocknungsschritt zum Einsatz. Die zur Anfertigung der NMR-Spektren verwendeten deuterierten Lösungsmittel Pyridin-*d*₅, THF-*d*₈ und Toluol-*d*₈ wurden zunächst über Natrium getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre abdestilliert. Die Präparation der analytischen Proben erfolgte stets in einer Glovebox der Firma MBraun MBLab.

Für die Charakterisierung der Verbindungen kamen folgende Geräte zum Einsatz:

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:	Stoe IPDS-2T-Diffraktometer (Mo-K _α -Röntgenquelle)
NMR-Spektroskopie:	Bruker AV 300 WB, Bruker DPX 400/ Bruker AV 600 (Bruker-Biospin)
Infrarotspektroskopie:	Perkin-Elmer FT-IR 2000 in KBr-Presslingen Bruker VERTEX 70v (GoldenGate/ ATR-Einheit)
Massenspektrometrie:	MAT 95 (EI, 70 eV)
Elementaranalyse:	LECO CHNS 932 oder VARIO EL cube
Schmelzpunktbestimmung:	Büchi Melting Point B-540

5.2 Synthesebeschreibungen und Analysen

Sc[MeC(NEt)(N^tBu)]₃ (1): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 2.00 g (15.9 mmol) *N*-Ethyl-*N*'-tert-butyl-carbodiimid in 70 ml THF vorgelegt und mit 10.0 ml (15.9 mmol) einer 1.6 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether unter Kühlung bei -20 °C umgesetzt. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf RT und anschließendem Rühren für 18 h wurde das Scandium(III)-chlorid-THF-Addukt ScCl₃(THF)_{2.8} (1.86 g, 5.3 mmol) hinzugegeben und die erhaltene gelbe Lösung weitere 4 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vollständig entfernt, das Produkt mit einem *n*-Pentan/Toluol-Gemisch (10:1, 100 ml) extrahiert und filtriert. Die Lösung wurde eingeeengt und das Produkt als gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert. C₂₄H₅₁N₆Sc (*M* = 468.65 g/mol): 1.0 g (40%), Schmp. 153 °C (Zersetzung). **¹H-NMR** (400.1 MHz, THF-*d*₈, 22 °C): δ = 3.10 (s_{br}, 6H, (CH₃CH₂NC(Me)N^tBu)), 1.96 (s, 9H, (EtNC(CH₃)N^tBu)), 1.24 (s, 27H, (EtNC(Me)NC(CH₃)₃)), 0.98 (t, 9H, ³*J* = 7.20 Hz, (CH₃CH₂NC(Me)N^tBu)) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = 175.2 (EtNC(Me)N^tBu), 51.7 (EtNC(Me)NC(CH₃)₃), 41.9 (CH₃CH₂NC(Me)N^tBu), 33.0 (EtNC(Me)NC(CH₃)₃), 18.0 (CH₃CH₂NC(Me)N^tBu), 14.8 (EtNC(CH₃)N^tBu) ppm. **⁴⁵Sc{¹H}-NMR** (97.2 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 208 ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 2962m (ν_s CH₃), 2926m (ν_{as} CH₂), 2902m, 2859m (ν_{as/s} CH₃/CH₂), 2665w, 1491vs (δ_{as/s} CH₃/CH₂), 1433s, 1412vs, 1358m (δ_s CH₃), 1336vs (δ_s CH₃), 1279w, 1228s, 1214vs, 1165s, 1135m, 1090m, 1070m, 1032m, 1016m, 982m, 914w, 880w, 819m, 783m, 766m, 635m, 619m, 575m, 557m, 476m, 440m, 370vs (ν Sc-N), 296m, 220m, 184m, 135m, 119m, 78m, 68m cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 468 (17) [M]⁺, 411 (22) [Sc{MeC(NEt)(N^tBu)}₂{MeC(NEt)N}]⁺, 327 (80) [Sc{MeC(NEt)(N^tBu)}₂]⁺, 142 (100) [MeC(NEt)(N^tBu)]⁺, 127 (80) [C(NEt)(N^tBu)]⁺. **EA:** ber. (gef.) C, 61.50 (61.66); H 10.97 (11.04); N 17.93 (18.00)%.

Ho[MeC(NEt)(N^tBu)]₃ (2): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurde 1.00 g (7.9 mmol) *N*-Ethyl-*N*'-tert-butylcarbodiimid in 50 ml THF vorgelegt und mit 5.0 ml (7.9 mmol) einer 1.6 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether bei 0 °C umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT und anschließendem Rühren für 20 h bei RT wurde das in 20 ml THF suspendierte Holmium(III)-chlorid (0.72 g, 2.6 mmol) hinzugegeben und die erhaltene gelbe Lösung 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt, das Produkt mit einem *n*-Pentan/Et₂O-Gemisch (2:1) extrahiert und vom entstandenen

Experimenteller Teil

Lithiumchlorid abfiltriert. Das Produkt kristallisierte aus einer gesättigten Diethyletherlösung nach Lagerung von einer Woche bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von blassgelben, stäbchenförmigen Kristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{HoN}_6$ ($M = 588.63\text{ g/mol}$): 0.49 g (32%), Schmp. $106\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: Aufgrund des Paramagnetismus des dreiwertigen Holmiums war eine Auswertung der NMR-Spektren im Fall von **2** nicht möglich. **IR** (ATR): ν_{max} 2959m (ν_{s} CH_3), 2928m (ν_{as} CH_2), 2904m, 2861m ($\nu_{\text{as/s}}$ CH_3/CH_2), 1644w (ν NCN), 1487vs ($\delta_{\text{as/s}}$ CH_3/CH_2), 1410vs, 1372m, 1357m (δ_{s} CH_3), 1336vs (δ_{s} CH_3), 1275w, 1226s, 1212vs, 1158m, 1134m, 1089w, 1031m, 1016m, 981w, 879w, 816m, 784m, 763m, 636m, 617m, 573m, 539w, 475w, 440w, 342m, 226m, 130m, 96m, 54m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 588 (16) $[\text{M}]^+$, 531 (73) $[\text{Ho}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_2\{\text{MeC}(\text{NEt})\text{N}\}]^+$, 447 (52) $[\text{Ho}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_2]^+$, 142 (96) $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^+$, 127 (86) $[\text{C}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^+$, 86 (100) $[\text{MeC}(\text{NEt})\text{N}]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 48.97 (48.86); H 8.73 (8.69); N 14.28 (14.34)%.

La[MeC(NEt)(N^tBu)]₃(DME) (3): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurde 1.00 g (7.9 mmol) *N*-Ethyl-*N*'-tert-butylcarbodiimid in 50 ml THF vorgelegt und mit 5.0 ml (7.9 mmol) einer 1.6 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf RT und anschließendem Rühren für 20 h wurde das in 50 ml THF suspendierte Lanthan(III)-chlorid (0.65 g, 2.6 mmol) hinzugegeben und die erhaltene maisgelbe Suspension weitere 5 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt, das Produkt mit 70 ml Toluol extrahiert und die Lösung filtriert. Die Umkristallisation erfolgte aus 3 ml DME. Das Produkt kristallisierte nach einer Woche bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. $\text{C}_{28}\text{H}_{61}\text{LaN}_6\text{O}_2$ ($M = 652.73\text{ g/mol}$): 0.83 g (48%), Schmp. $114.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF- d_8 , $22\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 3.42, 3.26$ (DME), 3.09 (q, 6H, $^3J = 7.20\text{ Hz}$, ($\text{H}_2\text{C-EtN}$)C(Me) N^tBu), 1.88 (s, 9H, EtNC(CH_3) N^tBu), 1.22 (s, 27H EtNC(Me)($\text{N}^t\text{Bu-CH}_3$)), 1.02 (t, 9H, $^3J = 7.20\text{ Hz}$, ($\text{H}_3\text{C-EtN}$)C(Me) N^tBu) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, THF- d_8 , $22\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 172.6$ (EtNC(Me) N^tBu), 72.7, 58.9 (DME), 51.9 (EtNC(Me)($\text{N}^t\text{Bu-C}$)), 42.6 (($\text{H}_2\text{C-EtN}$)C(Me) N^tBu), 32.9 (EtNC(Me)($\text{N}^t\text{Bu-CH}_3$)), 18.0 (($\text{H}_3\text{C-EtN}$)C(Me) N^tBu), 15.8 (EtNC(CH_3) N^tBu) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3045w, 2957m (ν_{s} CH_3), 2930m (ν_{as} CH_2), 2904m, 2863m ($\nu_{\text{as/s}}$ CH_3, CH_2), 2836m, 2661w, 1655w (ν NCN), 1615w, 1484s ($\delta_{\text{as/s}}$ CH_3/CH_2), 1406s, 1368m, 1356m (δ_{s} CH_3), 1334vs (δ_{s} CH_3), 1276m, 1208vs, 1149m (ν_{as} C-O-C), 1121m, 1985m, 1029m, 980m, 910w, 871w, 812m, 783w, 758m,

Experimenteller Teil

635m, 615w, 569m, 535m, 472m, 439w, 340m, 220vs, 119vs, 77m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 562 (50) $[\text{La}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_3]^+$, 421 (100) $[\text{La}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_2]^+$, 505 (89) $[\text{La}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_2\{\text{MeC}(\text{NEt})\text{N}\}]^+$, 405 (83) $[\text{La}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}\{\text{C}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}]^+$, 389 (79) $[\text{La}\{\text{C}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_2]^+$, 142 (60) $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 51.52 (51.44); H 9.42 (9.43); N 12.88 (12.99)%.

[Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N^tBu)]₄ (4a): Zu 1.00 g (7.9 mmol) *N*-Ethyl-*N'*-*tert*-butylcarbo-diimid, vorgelegt in 50 ml THF, wurden 5.0 ml (7.9 mmol) einer 1.6 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether bei 0 °C hinzugegeben und die Reaktionslösung 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das in 30 ml THF suspendierte Cer(III)-chlorid (0.49 g, 2.0 mmol) hinzugefügt, wobei ein Farbwechsel von blassgelb zu orangefarben erfolgte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde das THF vollständig im Vakuum entfernt, das Produkt mit 30 ml Diethylether extrahiert und die Lösung filtriert. Stufenweises Aufkonzentrieren der Diethyletherlösung auf ein Volumen von 3 ml und Lagerung bei 4 °C führte zum Wachstum farbloser Kristallblöcke, welche für eine Einkristall- Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{CeLiN}_8\text{O}$ ($M = 784.10$ g/mol): 0.58 (37%), Schmp. 92 °C (Zersetzung). **¹H-NMR** (400.1 MHz, THF- d_8 , 26 °C): $\delta = 3.59$ (THF), 2.60-3.06 (m, 8H, (H_2C -EtN)C(Me)N^tBu), 2.60-3.06, 1.10-1.16 (m, 36H, EtNC(Me)N^tBu-CH₃), 1.77 (THF), 0.96, 0.53 (s_{br}, 12H, EtNC(CH₃)N^tBu), -3.56-(-2.52) (m, 12H, (H_3C -EtN)C(Me)N^tBu) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 183.1$, 160.6 (EtNC(Me)N^tBu), 68.1 (THF), 53.8, 51.6 (EtNC(Me)N^tBu-C), 50.0, 42.6 ((H_2C -Et)NC(Me)N^tBu), 35.5, 33.8 (EtNC(Me)N^tBu-CH₃), 30.2, 28.1 (H₃C-EtNC(Me)N^tBu), 26.3 (THF), 19.7, 18.6 (EtNC(CH₃)N^tBu) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 2959m (ν_s CH₃), 2921m (ν_{as} CH₂), 2861m ($\nu_{\text{as/s}}$ CH₃/CH₂), 2834w, 1494vs ($\delta_{\text{as/s}}$ CH₃/CH₂), 1410s, 1384m, 1357m (δ_s CH₃), 1332s (δ_s CH₃), 1278w, 1206vs, 1141m, 1125vs (ν_{as} C-O-C), 1064m, 1049m, 1029m, 1006m, 917w, 898w, 819w, 782m, 756m, 678w, 614m, 589w, 555w, 477w, 445w, 371w, 326m, 194s, 148m, 82m, 62m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 563 (87) $[\text{Ce}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_3]^+$, 422 (100) $[\text{Ce}\{\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})\}_2]^+$, 142 (88) $[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 55.14 (54.02); H 9.77 (9.64); N 14.29 (15.69)%. Aufgrund des Paramagnetismus des dreiwertigen Cers gestaltete sich die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren schwierig, da neben einer Verlagerung der chemischen Verschiebungen auch die Bestimmung der Integrale schwer auszumachen war. Daher dienen die hier aufgeführten Werte lediglich als Richtwerte.

Experimenteller Teil

[Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N^tBu)]₄ (4b): Zu 1.00 g (7.9 mmol) *N*-Ethyl-*N'*-*tert*-butylcarbodiimid, vorgelegt in 50 ml Et₂O, wurden 5.00 ml (7.9 mmol) einer 1.6 molaren Methyllithiumlösung in Diethylether bei einer Temperatur von 0 °C hinzugegeben und die Reaktionslösung 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das in 20 ml THF suspendierte Cer(III)-chlorid (0.65 g, 2.6 mmol) hinzugefügt, wobei es zu einer Farbvertiefung der gelben Lösung kam. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde der ausgefallene Feststoff abgetrennt und das Lösungsmittelgemisch auf ein Volumen von 10 ml reduziert, sodass aufgrund der Siedepunktunterschiede nur noch THF vorlag. Stufenweises Aufkonzentrieren der THF-Lösung auf ein Volumen von 3 ml und Lagerung der Lösung bei verschiedenen Temperaturen (-32 °C, 4 °C) führte nicht zum Wachstum von Kristallen. Daher wurde die THF-Lösung mit 1.5 ml *n*-Pentan überschichtet. Bei -32 °C wuchsen farblose Kristallblöcke, welche für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. C₃₆H₇₆CeLiN₈O (*M* = 784.10 g/mol): 0.51 g (25%), Schmp. 98 °C (Zersetzung). ¹H-NMR/¹³C{¹H}-NMR: Aufgrund des Paramagnetismus des dreiwertigen Cers war eine Auswertung der NMR-Spektren im Fall von **4b** nicht möglich. IR (ATR): ν_{max} 2959m (ν_s CH₃), 2920m (ν_{as} CH₂), 2862m (ν_{as/s} CH₃/CH₂), 2823m, 1658w, 1620w, 1564w, 1515m, 1494vs (δ_{as/s} CH₃/CH₂), 1445m, 1410s, 1384m, 1354m (δ_s CH₃), 1331s (δ_s CH₃), 1277m, 1205vs, 1140m, 1125m (ν_{as} C-O-C), 1066m, 1048m, 1030m, 1006m, 955w, 916w, 897w, 874w, 819w, 783m, 755m, 675w, 613m, 583m, 554w, 497m, 473m, 443m, 409m, 371m, 325m, 196s, 138m, 87m, 72m, 63m cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 379 (10) [Ce{MeC(NEt)(N^tBu)}₂-Et, -Me +H]⁺, 96 (8) [NCN^tBu - H]⁺, 58 (100) [^tBu + H]⁺. EA: ber. (gef.) C, 55.14 (54.08); H 9.77 (9.69); N 14.29 (15.57)%.

Cl₂Si[*o*-C₂B₁₀H₁₀C(N^tPr)₂] (5): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 1.00 g (7.0 mmol) *ortho*-Carboran in 50 ml THF gelöst und mit 4.4 ml (7.0 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei RT umgesetzt. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit 1.1 ml (7.0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid versetzt und weitere 24 h bei RT gerührt. Das entstandene Lithium-*ortho*-carboranylamidinat Li[HL] wurde anschließend *in situ* mit 0.80 ml (7.0 mmol) Siliciumtetrachlorid bei RT versetzt, wobei die Farbe der Reaktionslösung von blassgelb zu goldgelb wechselte. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt mit 40 ml Toluol extrahiert. Anschließend wurde die Lösung filtriert, auf ein Volumen von 5 ml aufkonzentriert und 48h bei einer Temperatur von -32 °C gelagert.

Experimenteller Teil

Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen. $C_9H_{24}B_{10}Cl_2N_2Si$ ($M = 367.40$ g/mol): 1.20 g (47%), Schmp. 59 °C. 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 4.46$ (sept, 1 H, $^3J = 6.00$ Hz, CH - i Pr), 4.23 (sept, 1 H, $^3J = 6.80$ Hz, CH - i Pr), 3.10 - 1.60 (m_{br}, 10 H, BH), 1.30 (d, 6 H, $^3J = 6.80$ Hz, CH_3 - i Pr), 1.09 (d, 6 H, $^3J = 6.00$ Hz, CH_3 - i Pr) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 139.7$ (NCN), 73.9 (C-NCN), 48.8, 48.2 (CH - i Pr), 24.6, 21.3 (CH_3 - i Pr) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, THF- d_8 , 21 °C): $\delta = -17.0$ ppm. IR (ATR): ν_{max} 3403w, 3062w, 2967m (ν_s CH₃), 2927m, 2868w (ν_{as} CH₃), 2590vs (ν BH), 1659vs (ν C=N), 1579w, 1498m (δ_{as} CH₃), 1464m, 1451m, 1379m (δ_s CH₃), 1363m (δ_s CH₃), 1323m, 1303w, 1243m, 1213m, 1199m (ν C-N), 1171m, 1135m, 1110m, 1099m, 1082m, 1037m, 1013m, 910m, 896m, 806m, 788m, 755m, 729s (ν_{as} Si-C), 696w, 681w, 643m (ν_s Si-C), 599s, 589s, 578m, 550m, 514m, 498m, 472w, 449m, 426m, 406w cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z (%) 367 (5) $[M]^+$, 324 (11) $[M-iPr]^+$, 270 (83) $[(iPrN)_2C-C_2H_{10}B_{10}]^+$, 255 (53) $[(iPrN)(MeHCN)C-C_2H_{10}B_{10}]^+$, 228 (100) $[(iPrN)NC-C_2H_{10}B_{10}]^+$, 185 (31) $[N_2C-C_2H_{10}B_{10}]^+$, 170 (73) $[NC-C_2H_{10}B_{10}]^+$. EA: ber. (gef.) C, 29.42 (29.33); H, 6.58 (6.47); N, 7.63 (7.74)%.

Me₂Si[*o*-C₂B₁₀H₁₀C(N^{*i*}Pr)₂] (6): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden zunächst 7.0 mmol des Lithium-*ortho*-carboranylaminidats Li[HL] in 50 ml THF synthetisiert und anschließend *in situ* mit 0.9 ml (7.0 mmol) Dichlordimethylsilan bei RT zur Reaktion gebracht. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte von blassgelb zu goldgelb. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt mit 40 ml Toluol extrahiert. Nach Abtrennung des ungelösten Feststoffs wurde das Filtrat auf ein Volumen von 10 ml aufkonzentriert und 24 h bei 4 °C gelagert. Da kein Kristallwachstum eintrat, erfolgte die Umkristallisation aus 10 ml Diethylether. Das Produkt kristallisierte bei -32 °C in Form von farblosen, blättchenförmigen Kristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. $C_{11}H_{30}B_{10}N_2Si$ ($M = 326.56$ g/mol): 1.12 g (49%), Schmp. n. messbar. 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 4.44$ (sept, 1H, $^3J = 6.00$ Hz, CH - i Pr), 4.16 (sept, 1H, $^3J = 6.80$ Hz, CH - i Pr), 3.10 - 1.60 (m_{br}, 10H, BH), 1.16 (d, 6H, $^3J = 6.80$ Hz, CH_3 - i Pr), 1.04 (d, 6H, $^3J = 6.00$ Hz, CH_3 - i Pr), 0.54 (s, 6H, CH_3 -Me) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 143.4$ (NCN), 74.9 (C-NCN), 47.8, 46.5 (CH - i Pr), 25.1, 21.9 (CH_3 - i Pr), 0.95 (CH_3 -Me) ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 8.4$ ppm. IR (ATR): ν_{max} 3402w, 3060w, 2969m (ν_s CH₃), 2925m, 2870m (ν_{as} CH₃), 2587vs (ν BH), 2550s (ν BH), 1723w, 1650vs (ν C=N), 1558w, 1499m, 1454m (δ_{as} CH₃), 1366m (δ_s CH₃), 1318m, 1293m, 1232vs, 1182s (ν C-N), 1094vs, 1020s, 901s, 838s, 799vs, 727s (ν_{as} Si-

Experimenteller Teil

C), 682m, 589m (ν_s Si-C), 518m, 442m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 326 (5) $[\text{M}]^+$, 270 (36) $[(^i\text{PrN})_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 227 (100) $[(^i\text{PrN})\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 170 (21) $[\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 142 (9) $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 57 (89) $[\text{N}^i\text{Pr}]$. **EA**: ber. (gef.) C, 40.46 (40.50); H, 9.26 (9.31); N, 8.58 (8.54)%.

$\text{Ph}_2\text{Si}[\text{o}-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (7): Analog zu **6** wurden 7.0 mmol des Lithium-*ortho*-carboranylaminidats $\text{Li}[\text{HL}]$ in 50 ml THF synthetisiert und *in-situ* mit 1.5 ml (7.0 mmol) Dichlordiphenylsilan bei RT zur Reaktion gebracht. Die Farbe der Reaktionslösung wechselte von blassgelb zu goldgelb. Nach 36 h wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt mit 40 ml Toluol extrahiert. Nach der Filtration wurde das Filtrat auf ein Volumen von 4 ml aufkonzentriert und eine Woche bei RT gelagert. Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Kristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{Si}$ ($M = 450.69$ g/mol): 1.45 g (46%), Schmp. 132 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 24 °C): $\delta = 7.83, 7.58, 7.49$ (m, 10H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.56 (sept, 1H, $^3J = 6.00$ Hz, $\text{CH}^i\text{-Pr}$), 4.16 (sept, 1H, $^3J = 6.50$ Hz, $\text{CH}^i\text{-Pr}$), 3.40-1.60 (m_{br} , 10H, BH), 1.16 (d, 6H, $^3J = 6.00$ Hz, $\text{CH}_3^i\text{-Pr}$), 1.13 (d, 6H, $^3J = 6.70$ Hz, $\text{CH}_3^i\text{-Pr}$) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 °C): $\delta = 143.4$ (NCN), 137.6, 132.6, 129.5, 129.0 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 74.7 (C-NCN), 48.4, 48.2 ($\text{CH}^i\text{-Pr}$), 25.0, 21.6 ($\text{CH}_3^i\text{-Pr}$) ppm. **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (79.5 MHz, $\text{THF-}d_8$, 23 °C): $\delta = -13.2$ ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3050w (ν CH Ring), 2964m (ν_s CH_3), 2603m (ν BH), 2567m (ν BH), 1641vs (ν C=N), 1589m, 1464m (δ_{as} CH_3), 1428m, 1372m (δ_s CH_3), 1346m, 1225m, 1190m (ν C-N), 1171m, 1101vs, 1021m, 999m, 905m, 815m, 793m, 730s (CH Ring), 696vs (CH Ring), 649m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 450 (60) $[\text{M}]^+$, 408 (61) $[\text{M}^i\text{Pr}]^+$, 394 (14) $[\text{M}^i\text{Pr-Me}]^+$, 366 (25) $[\text{M-}2^i\text{Pr}]^+$, 270 (49) $[(^i\text{PrN})_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 227 (100) $[(^i\text{PrN})\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 198 (22) $[(\text{CHN})\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 170 (43) $[\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 55.96 (55.68); H, 7.60 (7.50); N, 6.22 (6.27)%.

$\text{Cl}_2\text{GeCl}[\text{o}-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (8): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 7.0 mmol des Lithium-*ortho*-carboranylaminidats $\text{Li}[\text{HL}]$ in 50 ml THF synthetisiert und anschließend *in situ* mit 0.8 ml (7.0 mmol) Germaniumtetrachlorid bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, wobei die Farbe der Reaktionslösung von blassgelb zu intensivgelb wechselte. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt, das Produkt mit 40 ml Toluol extrahiert und der ungelöste Feststoff abfiltriert. Durch Umkristallisation aus 10 ml Diethylether kristallisierte das Produkt bei einer Temperatur von 4 °C in Form von farblosen,

Experimenteller Teil

blockförmigen Kristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. $C_9H_{25}B_{10}Cl_3GeN_2$ ($M = 448.35$ g/mol): 0.5 g (16%), Schmp. 112 °C (Zersetzung). **IR** (ATR): ν_{max} 3395m (v NH), 2971m (v_s CH₃), 2935w, 2873w (v_{as} CH₃), 2613m (v BH), 1665m (v C=N), 1646m, 1610vs, 1462m (δ_{as} CH₃), 1432m, 1375m (δ_s CH₃), 1321m, 1245m, 1219m, 1165m (v C-N), 1134m, 1103m, 1078m, 1005m, 882m, 864m, 810m, 783m, 722s, 672s, 607m cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 412 (13) [M-Cl]⁺, 378 (6) [M-2Cl]⁺, 270 (82) [(ⁱPrN)₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 227 (100) [(ⁱPrN)NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 142 (53) [C₂H₁₀B₁₀]⁺, 58 (98) [NⁱPr]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 24.11 (24.22); H, 5.62 (5.69); N, 6.25 (6.30)%.

Cl₂SnCl[*o*-C₂B₁₀H₁₀C(NⁱPr)(NHⁱPr)] (9): Die Synthese von Verbindung **9** erfolgte analog zu **8** durch Umsetzung des Lithium-*ortho*-carboranylaminidats Li[HL] (7.0 mmol) mit 0.9 ml (7.0 mmol) Zinntetrachlorid bei RT in 50 ml THF. Die Farbe der Lösung wechselte von blassgelb zu gelblich-grün. Durch Aufkonzentrieren des Lösungsmittelvolumens auf 10 ml Toluol kristallisierte das Produkt bei 4 °C in Form von farblosen Kristallblättchen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. $C_9H_{25}B_{10}Cl_3N_2Sn$ ($M = 494.45$ g/mol): 1.59 g (46%), Schmp. 144 °C (Zersetzung). **¹H-NMR** (400.1 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = 4.48 (s, 1H, **NH**), 3.71 (m, 2H, **CH**^{*i*}-Pr), 3.20 -1.50 (m_{br}, 10H, **BH**), 1.06 (d, 6H, ³*J* = 6.30 Hz, **CH**₃^{*i*}-Pr), 0.95 (d, 6H, ³*J* = 6.10 Hz, **CH**₃^{*i*}-Pr) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = 143.1 (NCN), 77.1 (C-NCN), 48.1, 47.3 (**CH**^{*i*}-Pr), 24.3, 23.8 (**CH**₃^{*i*}-Pr) ppm. **¹¹⁹Sn{¹H}-NMR** (149.2 MHz, THF-*d*₈, 22 °C): δ = -311 ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3396w (v NH), 3061w, 2969m (v_s CH₃), 2934w, 2908w, 2592m (v BH), 1665w (v C=N), 1631w, 1602m, 1499w, 1452m (δ_{as} CH₃), 1376w, 1347m (δ_s CH₃), 1321w, 1247m, 1169w (v C-N), 1122w, 1075w, 1041m, 1000s, 951m, 917m, 830vs, 721m, 675m, 604w, 518w, 483w, 450w cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 494 (21) [M]⁺, 423 (20) [M-2Cl]⁺, 270 (73) [(ⁱPrN)₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 227 (95) [(ⁱPrN)NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 170 (69) [NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 142 (24) [C₂H₁₀B₁₀]⁺, 58 (100) [NⁱPr]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 21.86 (21.82); H, 5.10 (5.11); N, 5.66 (5.76)%.

Me₂SnCl[*o*-C₂B₁₀H₁₀C(NⁱPr)(NHⁱPr)] (10): Die Synthese von Verbindung **10** erfolgte analog zu **8** unter Umsetzung des Lithium-*ortho*-carboranylaminidats Li[HL] (7.0 mmol) mit 1.54 g (7.0 mmol) Dimethylzinnchlorid bei RT in 50 ml THF. Es kam zu einer Farbvertiefung der Lösung zu sonnengelb. Nach dem Aufkonzentrieren des Lösungsmittelvolumens auf 5 ml Toluol kristallisierte das Produkt bei 4 °C in Form von farblosen,

Experimenteller Teil

blockförmigen Kristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. $C_{11}H_{31}B_{10}ClN_2Sn$ ($M = 453.62$ g/mol): 1.53 g (48%), Schmp. 205 °C. 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 5.30$ (s, 1H, **NH**), 4.09 (sept, 1H, $^3J = 6.30$ Hz, **CH**- i Pr), 3.86 (sept, 1H, $^3J = 6.50$ Hz, **CH**- i Pr), 3.20 -1.70 (m_{br}, 10H, **BH**), 1.22 (d, 6H, $^3J = 6.30$ Hz, **CH**₃- i Pr), 1.16 (d, 6H, $^3J = 6.50$ Hz, **CH**₃- i Pr), 0.91 (s, 6H, **CH**₃-Me) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 153.0$ (NCN), 75.3 (C-NCN), 68.7 (C-Sn), 49.1, 48.7 (CH- i Pr), 23.5, 22.4 (CH₃- i Pr), 9.05 (CH₃-Me) ppm. $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (149.2 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = -105$ ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3401w (v NH), 3331w, 2975m (v_s CH₃), 2934w, 2876w (v_{as} CH₃), 2602m (v BH), 2567m (v BH), 2551m, 1615m (v C=N), 1585vs, 1539m, 1476m, 1462m (δ_{as} CH₃), 1450m, 1389m (δ_s CH₃), 1370m (δ_s CH₃), 1326m, 1300m, 1188m, 1155m (v C-N), 1121m, 1071m, 1034m, 979m, 933w, 884w, 855w, 783m, 737m, 688m, 644m, 620m, 594w, 563m, 522m, 486m, 439w cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 453 (15) [M]⁺, 439 (55) [M-Me]⁺, 418 (65) [M-Cl]⁺, 409 (37) [M- i Pr]⁺, 374 (34) [M-3Me-Cl]⁺, 270 (6) [(i PrN)₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 227 (7) [(i PrN)NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 58 (100) [N i Pr]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 29.12 (29.09); H, 6.89 (6.63); N, 6.18 (6.21)%.

$^nBu_2SnCl[o-C_2B_{10}H_{10}C(N^iPr)(NH^iPr)]$ (11): Die Synthese von Verbindung **11** erfolgte analog zu **8** unter Umsetzung des Lithium-*ortho*-carboranylaminidins Li[HL] (7.0 mmol) mit 2.13 g (7.0 mmol) Di-*n*-butylzinndichlorid bei RT in 50 ml THF. Es kam zu einer Farbvertiefung der Lösung zu goldgelb. Durch Umkristallisation aus 10 ml Diethylether kristallisierte das Produkt bei 4 °C in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen. $C_{17}H_{43}B_{10}ClN_2Sn$ ($M = 537.81$ g/mol): 1.81 g (48%), Schmp. 169 °C. 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 23 °C): $\delta = 5.27$ (s, 1H, **NH**), 4.09 (sept, 1H, $^3J = 6.30$ Hz, **CH**- i Pr), 3.88 (sept, 1H, $^3J = 6.50$ Hz, **CH**- i Pr), 2.90 -1.60 (m_{br}, 10H, **BH**), 1.83-1.74, 1.51-1.32 (m, 12H, **CH**₂- n Bu) 1.22 (d, 6H, $^3J = 6.50$ Hz, **CH**₃- i Pr), 1.20 (d, 6H, $^3J = 6.30$ Hz, **CH**₃- i Pr), 0.92 (t, 6H, $^3J = 7.35$ Hz, **CH**₃- n Bu) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 23 °C): $\delta = 153.1$ (NCN), 75.3 (C-NCN), 69.3 (C-Sn), 48.9, 48.6 (CH- i Pr), 28.0, 27.7, 27.6 (CH₂- n Bu), 23.5, 22.5 (CH₃- i Pr), 13.9 (CH₃- n Bu) ppm. $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (149.2 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = -120$ ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3415w (v NH), 2958m (v_s CH₃), 2924m, 2870m (v_{as} CH₃), 2602vs (v BH), 2551m (v BH), 1621vs (v C=N), 1585m, 1536vs, 1461m (δ_{as} CH₃), 1415w, 1388m (δ_s CH₃), 1370m (δ_s CH₃), 1328m, 1281m, 1188w, 1161m, 1117m (v C-N), 1071s, 1032m, 1013w, 992w, 970m, 932w, 900w, 875m, 865m, 852w, 823w, 802w, 786w, 739m, 727m, 689m, 676m, 624w, 615w, 588m, 529m, 507m, 472m, 456m, 411m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%)

Experimenteller Teil

537 (10) $[\text{M-H}]^+$, 481 (100) $[(^i\text{PrN})_2\text{C-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{Sn}^n\text{BuCl}]^+$, 388 (88) $[(^i\text{PrN})_2\text{C-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{Sn}]^+$, 345 (56) $[(^i\text{PrN})\text{NC-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{Sn}]^+$, 287 (38) $[\text{NC-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}\text{Sn}]^+$, 271 (28) $[(^i\text{PrN})_2\text{C-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 227 (78) $[(^i\text{PrN})\text{NC-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$, 57 (94) $[\text{N}^i\text{Pr}]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 37.97 (38.01); H, 8.06 (8.21); N, 5.21 (5.17)%.

$\text{Ph}_2\text{SnCl}[\textit{o}\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)_{0.5}$ (12): Aus 7.0 mmol Li[HL] und 2.41 g (7.0 mmol) Diphenylzinnchlorid wurden analog zu **8** farblose, blockförmige Kristalle von **12** erhalten, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{ClN}_2\text{Sn}$, $0.5\text{C}_7\text{H}_8$ ($M = 577.80$ (623.81) g/mol): 1.63 g (40%), Schmp. 191 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 7.81\text{-}7.38$ (m, 10H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.62 (s, 1H, NH), 4.38 (m, 1H, CH^iPr), 3.78 (m, 1H, CH^iPr), 3.20-1.80 (m_{br} , 10H, BH), 1.34 (d, 6H, $^3J = 6.30$ Hz, CH_3^iPr), 0.81 (d, 6H, $^3J = 6.50$ Hz, CH_3^iPr) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, THF- d_8 , 23 °C): $\delta = 154.8$ (NCN), 144.5, 137.0, 130.3, 129.3 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 73.3 (C-NCN), 69.2 (C-Sn), 50.0, 49.4 (CH^iPr), 23.9, 21.4 (CH_3^iPr) ppm. **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (149.2 MHz, THF- d_8 , 21 °C): $\delta = -249$ ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3344w (v NH), 3072w, 3054w (v CH Ring), 2977w (ν_s CH₃), 2930w, 2870w (ν_{as} CH₃), 2613m (v BH), 2582m (v BH), 1663w (v C=N), 1579s, 1496w, 1479m (δ_{as} CH₃), 1457m, 1431m, 1390m (δ_s CH₃), 1370m (δ_s CH₃), 1300m, 1237m, 1189m, 1153m, 1124m (v C-N), 1068m, 998m, 983m, 928w, 848w, 816w, 786w, 728vs (CH Ring), 694s (CH Ring), 671m, 603m, 522m, 490m, 463m, 455m, 445m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 577 (9) $[\text{M}]^+$, 542 (95) $[\text{M-Cl}]^+$, 499 (100) $[\text{M-Cl}^i\text{Pr}]^+$, 442 (55) $[\text{M-Cl-}2^i\text{Pr-N}]^+$, 387 (65) $[\text{M-Cl-}2\text{Ph}]^+$, 227 (88) $[(^i\text{PrN})\text{NC-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 43.65 (43.51); H, 6.11 (6.25); N, 4.85 (4.78)%.

$\text{Ph}_2\text{PbCl}[\textit{o}\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (13): Die Synthese von Verbindung **13** erfolgte analog zu **8** unter Umsetzung des Lithium-*ortho*-carboranylaminidats Li[HL] (3.5 mmol) mit 1.51 g (3.5 mmol) Diphenylbleidichlorid bei RT in 100 ml THF. Nach einer Reaktionszeit von 36 Stunden wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt, das Produkt mit 70 ml Toluol extrahiert und der ungelöste Feststoff abgetrennt. Nach Aufkonzentrieren der Lösung auf ein Volumen von 60 ml kristallisierte das Produkt bei -32 °C in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{ClN}_2\text{Pb}$ ($M = 666.25$ g/mol): 1.14 g (49%), Schmp. 187 °C (Zersetzung). **$^1\text{H-NMR}$** (400.1 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 7.90, 7.55, 7.41$ (m, 10H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.41 (s, 1H, NH), 4.09 (sept, 1H, $^3J = 6.30$ Hz, CH^iPr), 3.97 (sept, 1H, $^3J = 6.40$ Hz, CH^iPr), 3.30-1.70

Experimenteller Teil

(m_{br}, 10H, **BH**), 1.32 (d, 6H, $^3J = 6.30$ Hz, CH_3 -^{*i*}Pr), 0.96 (d, 6H, $^3J = 6.40$ Hz, CH_3 -^{*i*}Pr) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, 22 °C): $\delta = 160.5$ (C-Ph), 154.3 (NCN), 136.9, 130.7, 130.5 (CH_2 -Ph), 82.1 (C-Pb), 77.2 (C-NCN), 49.9, 48.5 (CH-^{*i*}Pr), 24.0, 22.7 (CH_3 -^{*i*}Pr) ppm. $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (83.7 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): $\delta = 255$ ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3417w, 3405w (ν NH), 3054w (ν CH Ring), 2975m (ν_s CH₃), 2935w, 2874w (ν_{as} CH₃), 2580m (ν BH), 1607m (ν C=N), 1569m, 1518m, 1473m (δ_{as} CH₃), 1462m, 1434m, 1389m (δ_s CH₃), 1369m (δ_s CH₃), 1324m, 1296m, 1270m, 1188m, 1156m (ν C-N), 1110m, 1064m, 1014m, 994m, 970m, 926m, 871w, 851m, 832w, 821w, 787w, 759w, 726vs (CH Ring), 688m (CH Ring), 669m, 651m, 622m, 529m, 514m, 479m, 443vs cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 667 (<1%) [M]⁺, 631 (42) [M-Cl]⁺, 476 (100) [(^{*i*}PrN)₂C-C₂H₁₀B₁₀Pb]⁺, 270 (46) [(^{*i*}PrN)₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 227 (93) [(^{*i*}Pr)N₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 170 (26) [NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 143 (37) [C₂H₁₀B₁₀]⁺. **EA**: ber. (gef.) C 37.86 (37.68), H 5.30 (5.20), N 4.20 (4.41)%.

GeCl₂[*o*-C₂B₁₀H₁₀C(N^{*i*}Pr)₂] (14): Zunächst wurden 7.0 mmol des Lithium-*ortho*-carboranylaminidins Li[HL] in 50 ml THF synthetisiert und *in situ* mit weiteren 4.4 ml (7.0 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei RT umgesetzt. Nach einstündigem Rühren wurde die Reaktionslösung mit 0.8 ml (7.0 mmol) Germaniumtetrachlorid versetzt und 24 h bei RT gerührt. Es erfolgte ein Farbwechsel von blassgelb zu goldgelb. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt, das Produkt mit einem Gemisch aus Toluol und Diethylether (2:1, 45 ml) extrahiert und der ungelöste Feststoff abgetrennt. Durch Umkristallisation aus 20 ml Et₂O kristallisierte das Produkt bei 4 °C in Form von farblosen für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Nadeln. C₉H₂₄B₁₀Cl₂GeN₂ (*M* = 411.89 g/mol): 1.72 g (60%), Schmp. 116 °C. ^1H -NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈, 25 °C): $\delta = 4.49$ (sept, 1H, $^3J = 6.00$ Hz, CH-^{*i*}Pr), 4.41 (sept, 1H, $^3J = 6.80$ Hz, CH-^{*i*}Pr), 3.10-1.70 (m_{br}, 10H, **BH**), 1.29 (d, 6H, $^3J = 6.80$ Hz, CH_3 -^{*i*}Pr), 1.10 (d, 6H, $^3J = 6.00$ Hz, CH_3 -^{*i*}Pr) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, 25 °C): $\delta = 138.9$ (NCN), 72.9 (C-Ge), 64.9 (C-NCN), 49.0, 48.9 (CH-^{*i*}Pr), 24.7, 22.2 (CH_3 -^{*i*}Pr) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 2964m (ν_s CH₃), 2930m, 2869w (ν_{as} CH₃), 2601m (ν BH), 2564m (ν BH), 1645vs (ν C=N), 1566w, 1464m (δ_{as} CH₃), 1453m, 1388m, 1379m (δ_s CH₃), 1368m (δ_s CH₃), 1349m, 1322w, 1218vs, 1184m, 1164m, 1133m (ν C-N), 1085vs, 1054m, 1018m, 931m, 898m, 886m, 803m, 784m, 733m, 712m, 676m, 642w, 626m, 589m, 555w, 539m, 515m, 463m cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 412 (12) [M]⁺, 378 (18) [M-Cl]⁺,

Experimenteller Teil

227 (53) [ⁱPrN)NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 211 (100) [(MeHC)N₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 142 (5) [C₂H₁₀B₁₀]⁺.
EA: ber. (gef.) C 26.24 (26.29), H 6.80 (6.82), N 5.87 (5.87)%.

SnCl₂[*o*-C₂B₁₀H₁₀C(N^{*i*}Pr)₂](THF) (15): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 7.0 mmol von Li[HL] in 50 ml THF synthetisiert und *in situ* mit 4.4 ml (7.0 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei RT umgesetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 0.5 ml (7.0 mmol) Zinntetrachlorid versetzt und weitere 48 h bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt, das Produkt mit 45 ml Toluol extrahiert und der ungelöste Feststoff abgetrennt. Aus einem THF/*n*-Pentan Gemisch kristallisierte das Produkt bei -32°C in Form von lichtgelben Kristallblöcken, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. C₁₃H₃₂B₁₀Cl₂N₂OSn (*M* = 530.09 g/mol): 0.60 g (16%), Schmp. 111 °C. ¹H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 4.42 (m, 1H, CH-^{*i*}Pr), 4.19 (m, 1H, CH-^{*i*}Pr), 3.62 (THF), 3.10-1.80 (m_{br}, 10H, BH), 1.77 (THF), 1.27 (d, 6H, ³*J* = 6.60 Hz, CH₃-^{*i*}Pr), 1.04 (d, 6H, ³*J* = 5.90 Hz, CH₃-^{*i*}Pr) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 139.3 (NCN), 72.7 (C-NCN), 71.5 (C-Sn), 68.2 (THF), 49.2, 48.6 (CH-^{*i*}Pr), 26.3 (THF), 25.3, 21.5 (CH₃-^{*i*}Pr) ppm. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149.2 MHz, THF-*d*₈, 22 °C): δ = -252 ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 2966m (ν_s CH₃), 2933m, 2897m (ν_{as} CH₃), 2605m (ν BH), 2575m (ν BH), 1621vs (ν C=N), 1460m (δ_{as} CH₃), 1384w, 1374m (δ_s CH₃), 1357m (δ_s CH₃), 1343m, 1317w, 1236vs, 1165m, 1127m (ν C-N), 1099m, 1071m (ν_{as} C-O-C), 1036m, 1007m, 914m, 893m, 850m, 811m, 794m, 777m, 735m, 710m, 673m, 621w, 590m, 553w, 543m, 526m, 501m, 460w, 441w, 417m cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 530 (1) [M]⁺, 423 (94) [M-THF-Cl]⁺, 387 (52) [M-THF-2Cl]⁺, 270 (77) [(^{*i*}PrN)₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 227 (100) [(^{*i*}PrN)NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 212 (24) [(MeHC)N₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺.
EA: ber. (gef.) C 29.45 (29.43), H 6.08 (6.10), N 5.28 (5.26)%.

Li[*m*-C₂H₁₀B₉(C(N^{*i*}Pr)₂BH(N^{*i*}Pr)₂C)](THF)₂ (16): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 0.25 g (1.8 mmol) *m*-Carboran in 50 ml THF gelöst und mit 1.1 ml (1.8 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei RT umgesetzt. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung mit 0.44 g (3.5 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid versetzt und für weitere 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt und der beigefarbene Feststoff aus 30 ml Diethylether umkristallisiert. Durch stufenweises Aufkonzentrieren der Lösung und Lagerung bei 4 °C für

Experimenteller Teil

5 Tage konnten farblose Kristallprismen gewonnen werden, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. $C_{24}H_{55}B_{10}LiN_4O_2$ ($M = 546.76$ g/mol): 0.64 g (67%), Schmp. 137 °C. 1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 4.91$ (sept, 1H, $^3J = 6.80$ Hz, $CH(iPr)$), 4.74 (sept, 1H, $^3J = 6.00$ Hz, $CH(iPr)$), 4.55 (s_{br} , 1H, N-BH-N), 3.88 (sept, 1H, $^3J = 6.80$ Hz, $CH(iPr)$), 3.57 (THF), 3.45 (sept, 1H, $^3J = 6.00$ Hz, $CH(iPr)$), 1.91 (s, 1H, $CH-C_2B_9H_{10}$), 1.72 (THF), 1.38 (d, 3H, $^3J = 6.80$ Hz, $CH_3(iPr)$), 1.35 (d, 3H, $^3J = 6.80$ Hz, $CH_3(iPr)$), 1.00-1.03 (m, 9H, $CH_3(iPr)$), 0.87-0.89 (m, 6H, $CH_3(iPr)$), 0.83 (d, 3H, $^3J = 6.00$ Hz, $CH_3(iPr)$), 0.97-2.80 (m, 9H, BH) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 170.7$ (NCN-B), 153.4 (NCN-C), 68.3 (THF), 56.4 ($CH(iPr)$), 54.5 ($C-C_2B_9H_{10}$), 52.0, 45.7, 45.3 ($CH(iPr)$), 42.8 ($CH-C_2B_9H_{10}$), 26.2 ($CH_3(iPr)$), 26.1 (THF), 25.8, 25.8, 25.1, 24.8, 23.1, 21.7, 21.2 ($CH_3(iPr)$) ppm. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 31.15$ (1B), 15.81 (1B), 8.31 (1B), -3.45 (1B), -9.81 (2B), -13.15 (1B), -18.23 (1B), -19.67 (1B), -23.51 (1B) ppm. $^7Li\{^1H\}$ -NMR (155.5 MHz, THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 1.06$ ppm. IR (KBr, disk): ν_{max} 3352m, 3221m, 3029m, 2974vs (ν_s CH_3), 2933m (ν_{as} CH_2), 2879m ($\nu_{as,s}$ CH_3/CH_2), 2545vs (ν BH), 2228w, 1637m (ν NCN), 1597vs (ν NCN), 1567s, 1462m ($\delta_{as,s}$ CH_3/CH_2), 1424m, 1391m (δ_s CH_3), 1371m (δ_s CH_3), 1337m, 1314m, 1287m, 1221m, 1167s, 1130m, 1044m (ν_{as} C-O-C), 987m, 954m, 939m, 920m, 893m, 791w, 733w, 719w, 604w, 588w, 521w, 505w, 493w, 476w, 448w cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z (%) 397 (1) $[(C_2H_{10}B_9)(C(N^iPr)_2BH(N^iPr)_2C)]$, 387 (100) $[(C_2H_{10}B_9)(C(N^iPr)_2)_2 + 2H]^+$, 371 (4) $[(C_2H_{10}B_9)(C(N^iPr)_2)_2 - CH_3 + H]^+$, 342 (9) $[(C_2H_{10}B_9)(C(N^iPr)_2)_2 - ^iPr]^+$, 326 (22) $[(C_2H_{10}B_9)(C(N^iPr)_2)_2 - 4CH_3 + H]^+$, 284 (25) $[(C_2H_{10}B_9)(C(N^iPr)_2)_2 - ^iPr - CH_3]^+$, 259 (35) $[(C_2H_{10}B_9)C(N^iPr)_2]^+$. EA: ber. (gef.) C, 52.72 (47.60); H, 10.14 (10.47); N, 10.25 (10.39)%.

Li[*m*-C₂H₁₀B₉(C(N^{*i*}Pr)₂BH(N^{*i*}Pr)₂C)](Et₂O)₂ (17): Die Synthese von **17** erfolgte analog zu **16** unter Verwendung der doppelten Ansatzmenge (70 ml THF, 0.50 g (3.5 mmol) *m*-Carboran, 2.2 ml (3.5 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung, 0.88 g (7.0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid). Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Kristallblöcken, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. $C_{24}H_{59}B_{10}LiN_4O_2$ ($M = 550.79$ g/mol): 0.98 g (51%), Schmp. 139 °C. 1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C): $\delta = 4.88$ (sept, 1H, $^3J = 6.80$ Hz, $CH(iPr)$), 4.71 (sept, 1H, $^3J = 6.00$ Hz, $CH(iPr)$), 4.51 (s_{br} , 1H, N-BH-N), 3.84 (sept, 1H, $^3J = 6.80$ Hz, $CH(iPr)$), 3.45 (sept, 1H, $^3J = 6.00$ Hz, $CH(iPr)$), 3.34 (Et₂O), 1.89 (s, 1H, $CH-C_2B_9H_{10}$), 1.32-1.37 (m, 6H, $CH_3(iPr)$), 1.07 (Et₂O), 0.99-1.02 (m, 9H, $CH_3(iPr)$), 0.86-0.88 (m, 6H, $CH_3(iPr)$), 0.82 (d, 3H, $^3J = 6.00$ Hz,

Experimenteller Teil

$\text{CH}_3(^i\text{Pr})$, 0.94-3.25 (m_{br} , 9H, BH) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ = 170.4 (NCN-B), 153.3 (NCN-C), 66.0 (Et_2O), 56.3 ($\text{CH}(^i\text{Pr})$), 54.2 ($\text{C}-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$), 51.9, 45.6, 45.2 ($\text{CH}(^i\text{Pr})$), 42.6 ($\text{CH}-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$), 26.1, 25.8, 25.7, 25.0, 24.7, 23.0, 21.6, 21.1 ($\text{CH}_3(^i\text{Pr})$), 15.5 (Et_2O) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ = 32.52 (1B), 16.36 (1B), 8.16 (1B), -3.65 (1B), -9.95 (2B), -18.44 (1B), -19.91 (2B), -23.72 (1B) ppm. $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (155.5 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ = 1.00 ppm. IR (KBr, disk): ν_{max} 3350m, 3220m, 3087m, 3029m, 2975vs (ν_s CH_3), 2932m (ν_{as} CH_2), 2885m ($\nu_{\text{as,s}}$ CH_3/CH_2), 2558vs (ν BH), 2395m, 1636m (ν NCN), 1596vs (ν NCN), 1464m ($\delta_{\text{as,s}}$ CH_3/CH_2), 1424s, 1391m (δ_s CH_3), 1372m (δ_s CH_3), 1354m, 1337m, 1323m, 1315m, 1287s, 1249m, 1221m, 1167s, 1131m (ν_{as} C-O-C), 1102m, 1043m, 987m, 954m, 939m, 920m, 893m, 883m, 855m, 791w, 734w, 714m, 676w, 633w, 587w, 571w, 549w, 521w, 493w, 476w, 448w cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z (%) 386 (14) $[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9)(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2 + \text{H}]^+$, 326 (100) $[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9)(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2 - 4\text{CH}_3 + \text{H}]^+$, 283 (58) $[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9)(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2 - 2 ^i\text{Pr} - \text{CH}_3 + \text{H}]^+$, 271 (23) $[(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9)(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)\text{C}]^+$. EA: ber. (gef.) C, 52.33 (50.12); H, 10.80 (10.40); N, 10.17 (10.37)%.

Li[m -C₂H₁₀B₉(C(NCy)₂BH(NCy)₂C)](DME) (18): Analog zu **16** wurden 1.8 mmol des lithiierten m -Carborans hergestellt und mit 0.72 g (3.5 mmol) N,N' -Dicyclohexylcarbodiimid zur Reaktion gebracht. Der erhaltene Feststoff wurde aus 15 ml DME umkristallisiert. Durch Aufkonzentrieren der Lösung auf ein Lösungsmittelvolumen von 8 ml und Lagerung bei einer Temperatur von 4 °C konnten farblose, blockförmige Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. C₃₂H₆₅B₁₀LiN₄O₂ (M = 652.92 g/mol): 0.48 g (42%), Schmp. 135 °C (Zersetzung). ^1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ = 4.15-4.51 (m, 4H, Cy- CH), 4.03 (s_{br} , 1H, N- BH -N), 3.43, 3.26 (DME), 1.88 ($s(\text{br})$, 1H, $\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9$), 1.00-2.03 (m, 40H (24H), Cy- CH_2), 0.93-3.00 (m_{br} , 9H, BH) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ = 170.7 (NCN-B), 153.3 (NCN-C), 72.4, 58.7 (DME), 54.6, 53.3, 53.0, 52.8 (Cy- CH), 46.9 ($\text{C}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9$), 42.7 ($\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9$), 36.3, 35.9, 33.0, 32.0, 31.6, 28.2, 28.0, 27.5, 27.4, 27.2, 25.3, 25.2 (Cy- CH_2) ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128.4 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ = 30.08 (1B), 15.01 (1B), 8.75 (1B), -2.79 (1B), -6.70 (1B), -10.57 (2B), -13.16 (2B), -16.64 (1B) ppm. $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (155.5 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ = 1.05 ppm. IR (KBr, disk): ν_{max} 3360m, 3223m, 3055m, 2932vs (ν_{as} CH_2), 2855m ($\nu_{\text{as,s}}$ CH_3/CH_2), 2534s (ν BH), 1636m (ν NCN), 1595s (ν NCN), 1551m, 1451s ($\delta_{\text{as,s}}$ CH_3/CH_2), 1369m (δ_s CH_3), 1347m, 1298m, 1243s, 1207m, 1153s, 1122s, 1081m (ν_{as} C-O-C), 1027m, 1015m, 984m, 892m, 868m, 811w, 789w, 721m, 640w, 627w, 555w, 505m, 466w, 452w cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z (%) 653 (14)

Experimenteller Teil

$[(C_2H_{10}B_9)(C(NCy)_2 BH((NCy)_2C)Li(DME))^+]$, 556 (7) $[(C_2H_{10}B_9)(C(NCy)_2 BH((NCy)_2C) + H]^+$, 208 (100) $[Cy-N-C=N-Cy + 2H]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 58.86 (47.65); H, 10.04 (10.47); N, 8.58 (8.51)%.

***p*-C₂H₁₀B₁₀[C(N^{*i*}Pr)₂Li(DME)]₂ (19)**: In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 0.50 g (3.5 mmol) *p*-Carboran in 50 ml THF gelöst und mit 4.4 ml (7.0 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei RT umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wurden 0.88 g (7.0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 20 h bei RT gerührt. Es erfolgte ein Farbwechsel der Lösung von farblos zu blassgelb. Anschließend wurde Lösung auf 30 ml eingengt und der ausgefallene Feststoff durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Siedepunkt erneut in Lösung gebracht. Trotz stufenweisen Aufkonzentrierens der Lösung und Lagerung bei verschiedenen Temperaturen erfolgte keine Kristallisation des Produkts. Kristallisationsversuche aus Et₂O, DME oder entsprechenden Lösungsmittelgemischen führten ebenso nicht zum gewünschten kristallinen Produkt, sodass das Lösungsmittel (DME) vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und die Analytik mit dem gewonnen gelben, mikrokristallinen Feststoff angefertigt wurde. C₂₄H₅₈B₁₀N₄O₄Li₂ (*M* = 588.71 g/mol): 1.06 g (51%), Schmp. 215 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 21 °C): δ = 3.53 (sept, 4H, ³*J* = 6.40 Hz, CH-^{*i*}Pr), 3.41, 3.25 (DME), 1.55-3.12 (m_{br}, 10H, BH), 0.78 (d, 24H, ³*J* = 6.00 Hz, CH₃-^{*i*}Pr) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = 155.2 (NCN), 93.3 (C-NCN), 72.6, 58.9 (DME), 46.3 (CH-^{*i*}Pr), 25.6 (CH₃-^{*i*}Pr) ppm. ¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = -14.1 ppm. ⁷Li{¹H}-NMR (155.5 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = 0.11 ppm. **IR** (ATR): *v*_{max} 2955m (*v*_s CH₃), 2926m (*v*_{as} CH₂), 2860w (*v*_{as,s} CH₃/CH₂), 2597m (*v* BH), 1523s (*v* NCN), 1461m (δ_{as,s} CH₃/CH₂), 1367m (δ_s CH₃), 1357m (δ_s CH₃), 1312m, 1285m, 1264s, 1191w, 1157w, 1112m, 1077vs (*v*_{as} C-O-C), 1021m, 961w, 901w, 870m, 801w, 737m, 679w, 621m, 599m, 566m, 506m, 494m, 460w, 385w, 374w, 242vs cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 396 (17) [^{*i*}(PrN)₂C]₂-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 353 (27) [^{*i*}(PrN)₂C]₂-C₂H₁₀B₁₀-^{*i*}Pr]⁺, 270 (15) [^{*i*}(PrN)₂C-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 227 (49) [^{*i*}(PrN)NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 170 (25) [NC-C₂H₁₀B₁₀]⁺, 143 (90) [C₂H₉B₁₀]⁺, 58 (100) [^{*i*}PrN + H]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 48.96 (48.91); H, 9.93 (9.77); N, 9.51 (9.64)%.

***p*-C₂H₁₀B₁₀[C(NCy)₂Li(THF)₂]₂ (20)**: Die Synthese erfolgte analog zu **19** unter Verwendung von 1.44 g (7.0 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid. Das Produkt kristallisierte in Form

Experimenteller Teil

von farblosen Kristallblöcken aus einer gesättigten THF-Lösung bei RT. Die Kristalle waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet. $C_{44}H_{86}B_{10}Li_2N_4O_4$ ($M = 857.14$ g/mol): 1.37 g (46%), Schmp. 238 °C (Zersetzung). 1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 24 °C): $\delta = 3.20$ -3.99 (m_{br}, 2H, *CH*-Cy), 3.60 (THF), 2.99-3.09 (m_{br}, 2H, *CH*-Cy), 1.50-2.90 (m_{br}, 10H, *BH*), 1.76 (THF), 1.63-1.73 (m, 10H, *CH*₂-Cy), 1.43-1.61 (m, 10H, *CH*₂-Cy), 1.12-1.34 (m, 20H, *CH*₂-Cy) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 24 °C): $\delta = 154.0$ (NCN), 68.1 (THF), 56.4, 56.1, 54.6 (*CH*-Cy), 35.1, 34.6, 26.5 (*CH*₂-Cy), 25.4 (THF), 25.6, 24.5 (*CH*₂-Cy) ppm. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, THF- d_8 , 24 °C): $\delta = -14.0$ ppm. $^7Li\{^1H\}$ -NMR (MHz, THF- d_8 , 24 °C): $\delta = 0.09$ ppm. IR (KBr disk): ν_{max} 3419w, 3222w, 3091w, 2979m, 2927vs (ν_{as} CH₂), 2852s (ν_s CH₂), 2611m (ν BH), 2119w, 1959w, 1657m, 1543s (ν NCN), 1510m, 1463m, 1449m (δ_s CH₂), 1372w, 1332m, 1289m, 1270m, 1230m, 1181w, 1147w, 1132m, 1043m (ν_{as} C-O-C), 970w, 930w, 888m, 841w, 833w, 810w, 794w, 742w, 699w, 674w, 589w, 561w, 511w, 489w, 477w, 449w, 437w cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z (%) 557 (45) [((CyN)₂C)₂-C₂H₁₀B₁₀ + H]⁺, 474 (27) [((CyN)₂C)₂-C₂H₁₀B₁₀ - C₆H₁₁ + H]⁺, 392 (100) [((CyN)₂C)₂-C₂H₁₀B₁₀ - 2C₆H₁₁ + 2H]⁺, 268 (33) [(CyN)NC-C₂H₁₀B₁₀ + H]⁺, 143 (16) [C₂H₉B₁₀]⁺. EA: ber. (gef.) C, 61.65 (61.59); H, 10.11 (10.01); N, 6.54 (6.67)%.

p-C₂H₁₀B₁₀[C(^{*i*}PrN(SiMe₃)(=N^{*i*}Pr)]₂ (**21**): Zunächst wurden 3.5 mmol der Verbindung **19** in 50 ml THF synthetisiert und anschließend *in situ* mit 0.9 ml (7.0 mmol) Chlortrimethylsilan bei RT umgesetzt. Nach 18 h wurde das THF im Vakuum vollständig entfernt, der erhaltene gelblich-orangefarbene Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert und die Lösung filtriert. Nach Einengen der Toluollösung auf 20 ml und Lagerung für 18 Tage bei 4 °C kristallisierte das Produkt in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. $C_{22}H_{54}B_{10}N_4Si_2$ ($M = 540.98$ g/mol): 1.03 g (54%), Schmp. 265 °C. 1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 21 °C): $\delta = 3.60$ (sept, 2H, $^3J = 6.00$ Hz, *CH*-^{*i*}Pr), 3.22 (m, 2H, *CH*-^{*i*}Pr), 1.70-3.10 (m_{br}, 10H, *BH*), 1.27 (d, 12H, $^3J = 5.60$ Hz, *CH*₃-^{*i*}Pr), 0.97 (d, 12H, $^3J = 6.00$ Hz, *CH*₃-^{*i*}Pr), 0.16 (s, 18H, *CH*₃-SiMe₃) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 152.4$ (NCN), 89.5 (C-NCN), 51.1, 50.6 (*CH*-^{*i*}Pr), 24.9, 23.6 (*CH*₃-^{*i*}Pr), 3.82 (*CH*₃-SiMe₃) ppm. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128.4 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = -13.4$ ppm. $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.5 MHz, THF- d_8 , 21 °C): $\delta = -1.40$ ppm. IR (ATR): ν_{max} 2987w (ν_s CH₃), 2966m, 2932w, 2889w (ν_{as} CH₃), 2641w, 2623m, 2590m (ν BH), 1622m (ν NCN), 1468w (δ_{as} CH₃), 1450w, 1405w, 1375m (δ_s CH₃), 1362w (δ_s CH₃), 1319m, 1255m, 1207s, 1159m, 1139m, 1117m, 1092m, 1042w, 1008m, 979m, 930w, 887m, 858m, 833vs (ρ CH₃), 750m,

Experimenteller Teil

726m ($\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$), 678m, 651m ($\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$), 623w, 607w, 582w, 548w, 516m, 471m, 423w, 379w, 333w, 260m, 176w, 140w, 87w, 68w, 61m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 541 (3) $[\text{M}]^+$, 526 (5) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 498 (100) $[\text{M} - 3\text{CH}_3]^+$, 468 (29) $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 342 (16) $[(^i\text{PrN})(^i\text{PrNSiMe}_3)\text{C}-\text{C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 48.84 (48.82); H, 10.43 (10.54); N, 10.36 (10.50)%.

***p*-C₂H₁₀B₁₀[C(CyN(SiMe₃)(=NCy)]₂ (22)**: Aus 3.5 mmol der Verbindung **20** und 0.9 ml (7.0 mmol) Chlortrimethylsilan wurden analog zu **21** farblose Kristalle bei einer Temperatur von -32 °C gewonnen. C₃₄H₇₂B₁₀N₄Si₂ ($M = 701.22$ g/mol): 1.05 g (43%), Schmp. 159 °C. **¹H-NMR** (400 MHz, THF-*d*₈, 38 °C): $\delta = 3.32$ -3.36 (m, 4H, **CH**-Cy), 1.90-3.15 (m_{br}, 10H, **BH**), 2.73-2.79 (m, 16H, **CH**₂-Cy), 1.04-1.86 (m, 24H, **CH**₂-Cy), 0.15 (s, 18H, **CH**₃-SiMe₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): $\delta = 152.0$ (NCN), 89.6 (C-NCN), 60.1, 58.8 (CH-Cy), 35.8, 35.1, 27.6, 27.0, 26.8, 26.4 (CH₂-Cy), 4.0 (CH₃-SiMe₃) ppm. **¹¹B{¹H}-NMR** (128.4 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): $\delta = -13.4$ ppm. **²⁹Si{¹H}-NMR** (MHz, THF-*d*₈, 22 °C): $\delta = 0.20$ ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 2930m ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), 2852m ($\nu_{\text{as,s}} \text{CH}_3/\text{CH}_2$), 2644s, 2606m (νBH), 2119m, 1658w, 1627m (νNCN), 1495w, 1450m ($\delta_{\text{as,s}} \text{CH}_3/\text{CH}_2$), 1407w, 1386w ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 1358w, 1344w, 1297w, 1251m, 1189s, 1179m, 1142m, 1115m, 1076m, 1028m, 996m, 981m, 956m, 890m, 857m, 831vs (ρCH_3), 820vs, 777m, 750m ($\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$), 730m, 701m, 673m, 658m ($\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$), 630m, 564w, 540w, 520w, 497w, 474m, 461m, 409m, 384m, 341m, 322m, 291m, 260m, 207w, 181w, 162w, 136w, 117w, 86w, 69w, 57m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 702 (3) $[\text{M}]^+$, 687 (3) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 629 (32) $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 619 (71) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 604 (12) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{CH}_3]^+$, 556 (2) $[\text{M} - 2 \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 530 (67) $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{CH}_3]^+$, 279 (75) $[\text{CyN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{CNCy}]^+$, 83 (100) $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 58.23 (58.20); H, 10.35 (10.28); N, 7.99 (7.94)%.

Li₄[c-C₂H₄NC(N^{*i*}Pr)₂]₄(THF)₂·(THF)_{0.5} (23): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 0.6 ml (11.6 mmol) Aziridin in 80 ml THF vorgelegt und mit 7.3 ml (11.6 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung bei -20 °C umgesetzt. Nach 1h Rühren bei RT wurde die Lösung mit 1.8 ml (11.6 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid versetzt, wobei ein Farbwechsel von farblos zu gelb erfolgte. Nach weiteren 24 h Rühren bei RT wurde das THF vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit 40 ml *n*-Pentan extrahiert. Die abfiltrierte Lösung wurde erneut im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft und der

Experimenteller Teil

erhaltene weiße Feststoff aus 20 ml Diethylether umkristallisiert. Durch stufenweises Aufkonzentrieren der Diethyletherlösung auf ein Lösungsmittelvolumen von 7 ml konnten bei 4 °C Einkristalle gewonnen werden. $C_{44}H_{88}Li_4N_{12}O_2$ ($M = 845.02$ g/mol): 1.15 g (40%), Schmp. 96 °C. 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 3.89$ (sept, 2H, $^3J = 6.40$ Hz, Az-C(N^iPr -CH) $_2$), 3.60 (THF), 1.91 (s, 4H, c - C_2H_4N -C(N^iPr) $_2$), 1.77 (THF), 1.01 (d, 12H, $^3J = 6.40$ Hz, Az-C(N^iPr -CH $_3$) $_2$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 168.0$ (Az-C(N^iPr) $_2$), 68.2 (THF), 46.0 (Az-C(N^iPr -CH) $_2$), 27.4 (Az-C(N^iPr -CH $_3$) $_2$), 27.1 (c - C_2H_4N -C(N^iPr) $_2$), 26.3 (THF) ppm. $^7Li\{^1H\}$ -NMR (155.5 MHz, THF- d_8 , 20 °C): $\delta = -0.98$ ppm. IR (ATR): ν_{max} 3064w (ν_{as} CH $_2$), 2955s (ν_s CH $_3$), 2893m (ν_{as} CH $_3$), 1557vs (ν NCN), 1488vs (δ_{as} CH $_3$), 1449s (δ_s CH $_2$), 1373vs (δ_s CH $_3$), 1316vs, 1279vs (ω Ring), 1172s, 1121m, 1047s (ν_{as} C-O-C), 985m (Δ_{as} Ring), 961m, 894m (Δ_s Ring), 846m, 828m, 796m, 759m, 685m, 600w, 549m, 506m, 460m, 438m cm^{-1} . MS (EI, 70 eV): m/z (%) 766 (17) [$\{(^iPrN)_2C(Az)\}_4Li_3THF + H]^+$, 723 (11) [$\{(^iPrN)_2C(Az)\}_4Li_3THF - ^iPr + H]^+$, 335 (31) [$\{(^iPrN)_2C(Az)\}_2Li_2 - CH_3]^+$, 293 (46) [$\{(^iPrN)_2C(Az)\}_2Li_2 - CH_3 - Az]^+$, 264 (100) [$\{(^iPrN)_2C(Az)\}_2Li_2 - 2^iPr]^+$. EA: ber. (gef.) C, 62.54 (62.54); H, 10.50 (10.29); N, 19.89 (20.21)%.

$Li_2[c-C_2H_4NC(NEt)(N^tBu)]_2(THF)_2$ (**24**): In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 0.6 ml (11.6 mmol) Aziridin in 100 ml eines Et $_2$ O/THF-Gemisches (1:1) vorgelegt und mit 7.3 ml (11.6 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung bei -20 °C umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wurde die Lösung mit 1.8 ml (11.6 mmol) *N*-Ethyl-*N'*-*tert*-butylcarbodiimid versetzt und weitere 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus 40 ml *n*-Pentan umkristallisiert. Durch stufenweises Einengen der Lösung auf ein Lösungsmittelvolumen von 3 ml und Lagerung bei -32 °C konnten nach 3 Wochen farblose Einkristalle gewonnen werden. $C_{26}H_{52}Li_2N_6O_2$ ($M = 494.61$ g/mol): 0.70 g (24%), Schmp. 111 °C (Zersetzung). 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 3.62$ (THF), 3.21 (q, 2H, $^3J = 7.20$ Hz, Az-C(NEt-CH $_2$)(N^tBu)), 1.97 (s, 4H, c - C_2H_4N -C(NEt)(N^tBu)), 1.77 (THF), 1.23 (s, 9H, Az-C(NEt)(N^tBu -CH $_3$)), 1.00 (t, 3H, $^3J = 7.20$ Hz, Az-C(NEt-CH $_3$)(N^tBu)) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = 167.8$ (Az-C(NEt)(N^tBu)), 68.4 (THF), 51.1 (Az-C(NEt)(N^tBu -C)), 42.2 (Az-C(NEt-CH $_2$)(N^tBu)), 33.5 (Az-C(NEt)(N^tBu -CH $_3$)), 28.5 (c - C_2H_4N -C(NEt)(N^tBu)), 26.4 (THF), 19.5 (Az-C(NEt-CH $_3$)(N^tBu)) ppm. $^7Li\{^1H\}$ -NMR (155.5 MHz, THF- d_8 , 20 °C): $\delta = 2.46$ ppm. IR (ATR): ν_{max} 3054w (ν_{as} CH $_2$), 2952m (ν_s CH $_3$), 2889m (ν_{as} CH $_3$), 1562vs (ν NCN), 1520m (ν NCN), 1451m ($\delta_{as,s}$ CH $_3$ /CH $_2$), 1342vs (δ_s

Experimenteller Teil

CH₃), 1308vs, 1204m (ω Ring), 1164m, 1095m, 1043m, 963m (Δ_{as} Ring), 893m (Δ_s Ring), 842m, 767m, 671m, 633m, 495m, 444w cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 493 (2) [M]⁺, 335 (7) [M - 2THF - Me]⁺, 293 (15) [M - 2THF - ^tBu]⁺, 154 (86) [EtNC(Az)N^tBu - Me + H]⁺, 57 (96) [^tBu]⁺, 56 (100) [EtNC + H]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 63.13 (62.64); H, 10.60 (10.45); N, 16.99 (17.18) %.

Sc[c-C₂H₄NC(NⁱPr)₂]₃ (25): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 1.2 ml (23.2 mmol) Aziridin in 70 ml THF vorgelegt und mit 14.5 ml (23.2 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei 0 °C umgesetzt. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf RT und anschließendem einstündigem Rühren erfolgte die Umsetzung mit 3.6 ml (23.2 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid, wobei eine leichte Erwärmung der Reaktionslösung eintrat. Nach 5-tägigem Rühren bei RT wurde das Scandium(III)-chlorid ScCl₃(THF)_{2.8} (2.73 g, 7.8 mmol) hinzugegeben und weitere 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt, das Produkt mit 70 ml Toluol extrahiert und die gelbe Lösung vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert. Durch Aufkonzentrieren der Toluollösung auf ein Volumen von 12 ml konnten bei -32 °C farblose Einkristalle gewonnen werden. C₂₇H₅₄N₉Sc (*M* = 549.75 g/mol): 2.75 g (65%), Schmp. 198 °C (Zersetzung). **¹H-NMR** (400.1 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 3.88 (sept, 6H, ³*J* = 6.40 Hz, Az-C(NⁱPr-CH)₂), 2.17-2.15 (m, 12H, *c*-C₂H₄N-C(NⁱPr)₂), 1.20 (d, 18H, ³*J* = 6.40 Hz, Az-C(NⁱPr-CH₃)₂), 1.05 (d, 18H, ³*J* = 6.40 Hz, Az-C(NⁱPr-CH₃)₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, THF-*d*₈, 21 °C): δ = 170.1 (Az-C(NⁱPr)₂), 45.9 (Az-C(NⁱPr-CH)₂), 26.6 (*c*-C₂H₄N-C(NⁱPr)₂), 26.7, 26.0 (Az-C(NⁱPr-CH₃)₂) ppm. **⁴⁵Sc{¹H}-NMR** (97.2 MHz, THF-*d*₈, 22 °C): δ = 203 ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3071w (ν_{as} CH₂), 2963m (ν_s CH₃), 2918m, 2864w (ν_{as} CH₃), 2610w, 1759w, 1645w (ν NCN), 1479vs ($\delta_{as,s}$ CH₃/CH₂), 1401vs, 1373m (δ_s CH₃), 1344m, 1329m, 1265m, 1193s, 1172m, 1143m, 1118m, 1049m, 1022m, 952m (Δ_{as} Ring), 918w, 876w (Δ_s Ring), 827w, 751m, 697m, 533m, 468w, 434m, 415w, 401w, 369m, 338vs (ν Sc-N), 286m, 254m, 214m, 171m, 119m, 77m, 60m cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 549 (2) [M]⁺, 381 (89) [Sc{(NⁱPr)₂C(Az)}₂]⁺, 212 (14) [Sc{(NⁱPr)₂C(Az)}]⁺, 126 (71) [C(NⁱPr)₂]⁺, 69 (100) [CNⁱPr]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 58.99 (58.58); H 9.90 (9.83); N 22.93 (22.91) %.

Sb[Me₂NC(NⁱPr)₂]₂(NMe₂) (26): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 1.12 g (4.4 mmol) Antimon-tris(dimethylamid) in 40 ml THF vorgelegt und mit 2.1 ml (13.3 mmol) *N,N'*-

Experimenteller Teil

diisopropylcarbodiimid bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Nach dem Erwärmen der blaugelben Reaktionslösung auf RT und anschließendem Rühren für 72 h wurde das THF im Vakuum abdestilliert und das Produkt bei einer Ölbadtemperatur von $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Vakuum von 7×10^{-2} mbar umkondensiert. Das Produkt kristallisierte bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form farbloser Kristallstäbe. $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{N}_7\text{Sb}$ ($M = 506.39\text{ g/mol}$): 0.5 g (22%), Schmp. $53\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF- d_8 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 3.64$ (m, 4H, $(\text{HC-}^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{NMe}_2)$), 2.75 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.71 (s, 12H, $(^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$), 1.16 (s_{br} , 24H, $(\text{H}_3\text{C-}^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{NMe}_2)$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, THF- d_8 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 128.8$ ($(^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{NMe}_2)$), 47.3 ($(\text{HC-}^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{NMe}_2)$), 41.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.4 ($(^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$), 23.8 ($(\text{H}_3\text{C-}^i\text{PrN})_2\text{C}(\text{NMe}_2)$) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 2961m (ν_s CH_3), 2921m (ν_{as} CH_2), 2876m ($\nu_{\text{as/s}}$ CH_3/CH_2), 2812m, 2766m, 1615vs (ν $\text{C}=\text{N}$), 1543m (ν $\text{C}=\text{N}$), 1475m, 1446m ($\delta_{\text{as/s}}$ CH_3/CH_2), 1400m, 1359m (δ_s CH_3), 1259vs, 1176vs, 1152m (ν C-N), 1131m, 1057m, 1012m, 940s, 876m, 830w, 770w, 733m, 680w, 550w, 501m, 483m, 469m, 444m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 463/461 (21/35) $[\text{Sb}\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}_2]^+$, 337/335 (96/100) $[\text{Sb}(\text{NMe}_2)\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}]^+$, 293/291 (25/33) $[\text{Sb}\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}]^+$, 168/166 (30/52) $[\text{Sb}(\text{NMe}_2) + \text{H}]^+$, 126 (13) $[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]^+$, 69 (89) $[\text{CN}^i\text{Pr}]^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 47.44 (47.46); H, 9.16 (9.54); N, 19.36 (19.06)%.

Sb[Me₂NC(N^tBu)(NEt)]₃ (27): Analog zu **26** wurden 1.42 g (5.5 mmol) Antimontris(dimethylamid) in 20 ml THF vorgelegt und mit 2.6 ml (16.5 mmol) *N*-Ethyl-*N*'-tert-butylcarbodiimid bei RT umgesetzt. Nach zweitägigem Rühren bei RT wurde das THF im Vakuum abdestilliert und das Produkt bei einer Ölbadtemperatur von $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Vakuum von 7×10^{-2} mbar umkondensiert. Durch Lagerung des Kondensats bei einer Temperatur von $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte das Produkt vollständig aus und wurde durch Zugabe von 5 ml THF erneut in Lösung gebracht. Durch anschließende mehrtägige Lagerung bei einer Temperatur von $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten farblose Kristallplättchen gewonnen werden, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. $\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{N}_9\text{Sb}$ ($M = 632.59\text{ g/mol}$): 0.78 g (22 %), Schmp. $60.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF- d_8 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 3.12\text{-}3.19$ (m, 6H, $(\text{H}_2\text{C-Et})\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu}$), 2.74 (s, 18H, $\text{EtNC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{N}^t\text{Bu}$), 1.18 (s, 27H, $\text{EtNC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu-CH}_3$), 1.04-1.07 (m, 9H, $(\text{H}_3\text{C-Et})\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, THF- d_8 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 161.9$ ($\text{EtNC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu}$), 53.1 ($\text{EtNC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu-C}$), 41.3 ($\text{EtNC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{N}^t\text{Bu}$), 38.8 ($(\text{H}_2\text{C-Et})\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu}$), 32.0 ($\text{EtNC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu-CH}_3$), 17.3 ($(\text{H}_3\text{C-Et})\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{N}^t\text{Bu}$) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 2959m (ν_s CH_3), 2923m (ν_{as} CH_2), 2891m, 2862m ($\nu_{\text{as/s}}$ CH_3/CH_2), 2840m, 2789m, 1633w (ν $\text{C}=\text{N}$), 1545s (ν $\text{C}=\text{N}$),

Experimenteller Teil

1487m, 1467m ($\delta_{\text{as/s}}$ CH₃/CH₂), 1444m, 1432m, 1408w, 1375m (δ_{s} CH₃), 1366m (δ_{s} CH₃), 1352m, 1337s, 1312m, 1279m, 1235m, 1196vs, 1158s (v C-N), 1103vs, 1068m, 1030w, 1000m, 955m, 909w, 884w, 807w, 752m, 700m, 641w, 555m, 508w, 485m, 465m, 373w, 354m, 513w, 212m, 168m, 132m, 121m, 83w cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 463/461 (13/17) [Sb{EtNC(NMe₂)N^tBu}₂]⁺, 337/335 (86/90) [(Me₂N)Sb{EtNC(NMe₂) N^tBu}]⁺, 293/291 (17/22) [Sb{EtNC(NMe₂)N^tBu}]⁺, 168/166 (70/85) [Sb(NMe₂) +H]⁺, 126 (75) [EtNC(NMe₂)N^tBu]⁺, 111 (100) [H₂CNCN^tBu]⁺, 83 (95) [CN^tBu]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 51.26 (51.19); H, 9.56 (9.63); N, 19.93 (19.87)%.

DippN=CH-CH=NDipp (28): Die Synthese des 1,4-Diaza-1,3-butadiens **28** erfolgte nach der Vorschrift von Jafarpour et al. ^[130] zu Vergleichszwecken. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde anschließend aus THF umkristallisiert. C₂₆H₃₆N₂ (*M* = 376.57 g/mol): Schmp. 103 °C. **¹H-NMR** (400.1 MHz, THF-*d*₈, 24 °C): δ = 8.12 (s, 2H, **CH-DAD**), 7.16 (d, 4H, ³*J* = 7.20 Hz, **CH-Dipp**), 7.07 (m, 2H, **CH-Dipp**), 2.97 (sept, 4H, ³*J* = 6.80 Hz, Me₂**CHDipp**), 1.19 (d, 24H, ³*J* = 6.80 Hz, (CH₃)₂**CHDipp**) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = 164.3 (**CH-DAD**), 149.4 (**CDipp**), 137.1 (**CDipp**), 125.6 (**CHDipp**), 123.7 (**CHDipp**), 28.5 (Me₂**CHDipp**), 23.7 ((CH₃)₂**CHDipp**) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3063w, 3029w (v CH_{Ring}), 2961m (v_s CH₃), 2924m, 2864w (v_{as} CH₃), 1672w, 1625m (v C=N), 1588w (v C=C_{Ring}), 1464m (δ_{as} CH₃), 1435m, 1382w, 1361m (δ_{s} CH₃), 1329w, 1309w, 1290w, 1254m, 1240m, 1176m, 1162w, 1108m, 1097w, 1060w, 1046w, 984w, 958w, 924m, 887w, 821m, 805w, 789m (δ CH_{Ring}), 760vs (δ CH_{Ring}), 678m, 608w, 515w, 470m, 429w, 348m, 273m, 222m, 180m, 140w, 109w, 92w, 68m, 55w cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 376 (3) [M]⁺, 333 (100) [M-Pr]⁺, 188 (67) [M/2]⁺, 174 (69) [DippN]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 82.92 (82.85); H, 9.64 (9.60); N, 7.44 (7.47)%.

Li₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)₂ (29): In einem 100 ml-Schlenkkolben wurden 1.00 g (2.7 mmol) des Diazadiens **28** in 50 ml THF gelöst und mit einem Überschuss Lithiummetall (0.12 g, 16.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach einstündigem Rühren bei RT trat der für Diazadiene typische Farbwechsel ein. Die Reaktionslösung wurde weitere 3 Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung vom überschüssigem Lithiummetall abgetrennt, das THF im Ölpumpenvakuum vollständig abdestilliert und der gelbe Feststoff aus 30 ml DME umkristallisiert. Stufenweises Aufkonzentrieren der Lösung führte zum

Experimenteller Teil

Wachstum gelber Kristallblättchen, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. $C_{34}H_{56}Li_2N_2O_4$ ($M = 570.68$ g/mol): 1.06 g (70%), Schmp. 104 °C. 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 24 °C): $\delta = 6.76$ (d, 4H, $^3J = 7.60$ Hz, **CH**-Dipp), 6.37 (t, 2H, $^3J = 7.20$ Hz, **CH**-Dipp), 5.54 (s, 2H, **CH**-DAD), 3.65 (sept, 4H, $^3J = 6.40$ Hz, Me_2 **CH**Dipp), 3.42, 3.26 (DME), 1.15 (d, 24H, $^3J = 6.40$ Hz, $(CH_3)_2$ **CH**Dipp) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 24 °C): $\delta = 156.7$ (**CD**Dipp), 140.1 (**CD**Dipp), 123.3 (**CH**Dipp), 121.6 (**CH**-DAD), 115.5 (**CH**Dipp), 72.6, 58.9 (DME), 28.2 (Me_2 **CH**Dipp), 25.4 ($(CH_3)_2$ **CH**Dipp) ppm. $^7Li\{^1H\}$ -NMR (155.5 MHz, THF- d_8 , 22 °C): $\delta = -1.30$ ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3026w (ν CH_{Ring}), 2992w, 2949m (ν_s CH_3), 2930m, 2861m (ν_{as} CH_3), 2832w, 1581m (ν $C=C_{Ring}$), 1540w (ν $C=C_{Ring}$), 1472w, 1457m (δ_{as} CH_3), 1413m, 1378m (δ_s CH_3), 1368m (δ_s CH_3), 1346m, 1320m, 1265m, 1246m, 1233m, 1155w, 1138m, 1106m (ν C-N), 1078vs (ν_{as} C-O-C), 1026m, 943m, 930w, 912w, 871m, 835w, 801w, 762m, 745m (δ CH_{Ring}), 736m (δ CH_{Ring}), 693w, 641w, 618w, 560m, 545w, 496m, 459m, 407m, 346m, 330m, 316m, 249w, 225w, 177w, 107m, 97m, 85m, 59w cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 392 (13) [Li_2 DAD + 2H] $^+$, 378 (99) [DAD + 2H] $^+$, 333 (100) [DAD- i Pr] $^+$, 188 (91) [DippNCH] $^+$. **EA**: ber. (gef.) C, 71.55 (71.46); H, 9.89 (9.93); N, 4.91 (5.87)%.

Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)₂·(Et₂O) (30): Es wurden 0.50 g (1.3 mmol) des Diazadiens **28** in 40 ml DME gelöst und mit einem Überschuss Natriummetall (0.12 g, 5.3 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach 2 h Rühren bei RT trat der für Diazadiene typische Farbwechsel ein. Nach 5 Tagen Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung vom überschüssigen Natriummetall abgetrennt, das DME auf ein Volumen von ca. 35 ml eingengt und die gesättigte Reaktionslösung für 24 h bei 4 °C gelagert. Das Produkt kristallisierte in Form von roten Prismen, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. $C_{34}H_{56}N_2Na_2O_4$ ($M = 602.78$ g/mol): 0.52 g (65%), 111 °C (Zersetzung). 1H -NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 24 °C): $\delta = 6.67$ (d, 4H, $^3J = 7.60$ Hz, **CH**-Dipp), 6.11 (t, 2H, $^3J = 7.60$ Hz, **CH**-Dipp), 5.63 (s, 2H, **CH**-DAD), 3.66 (sept, 4H, $^3J = 6.80$ Hz, Me_2 **CH**Dipp), 3.42, 3.24 (DME), 1.15 (d, 24H, $^3J = 6.80$ Hz, $(CH_3)_2$ **CH**Dipp) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.6 MHz, THF- d_8 , 23 °C): $\delta = 157.0$ (**CD**Dipp), 137.1 (**CD**Dipp), 123.3 (**CH**Dipp), 123.2 (**CH**-DAD), 111.5 (**CH**Dipp), 72.6, 58.9 (DME), 28.3 (Me_2 **CH**Dipp), 25.1 ($(CH_3)_2$ **CH**Dipp) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3036w (ν CH_{Ring}), 2997w, 2953m (ν_s CH_3), 2862m (ν_{as} CH_3), 2827w, 1628w, 1582m (ν $C=C_{Ring}$), 1553w, 1537w (ν $C=C_{Ring}$), 1460m (δ_{as} CH_3), 1411m, 1364m (δ_s CH_3), 1327m, 1313m, 1264s, 1252m, 1229m, 1193m, 1172m, 1153m, 1134m, 1123m (ν C-N), 1107m,

Experimenteller Teil

1078vs ($\nu_{\text{as C-O-C}}$), 1029m, 1011m, 925m, 910m, 895w, 861m, 837m, 819w, 789m, 778m, 750m ($\delta \text{ CH}_{\text{Ring}}$), 741m ($\delta \text{ CH}_{\text{Ring}}$), 732m, 683w, 648w, 621w, 610w, 603w, 547m, 527w, 447w, 415m, 372w, 337w, 273m, 219m, 185m, 167m, 156m, 148m, 135m, 120m, 108m cm^{-1} . **MS** (EI, 70 eV): m/z (%) 378 (100) [DAD + 2H]⁺, 333 (83) [DAD-ⁱPr]⁺, 161 (25) [Dipp]⁺, 146 (35) [Dipp- Me]⁺. **EA**: ber. (gef.) C 67.74 (67.72); H 9.36 (9.36); N 4.65 (4.70)%.

Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)(Diglyme) (31): Zu 1.00 g (2.7 mmol) des Diazadiens **28**, gelöst in 40 ml DME, wurde ein Überschuss an Natriummetall (0.24 g, 10.6 mmol) hinzugegeben und zur Reaktion gebracht. Nach ca. 30 min Rühren bei Raumtemperatur trat der für Diazadiene typische Farbwechsel ein. Die Reaktionslösung wurde weitere 24 h bei RT gerührt und anschließend vom überschüssigen Natriummetall abgetrennt. Das DME wurde auf ein Volumen von ca. 20 ml abdestilliert und 5 ml Diglyme zum Kristallisieren hinzugegeben. Das Produkt kristallisierte bei RT in Form von roten Einkristallen. C₃₆H₆₀N₂Na₂O₅ ($M = 646.84 \text{ g/mol}$): 1.35 g (78%), 100 °C (Zersetzung). **¹H-NMR** (400.1 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): $\delta = 6.67$ (d, 4H, ³ $J = 7.20 \text{ Hz}$, **CH**-Dipp), 6.11 (t, 2H, ³ $J = 7.20 \text{ Hz}$, **CH**-Dipp), 5.63 (s, 2H, **CH**-DAD), 3.66 (m_{br}, 4H, Me₂**CH**Dipp), 3.52, 3.42, 3.26, 3.24 (DME/Diglyme), 1.15 (d, 24H, ³ $J = 6.40 \text{ Hz}$, (CH₃)₂**CH**Dipp) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, THF-*d*₈, 21 °C): $\delta = 157.1$ (**CD**ipp), 137.1 (**CD**ipp), 123.3 (**CH**Dipp), 122.2 (**CH**-DAD), 111.5 (**CH**Dipp), 72.6, 71.0, 59.1, 58.9 (DME/Diglyme), 28.2 (Me₂**CH**Dipp), 25.4 ((CH₃)₂**CH**Dipp) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3037w ($\nu \text{ CH}_{\text{Ring}}$), 3000w, 2950m ($\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$), 2936m, 2900m, 2860m ($\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$), 2828w, 1580m ($\nu \text{ C=C}_{\text{Ring}}$), 1566w, 1540w ($\nu \text{ C=C}_{\text{Ring}}$), 1470w, 1452m ($\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$), 1412m, 1365s ($\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$), 1322m, 1269s, 1248m, 1205m, 1191m, 1153w, 1134m, 1124m, 1108m ($\nu \text{ C-N}$), 1099m, 1081vs ($\nu_{\text{as}} \text{ C-O-C}$), 1031m, 1014m, 943w, 929w, 918w, 906m, 890w, 863m, 838 m, 780w, 750m ($\delta \text{ CH}_{\text{Ring}}$), 736m, 729m ($\delta \text{ CH}_{\text{Ring}}$), 682w, 651w, 614w, 548m, 521w, 447w, 403w, 335w, 269m, 257m, 177m, 143m, 101m, 79m cm^{-1} . **MS** (EI): m/z (%) 378 (100) [DAD + 2H]⁺, 333 (99) [DAD-ⁱPr]⁺, 160 [Dipp]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 66.84 (67.81); H, 9.35 (9.72), N, 4.33 (5.03)%.

Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](Diglyme)₂ (32): Der Komplex **32** wurde aus der für Komplex **31** beschriebenen Synthese durch fraktionierte Kristallisation erhalten. C₃₈H₆₄N₂Na₂O₆ ($M = 690.89 \text{ g/mol}$): 0.2 g (11%), Schmp. 120 °C (Zersetzung). **¹H-NMR** (400.1 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): $\delta = 6.66$ (d, 4H, ³ $J = 6.80 \text{ Hz}$, **CH**-Dipp), 6.10 (t, 2H, ³ $J = 7.20 \text{ Hz}$, **CH**-Dipp), 5.64

Experimenteller Teil

(s, 2H, **CH**-DAD), 3.65 (m_{br}, 4H, Me₂**CH**Dipp), 3.52, 3.42, 3.26, (Diglyme), 1.15 (d, 24H, ³J = 6.40 Hz, (CH₃)₂CHDipp) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF-d₈, 21 °C): δ = 156.8 (CDipp), 136.8 (CDipp), 123.1 (CHDipp), 122.0 (CH-DAD), 111.3 (CHDipp), 72.8, 71.1, 59.7 (Diglyme), 28.3 (Me₂CHDipp), 24.9 ((CH₃)₂CHDipp) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3024w (ν CH_{Ring}), 2957m (ν_s CH₃), 2912m, 2862m (ν_{as} CH₃), 2828m, 1627w, 1573m (ν C=C_{Ring}), 1529w (ν C=C_{Ring}), 1460m (δ_{as} CH₃), 1412m, 1380s (δ_s CH₃), 1316m, 1262s, 1244s, 1198m, 1165m, 1132m (ν C-N), 1098vs (ν_{as} C-O-C), 1077vs (ν_{as} C-O-C), 1044m, 1016m, 984m, 943m, 926m, 859m, 838m, 817m, 793m, 758m, 743m (δ CH_{Ring}), 726m (δ CH_{Ring}), 686w, 677w, 621m, 590w, 562m, 542m, 514w, 461m, 443w, 412m, 342m, 251m, 207m, 172m, 114m, 96m, 84m, 58m cm⁻¹. **MS** (EI): m/z (%) 603 (2) [M - 2ⁱPr]⁺, 378 (30) [DAD + 2H]⁺, 333 (100) [DAD-ⁱPr]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 66.06 (66.08); H, 9.34 (9.29); N, 4.05 (4.09)%.

[Rb₂{DippN-CH=CH-NDipp}(THF)]_∞ (33): In einem 100 ml-Schlenkkolben wurden 1.00 g (2.7 mmol) des Diazadiens **28** in 70 ml THF gelöst und mit einem Überschuss Rubidiummetall (0.68 g, 8.0 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren bei RT trat der für Diazadiene typische Farbwechsel ein. Die Reaktionslösung wurde weitere 24 h bei RT gerührt und dann vom überschüssigen Rubidiummetall abgetrennt. Durch Reduzieren des THF auf ein Volumen von 30 ml kristallisierte das Produkt bei 4 °C in Form von roten Prismen, welche für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. C₃₀H₄₄N₂ORb₂ (M = 619.61 g/mol): 1.32 g (80%), Schmp. 120 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (400.1 MHz, THF-d₈, 24 °C): δ = 6.49-6.60 (m_{br}, 6H, **CH**-Dipp), 5.48-5.65 (m_{br}, 2H, **CH**-DAD), 3.81 (s_{br}, 4H, Me₂**CH**Dipp), 3.65, 1.81 (THF), 1.09-1.15 (m_{br}, 24H, (CH₃)₂CHDipp) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF-d₈, 24 °C): δ = 155.7 (CDipp), 135.4 (CDipp), 123.0 (CHDipp), 121.8 (CH-DAD), 107.8 (CHDipp), 68.2 (THF), 27.7 (Me₂CHDipp), 26.3 (THF), 23.0 ((CH₃)₂CHDipp) ppm. **IR** (ATR): ν_{max} 3034w (ν CH_{Ring}), 2959m (ν_s CH₃), 2944m, 2862m (ν_{as} CH₃), 1574m (ν C=C_{Ring}), 1529w (ν C=C_{Ring}), 1460m (δ_{as} CH₃), 1410m, 1378vs (δ_s CH₃), 1358m, 1325s, 1310m, 1263vs, 1246vs, 1197m, 1152w, 1134m (ν C-N), 1110m, 1096s (ν_{as} C-O-C), 1050m, 1016m, 995m, 951w, 929m, 901m, 873w, 851w, 837w, 769m (δ CH_{Ring}), 736s (δ CH_{Ring}), 643w, 613m, 559m, 535w, 519w, 482w, 454m, 404m, 359w, 343w, 329w, 272w, 236m, 188w, 149m, 126w, 116m, 96m, 67w, 55m cm⁻¹. **MS** (EI): m/z (%) 603 (100) [M - Me]⁺, 428 (71) [M - THF-2ⁱPr-2Me]⁺, 376 (9) [DAD]⁺, 333 (71) [DAD-ⁱPr]⁺. **EA**: ber. (gef.) C 58.15 (57.08), H 7.16 (6.72), N 4.52 (5.26)%.

Experimenteller Teil

[Cs₂{DippN-CH=CH-NDipp}(μ-DME)_{0.5}(DME)]_∞ (34): Die Synthese erfolgte analog zu **33** in 70 ml DME durch Reaktion von 1.00 g (2.7 mmol) des Diazadiens **28** mit 1.00 g (7.5 mmol) Cäsiummetall. C₃₂H₅₁Cs₂N₂O₃ (*M* = 777.56 g/mol): 1.85 g (89%), Schmp. 138 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (400.1 MHz, Pyridin-*d*₅, 23 °C): δ = 6.88-6.94 (br, 2H, *CH*-Dipp), 3.99-4.13 (br, 4H, Me₂*CH*Dipp), 3.48, 3.26 (DME), 1.32 (d, 24H, ³*J* = 6.80 Hz, (CH₃)₂CHDipp) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, Pyridin-*d*₅, 23 °C): δ = 139.5 (CDipp), 123.4 (CHDipp), 122.9 (CHDAD), 117.6 (CHDipp), 72.0, 58.6 (DME), 28.2 (Me₂CHDipp), 24.8 ((CH₃)₂CHDipp) ppm. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes und durch die Überlagerung der chemischen Verschiebungen des Pyridins konnten nicht alle chemischen Verschiebungen gefunden werden. **IR** (ATR): *v*_{max} 3055w (v CH_{Ring}), 3028w (v CH_{Ring}), 2953m (v_s CH₃), 2928m, 2861m (v_{as} CH₃), 2666w, 1576m (v C=C_{Ring}), 1552w, 1523w (v C=C_{Ring}), 1460w (δ_{as} CH₃), 1451w, 1420m, 1387vs (δ_s CH₃), 1356m, 1324s, 1271s, 1246m, 1193m, 1153w, 1133m (v C-N), 1092m (v_{as} C-O-C), 1015m, 988w, 960w, 929w, 899w, 858w, 830w, 791w, 772w, 743m (δ CH_{Ring}), 730vs (δ CH_{Ring}), 656w, 640w, 610w, 556w, 517w, 472w, 446w, 413w, 342w, 273w, 226m, 181w, 151m, 112m, 82m, 74m cm⁻¹. **MS** (EI): *m/z* (%) 406 (4) [CsDAD-2ⁱPr -Me -2H]⁺, 378 (20) [DAD +2H]⁺, 361 (21) [DAD-Me]⁺, 333 (86) [DAD-ⁱPr]⁺, 162 (100) [Dipp +H]⁺. **EA**: ber. (gef.) C 49.19 (47.77), H 6.33 (6.15), N 3.82 (3.89)%

Sc[DippN-CH=CH-NDipp]₂(μ₂-Li)(THF)·(C₇H₈) (35): In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 1.00 g (2.7 mmol) des Diazadiens **28** in 40 ml THF gelöst und mit einem Überschuss Lithiummetall (0.48 g, 69.3 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach 2 h Rühren bei RT trat der für Diazadiene typische Farbwechsel ein. Die Reaktionslösung wurde weitere 2 Tage bei RT gerührt, anschließend vom überschüssigen Lithiummetall abgetrennt und *in situ* mit 0.47 g (1.3 mmol) ScCl₃(THF)_{2.8} umgesetzt. Nach weiterem zweitägigen Rühren bei RT wurde das THF vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt, der erhaltene Feststoff mit 70 ml Toluol extrahiert und abfiltriert. Durch stufenweises Aufkonzentrieren der Toluollösung konnten bei 4 °C blaugelbe Kristallprismen zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. C₅₆H₈₀LiN₄OSc·(C₇H₈) (*M* = 877.14 g/mol): 0.56 g (48%), Schmp. 173.6 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈, 24 °C): δ = 6.79 (d, 8H, *CH*-Dipp), 6.59 (t, 4H, ³*J* = 7.60 Hz, *CH*-Dipp), 5.57 (s, 4H, *CH*-DAD), 3.71 (THF), 3.71 (s_{br}, 8H, Me₂*CH*-Dipp), 1.76 (THF), 1.06 (s_{br}, 48H, (CH₃)₂CH-Dipp) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, 25 °C): δ = 152.8 (C-Dipp), 143.1 (C-Dipp), 122.8 (CH-Dipp), 119.7 (CH-Dipp), 115.1 (CH-DAD), 68.2

Experimenteller Teil

(THF), 28.2 (Me₂CH-Dipp), 26.3 (THF), 25.8 (s_{br}, (CH₃)₂CH-Dipp) ppm. ⁷Li{¹H}-NMR (155.5 MHz, THF-*d*₈, 21 °C): δ = -2.60 ppm. ⁴⁵Sc{¹H}-NMR (97.2 MHz, THF-*d*₈, 21 °C): δ = 251 ppm. **IR** (ATR): *v*_{max} 3047w (ν CH_{Ring}), 2956m (ν_s CH₃), 2928m, 2862m (ν_{as} CH₃), 2457w, 1585w (ν C=C_{Ring}), 1534w (ν C=C_{Ring}), 1458m (δ_{as} CH₃), 1426s, 1377m, 1363m (δ_s CH₃), 1319m, 1254vs, 1210m, 1173m, 1112m (ν C-N), 1094m, 1041s (ν_{as} C-O-C), 1009w, 927m, 886m, 868m, 853m, 793m, 775m, 749s (δ CH_{Ring}), 731m (δ CH_{Ring}), 699m, 665w, 607w, 588w, 549w, 434m, 415m, 379s (ν Sc-N), 346w, 304m, 261m, 222w, 151w, 104w, 84m, 75m cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 378 (100) [DAD + 2H]⁺, 333 (27) [DAD-ⁱPr]⁺, 162 (42) [Dipp + H]⁺, 146 (13) [Dipp- Me]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 76.68 (75.93); H, 9.19 (9.33); N, 6.39 (5.95)%.

Li₂[DippN-CH=CNDipp-C(NⁱPr)(NHⁱPr)](DME)₂ (36): In einem 100 ml-Schlenkkolben wurden 1.00 g (2.7 mmol) des Diazadiens **28** in 40 ml THF gelöst und mit einem Überschuss Lithiummetall (0.48 g, 69.3 mmol) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei RT gerührt, vom überschüssigen Lithiummetall abgetrennt und *in situ* mit 0.8 ml (5.3 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (Überschuss) versetzt. Nach weiterem dreitägigen Rühren bei RT wurde das THF vollständig im Vakuum entfernt und das Produkt aus 20 ml DME umkristallisiert. Durch Aufkonzentrieren der dunkelroten DME-Lösung auf ein Lösungsmittelvolumen von 15 ml und Lagerung bei einer Temperatur von 4 °C kristallisierten gelbe Kristallplättchen, die zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. C₄₁H₇₀Li₂N₄O₄ (*M* = 696.89 g/mol): 1.04 g (56%), Schmp. 106 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈, 22 °C): δ = 6.84 (d, 2H, ³*J* = 7.60 Hz, **CH**-Dipp), 6.73 (d, 2H, ³*J* = 7.20 Hz, **CH**-Dipp), 6.77 (s, 1H, **CH**-DAD), 6.64 (t, 1H, ³*J* = 7.60 Hz, **CH**-Dipp), 6.04 (t, 1H, ³*J* = 7.20 Hz, **CH**-Dipp), 5.00 (s, 1H, **NH**), 3.80-3.91, 3.52-3.65 (m, 4H, Me₂**CH**-Dipp), 3.80-3.91, 3.52-3.65 (m, 2H, Me₂**CH**), 3.42, 3.26 (DME), 1.04-1.16 (m, 30H, (CH₃)₂CHDipp/(CH₃)₂CH), 0.86 (d, 6H, ³*J* = 6.00 Hz, (CH₃)₂CHDipp) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, 23 °C): δ = 163.2 (**CDAD**), 156.7, 153.6 (**CDipp**), 146.1 (**CH**-DAD), 143.3, 136.0 (**CDipp**), 123.0, 122.8, 120.1, 109.5 (**CHDipp**), 72.6, 58.9 (DME), 48.6, 47.4 (Me₂**CH**), 27.7, 27.0 (Me₂**CHDipp**), 25.8, 25.0 ((CH₃)₂CHDipp), 24.2, 24.1 (CH₃)₂CH) ppm. ⁷Li{¹H}-NMR (155.5 MHz, THF-*d*₈, 21 °C): δ = 2.90, 1.40 ppm. **IR** (Golden Gate): *v*_{max} 3042w (ν CH_{Ring}), 2954m (ν_s CH₃), 2922m, 2867m (ν_{as} CH₃), 2108w, 1983w, 1632w (ν C=N), 1578m (ν C=C_{Ring}), 1527s (ν C=C_{Ring}), 1435m (δ_{as} CH₃), 1363m, 1313m (δ_s CH₃), 1240vs, 1182m, 1163m, 1119m, 1082s (ν_{as} C-O-C), 1026m, 962w, 923w, 875m, 838w, 798w, 737m

Experimenteller Teil

(δ CH_{Ring}), 683w, 586w, 548w, 475m, 445m cm⁻¹. **MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) 504 (100) [DippNCH=C(NDipp)C(N^{*i*}Pr)NH^{*i*}Pr]⁺, 378 (84) [DAD + 2H]⁺. **EA**: ber. (gef.) C, 70.66 (69.92); H, 10.12 (10.17); N, 8.04 (8.09)%.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. D. Rausch, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 568-578.
- [2] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [3] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307-318.
- [4] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **2008**.
- [5] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3-7, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**.
b) *Adv. Organomet. Chem.*, Bd. 1 (**1964**) - 34 (**1992**).
- [6] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7657-7672.
- [7] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219-300.
- [8] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Dalton Trans.* **2007**, 585-594.
- [9] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183-352.
- [10] P. C. Junk, M. L. Cole, *Chem. Commun.* **2007**, 1579-1590.
- [11] a) D. A. Kissounko, M. V. Zabalov, G. P. Brusova, D. A. Lemenovskii, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 351-374.
b) F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253-2268.
- [12] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 351-354.
- [13] R. T. Boéré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161-167.
- [14] K. Dehnicke, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 295.
- [15] M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, H.-D. Amberger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2171-2181.
- [16] J. Päiväsäari, C. L. Dezelah, D. Back, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, M. Putkonen, L. Niinistö, C. H. Winter, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4224-4233.
- [17] a) B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951-7958.
b) B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 749-754.

- [18] F. T. Edelmann, *Struct. Bond.* **2010**, *137*, 109-163.
- [19] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 144-149.
- [20] M. Krasnopolski, C. G. Hrib, R. W. Seidel, M. Winter, H.-W. Becker, D. Rogalla, R. A. Fischer, F. T. Edelmann, A. Devi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 286-296.
- [21] P. Dröse, C. G. Hrib, F. T. Edelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15540-15541.
- [22] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209-223.
- [23] D. A. Brown, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, J. A. H. MacBride, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 793-804.
- [24] a) T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4674-4677.
 b) F. Teixidor, M. A. Flores, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2251-2253.
 c) J. A. Belmont, J. Soto, R. E. King III., A. J. Donaldson, J. D. Hewes, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7475-7486.
- [25] a) J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein, K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 173-230.
 b) M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7035-7062.
- [26] J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269-278.
- [27] a) J. D. Lee, S. J. Kim, D. Yoo, J. Ko, S. Cho, S. O. Kong, *Organometallics* **2000**, *19*, 1695-1703.
 b) S. Wang, H.-W. Li, Z. Xie, *Organometallics* **2004**, *23*, 3780-3787.
 c) X. Wang, G.-X. Jin, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 5758-5764.
- [28] T. Lee, S. W. Lee, H. G. Wang, J. Ko, S. O. Kang, *Organometallics* **2001**, *20*, 741-748.
- [29] S.-W. Chung, J. Ko, K. Park, S. Cho, S. O. Kang, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 883-894.
- [30] H.-S. Lee, J.-Y. Bae, J. Ko, Y. S. Kang, H. S. Kim, S.-J. Kim, J.-H. Chung, S. O. Kang, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614-615*, 83-91.
- [31] a) G.-X. Jin, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 587-602.

- b) X.-Y. Yu, S.-X. Lu, G.-X. Jin, L.-H. Weng, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 361-366.
- c) X.-Y. Yu, G.-X. Jin, N.-H. Hu, L.-H. Weng, *Organometallics* **2002**, *21*, 5540-5548.
- d) G.-X. Jin, J.-Q. Wang, C. Zhang, L.-H. Weng, M. Herberhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 259-262.
- e) J.-Q. Wang, X. Hou, L. Weng, G.-X. Jin, *Organometallics* **2005**, *24*, 826-830.
- f) B.-H. Xu, X.-Q. Peng, Y.-Z. Li, H. Yan, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 9347-9356.
- g) J.-S. Zhang, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Dalton Trans.* **2009**, 111-118.
- [32] Z.-J. Yao, G.-X. Jin, *Organometallics* **2012**, *31*, 1767-1774.
- [33] N. Harmgarth, D. Gräsing, P. Dröse, C. G. Hrib, P. G. Jones, V. Lorenz, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5001-5013.
- [34] K. Hermansson, M. Wójcik, S. Sjöberg, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6039-6048.
- [35] J. Fields, X. Ouyang, S. R. Herron, K. A. Kantardjieff, A. Jabalameli, F. A. Gomez, *J. Chem. Cryst.* **2007**, *37*, 55-62.
- [36] L. A. Leites, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 279-323.
- [37] L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Böhling, J. Halama, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, C. Nervi, R. A. Harder, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10982-10996.
- [38] A. G. Douglass, S. Pakhomov, B. Reeves, Z. Janousěk, P. Kaszynski, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1434-1441.
- [39] a) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642-1643.
 b) P. M. Garrett, F. N. Tebbe, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5016-5017.
 c) M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 862-868.
- [40] M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride, K. Wade, *Polyhedron* **1996**, *15*, 565-571.
- [41] J. Yoo, J.-W. Hwang, Y. Do, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 568-570.
- [42] D. C. Busby, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4101-4103.
- [43] J. A. Ioppolo, J. K. Clegg, L. M. Rendina, *Dalton Trans.* **2007**, 1982-1985.

- [44] J. Plešek, S. Heřmánek, *Chem. Ind.* **1973**, 381.
- [45] J. A. Ioppolo, M. Bhadbhade, M. A. Fox, L. M. Rendina, *Chem. Comm.* **2013**, 49, 3312-3314.
- [46] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91-141.
- [47] C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1273-1289.
- [48] A. K. Maity, A. J. Metta-Magaña, S. Fortier, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 10030-10041.
- [49] I. Pattison, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 837-842.
- [50] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2550-2558.
- [51] a) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, 16, 5183-5194.
 b) A. R. Sadique, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7774-7775.
- [52] F. T. Edelmann, Recent Progress in the Chemistry of Metal Amidinates and Guanidines: Syntheses, Catalysis and Materials. in, Hill, A. F., Fink, M. J., Hrsg.; *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 61; Academic Press: **2013**; Kap. 2, S. 55-374.
- [53] a) C. Ergezinger, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1119-1124.
 b) U. Patt-Siebel, U. Müller, C. Ergezinger, B. Borgsen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 30-36.
 c) B. Lyhs, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2247-2253.
- [54] a) P. J. Bailey, R. O. Gould, C. N. Harmer, S. Pace, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Comm.* **1997**, 1161-1162.
 b) S. P. Green, C. Jones, G. Jin, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8-10.
 c) B. M. Day, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 841-846.
- [55] a) G. Van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 21, 151-239.
 b) K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 307-326.
- [56] V. Lorenz, C. G. Hrib, D. Grote, L. Hilfert, M. Krasnopolski, F. T. Edelmann, *Organometallics* **2013**, 32, 4636-4642.

Literaturverzeichnis

- [57] T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 2610-2615.
- [58] J. F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4337-4338.
- [59] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3140-3143.
- [60] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555-2560.
- [61] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 92-109.
- [62] M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 814-822.
- [63] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 823-832.
- [64] P. Krumholz, O. A. Serra, M. A. De Paoli, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *15*, 25-32.
- [65] H. van der Poel, G. van Koten, *Synth. Commun.* **1978**, *8*, 305-313.
- [66] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 110-130.
- [67] H. tom Dieck, K.-D. Franz, W. Majunke, *Z. Naturforsch.* **1975**, *30b*, 922-925.
- [68] N. De Kimpe, L. D'Hondt, E. Stanoeva, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3879-3882.
- [69] V. Lorenz, K.-H. Thiele, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 691-696.
- [70] T. K. Panda, H. Kaneko, O. Michel, K. Pal, H. Tsurugi, K.W. Törnroos, R. Anwänder, K. Mashima, *Organometallics* **2012**, *31*, 3178-3184.
- [71] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2163-2166.
- [72] F. Blau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077-1078.
- [73] J. Reinhold, R. Benedix, P. Birner, H. Hennig, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, 209-213.
- [74] D. Walther, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 285-286.
- [75] J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 57-61.
- [76] a) W. W. Schoeller, S. Grigoleit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 405-409.
b) K.-H. Thiele, V. Lorenz, G. Thiele, P. Zönnchen, J. Scholz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1372-1373.
- [77] a) H. tom Dieck, H. J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 191-197.
b) J. Scholz, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, H. Görls, R. Weimann, H. Schumann, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 243-259.

Literaturverzeichnis

- c) E. K. Cope-Eatough, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1447-1454.
- [78] a) I. D. Gudilenkov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, Yu. E. Larionova, A. A. Trifonov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2008**, *57*, 2081-2089.
- b) B. G. Shestakov, T. V. Makhrova, K. A. Lyssenko, A. A. Trifonova, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2013**, *62*, 412-418.
- c) T. V. Makhrova, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2008**, *57*, 2285-2290.
- d) F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1344-1345.
- e) T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 2610-2615
- [79] P. Tutacz, N. Harmgarth, F. Zörner, P. Liebing, L. Hilfert, F. Engelhardt, S. Busse, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1653-1659.
- [80] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, **2005** (F), a) S.48ff., b) S.104ff..
- [81] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, vierte Auflage (Eds. H. Günzler, H.-U. Gremlich), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, **2003**, a) S. 167ff., b) 188f., c) 221f., d) 230f..
- [82] J. Richter, J. Feiling, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, W. Brüser, F. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1269-1275.
- [83] A. P. Milanov, R. A. Fischer, A. Devi, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11405-11416.
- [84] G. A. Melson, R. W. Stotz, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 133-160.
- [85] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 144-149.
- [86] F. M. Sroor, C. G. Hrib, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7595-7601.
- [87] C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4624-4632.
- [88] A. Schmielau, C. G. Hrib, V. Lorenz, L. Hilfert, F. Zörner, S. Busse, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 252-257.

Literaturverzeichnis

- [89] S. Akerboom, M. S. Meijer, M. A. Siegler, W. T. Fu, E. Bouwman, *J. Luminescence* **2014**, *145*, 278, und hierin zitierte Quellen..
- [90] P. Dröse, Dissertation zum Thema *Amidinat- und tripodale Schiff-Basen-Komplexe des drei- und vierwertigen Cers*, **2010**, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- [91] A. Heinrich, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1327-1331 .
- [92] D. Fenske, E. Hartmann, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1611-1615.
- [93] H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *294*, 113-256.
- [94] C. Zhang, P. Patschinski, D. S. Stephenson, R. Panisch, H. Wender, M. C. Holthausen, H. Zipse, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16642-16650.
- [95] E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Organometallics* **2014**, *33*, 2409-2423.
- [96] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, D. Schlosser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 945-946.
- [97] P. C. Chieh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1207-1208.
- [98] J. E. Drake, A. G. Mislankar, R. Ratnani, J. Yang, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 915-928.
- [99] W. Uhl, J. Tannert, M. Layh, A. Hepp, S. Grimme, T. Risthaus, *Organometallics* **2013**, *32*, 6770-6779.
- [100] D. Schomburg, M. Link, H. Linoh, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 69-80.
- [101] C. Schneider-Koglin, B. Mathiasch, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 25-32.
- [102] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6357-6360.
- [103] M. M. Al-Ktaifani, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. F. Nixon, P. Uiterweerd, *Dalton Trans.* **2008**, 2825-2831.
- [104] J. Henning, H. Schubert, K. Eichele, F. Winter, R. Pöttgen, H. A. Mayer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5787-5794.
- [105] N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kalikhman, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1777-1793.
- [106] C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2198-2202.
- [107] Y. Taoda, T. Sawabe, Y. Endo, K. Yamaguchi, S. Fujii, H. Kagechika, *Chem. Commun.* **2008**, 2049-2051.

Literaturverzeichnis

- [108] C. E. Willans, C. A. Kilner, M. A. Fox, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 10644-10648.
- [109] A. S. Batsanov, R. C. B. Copley, M. G. Davidson, M. A. Fox, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, K. J. Wade, *Cluster Sci.* **2006**, *17*, 119-137.
- [110] S. Wang, N. Harmgarth, P. Liebing, F. T. Edelmann, *Acta Cryst.* **2016**, *E72*, 1786-1790.
- [111] R. J. Baker, C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 65-71.
- [112] D. Stalke, M. Wedler, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, C1-C5.
- [113] H. Günther, *eMagRes.* **2007**.
- [114] P. Tutacz, R. Syre, C. G. Hrib, L. Hilfert, N. Frenzel, E. P. Burte, M. Kühling, F. T. Edelmann, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 1110-1114.
- [115] P. Liebing, N. Harmgarth, V. Lorenz, F. Zörner, L. Hilfert, S. Busse, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 440-446.
- [116] A. M. Willcocks, T. P. Robinson, C. Roche, T. Pugh, S. P. Richards, A. J. Kingsley, J. P. Lowe, A. L. Johnson, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 246-257.
- [117] T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 213-220.
- [118] H. P. Fritz, G. Hierl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 229-236.
- [119] N. Harmgarth, F. Zörner, P. Liebing, E. P. Burte, M. Silinskas, F. Engelhardt, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1150-1166.
- [120] A. C. Jones, H. O. Davies, T. J. Leedham, M. J. Crosbie, P. J. Wright, P. O'Brien, K. A. Fleeting, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *606*, 51-56.
- [121] A. P. Milanov, K. Xu, S. Cwik, H. Parala, T. de los Arcos, H.-W. Becker, D. Rogalla, R. Cross, S. Paul, A. Devi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13936-13947.
- [122] S. A. Bartlett, G. Cibir, A. J. Dent, J. Evans, M. J. Hanton, G. Reid, R. P. Tooze, M. Tromp, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2213-2223, und hierin zitierte Quellen.
- [123] a) A. Kiennemann, G. Levy, F. Schué, C. Taniélian, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 143-148.
- b) K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 609-610.
- [124] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.

- [125] M. A. Beswick, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. A. Paver, P. R. Raithby, D. S. Wright, *Polyhedron* **1998**, *17*, 745-748.
- [126] I. Vránová, R. Jambor, A. Růžička, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlisb, L. Dostál, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 395-400.
- [127] N. C. Boyde, S. C. Chmely, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, W. W. Brennessel, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9703-9714.
- [128] B. N. Diel, T. L. Huber, W. G. Ambacher, *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*, 423-429.
- [129] N. Harmgarth, P. Liebing, F. Zörner, M. Silinskas, E. P. Burte, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4267-4270.
- [130] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.
- [131] F. T. Edelmann, F. Pauer, M. Wedler, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4143-4146.
- [132] Y. Liu, P. Yang, J. Yu, X.-J. Yang, J. D. Zhang, Z. Chem, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5830-5835.
- [133] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.
- [134] H. H. Haeri, R. Duraisamy, N. Harmgarth, P. Liebing, V. Lorenz, D. Hinderberger, F. T. Edelmann, *Chem. Open* **2018**, *7*, 701-709.
- [135] W. Clegg, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, L. Russo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *18*, 2989-2994.
- [136] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429-1434.
- [137] H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732-735.
- [138] a) H. Kaneko, H. Tsurugi, T. K. Panda, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 3463-3466.
- b) P. G. Hayes, W. E. Piers, L. W. M. Lee, L. K. Knight, M. Parvez, R. J. M. Elsegood, W. Clegg, *Organometallics* **2001**, *20*, 2533-2544.
- c) F. Estler, G. Eickerling, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics* **2003**, *22*, 1212-1222.
- d) D. Wang, S. Li, X. Liu, W. Gao, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 6531-6538.
- e) B. D. Ward, L. Lukesova, H. Wadepohl, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 866-871.

Literaturverzeichnis

- [140] D. König, Bachelorarbeit zum Thema *Neuartige Reaktionen von Natrium-cyclopentadienid mit N,N'-Diorganocarbodiimiden*, **2014**, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.
- [141] P. Liebing, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1911-1917.
- [142] B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2288-2290.
- [143] J. H. Freeman, M. L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 224-227.

7 Tabellenanhang: Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 18. Strukturdaten von $\text{Ho}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^i\text{Bu})]_3$ (**2**).

Identification code	li0035	
formula sum	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{HoN}_6$	
formula weight	588.63	
crystal size (mm)	$0.25 \times 0.10 \times 0.09$	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/n$	
unit cell parameters	a (Å) = 9.5045(3)	α (deg) = 90
	b (Å) = 19.6082(6)	β (deg) = 99.912(2)
	c (Å) = 15.6577(5)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	2874.5(2)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.360	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	2.773	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 5 min)	
completeness of dataset	99.9%	
θ range of data collection (deg)	2.342 ... 24.995	
reflections collected	15839 ($-11 \leq h \leq 11$, $-23 \leq k \leq 23$, $-18 \leq l \leq 18$)	
independent reflections	5061 ($R_{\text{int}} = 0.0761$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	4177	
structure solution method	heavy atom methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.6304 ... 0.8094	
data/parameters/restraints	5061/ 316/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.090	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0559, 0.0413
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0939, 0.0889
largest difference peak and hole	0.754 and -1.182 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.00102(18)	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

The reflection (0 2 0) was omitted for refinement. One ethyl group (C19, C20) is disordered over two orientations, site occupancy factors there of were refined freely to 0.69026 :0.30974.

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Ho}[\text{MeC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_3$ (2).

N(1)-Ho 2.334(4)

N(2)-Ho 2.362(5)

C(1)-N(1) 1.322(7)

C(1)-N(2) 1.337(7)

N(3)-Ho 2.346(5)

N(4)-Ho 2.367(4)

C(9)-N(4) 1.315(8)

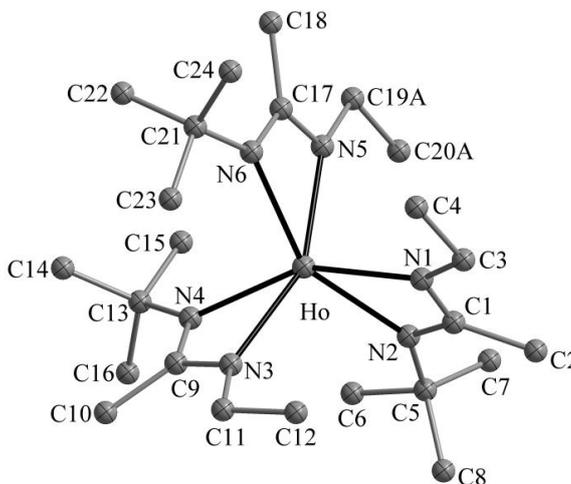
C(9)-N(3) 1.327(8)

N(5)-Ho 2.341(5)

N(6)-Ho 2.368(5)

C(17)-N(5) 1.321(8)

C(17)-N(6) 1.315(7)



N(1)-C(1)-N(2) 114.1(5)

C(1)-N(1)-Ho 95.4(3)

C(1)-N(2)-Ho 93.7(3)

N(1)-Ho-N(2) 56.7(2)

N(4)-C(9)-N(3) 114.4(5)

C(9)-N(3)-Ho 94.8(3)

C(9)-N(4)-Ho 94.1(3)

N(3)-Ho-N(4) 56.2(2)

N(6)-C(17)-N(5) 114.1(5)

C(17)-N(5)-Ho 95.5(3)

C(17)-N(6)-Ho 94.4(4)

N(5)-Ho-N(6) 56.0(2)

Tabelle 20. Strukturdaten von La[MeC(NEt)(N^tBu)]₃(DME) (**3**).

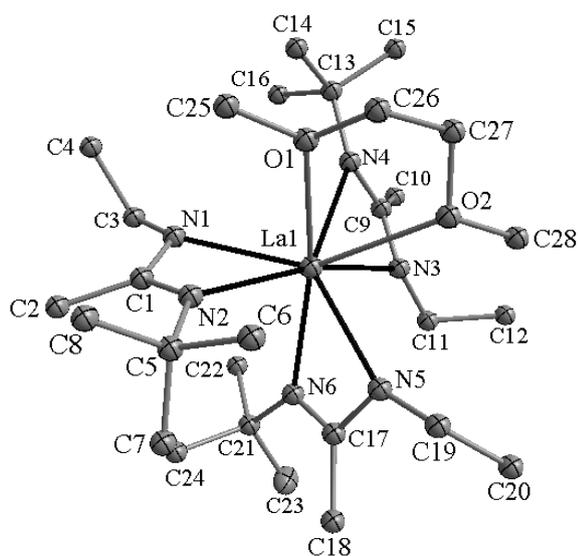
Identification code	fe0112_a	
formula sum	C ₂₈ H ₆₁ La N ₆ O ₂	
formula weight	652.73	
crystal size (mm)	0.24 x 0.18 x 0.13	
crystal system	monoclinic	
space group	<i>P2₁/n</i>	
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 11.184(4)	α (deg) = 90
	<i>b</i> (Å) = 29.744(9)	β (deg) = 115.88(3)
	<i>c</i> (Å) = 11.179(4)	γ (deg) = 90
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	3346(2)	
molecules per cell <i>z</i>	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.296	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.308	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 173.15	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1 min)	
completeness of dataset	96.7%	
θ range of data collection (deg)	2.137 ... 27.098	
reflections collected	17657 ($-14 \leq h \leq 14, -38 \leq k \leq 38, -14 \leq l \leq 11$)	
independent reflections	7190 ($R_{\text{int}} = 0.0628$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	6215	
structure solution method	dual-space structure solution (SHELXT)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.6950 and 0.8806	
data/parameters/restraints	7190/ 693/ 2051	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.124	
final <i>R</i> values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0599, 0.0473
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1013, 0.0968
largest difference peak and hole	0.803 and -1.647 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

Large residual density peaks around Lanthan due to inefficient absorption correction. The ligands are disordered over two positions

Tabelle 21. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von La[MeC(NEt)(N^tBu)]₃(DME) (**3**).

La(1)-N(1)	2.519(6)
La(1)-N(2)	2.592(6)
C(1)-N(2)	1.333(8)
C(1)-N(1)	1.339(9)
La(1)-N(3)	2.561(7)
La(1)-N(4)	2.696(7)
C(9)-N(3)	1.320(9)
C(9)-N(4)	1.332(8)
La(1)-N(5)	2.490(6)
La(1)-N(6)	2.509(7)
C(17)-N(5)	1.340(8)
C(17)-N(6)	1.331(8)



N(2)-C(1)-N(1)	114.4(6)	N(3)-C(9)-N(4)	115.1(7)
C(1)-N(1)-La(1)	96.1(4)	C(9)-N(3)-La(1)	98.5(5)
C(1)-N(2)-La(1)	92.9(4)	C(9)-N(4)-La(1)	92.1(5)
N(1)-La(1)-N(2)	52.1(2)	N(3)-La(1)-N(4)	50.3(2)
N(6)-C(17)-N(5)	113.4(6)		
C(17)-N(5)-La(1)	95.9(4)		
C(17)-N(6)-La(1)	95.3(4)		
N(5)-La(1)-N(6)	53.1(2)		

Tabelle 22. Strukturdaten von [Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N^tBu)]₄ (**4a**).

Identification code	li0220	
formula sum	C ₃₆ H ₇₆ CeLiN ₈ O	
formula weight	784.10	
crystal size (mm)	0.37 × 0.28 × 0.23	
crystal system	orthorhombic	
space group	<i>Fdd2</i>	
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 25.7922(6)	α (deg) = 90
	<i>b</i> (Å) = 29.2182(9)	β (deg) = 90
	<i>c</i> (Å) = 23.1550(5)	γ (deg) = 90
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	17449.6(8)	
molecules per cell <i>z</i>	16	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.194	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.078	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.4°, exposure 2 min)	
completeness of dataset	99.8%	
θ range of data collection (deg)	2.245... 26.166	
reflections collected	16657 ($-29 \leq h \leq 31, -36 \leq k \leq 31, -26 \leq l \leq 28$)	
independent reflections	8470 ($R_{\text{int}} = 0.0228$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	7811	
structure solution method	heavy atom methods (SHELXT-2014/5)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.7284 ... 0.8140	
data/parameters/restraints	8470/ 444/ 23 ^a	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.004	
final <i>R</i> values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0266, 0.0224
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0454, 0.0446
largest difference peak and hole	0.276 and -0.446 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-0.015(6)	

Refinement special details:

The reflection (2 2 0) was omitted for refinement. ^a Restraints on interatomic distances (C-O and C-C) and on displacement parameters of the THF ligand (O, C33–C36; SADI and SIMU).

Tabelle 23. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von [Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N^tBu)]₄ (**4a**).

Ce-N(1) 2.561(3)

Ce-N(2) 2.527(3)

C(1)-N(1) 1.324(5)

C(1)-N(2) 1.329(5)

Ce-N(3) 2.548(3)

Ce-N(4) 2.528(3)

C(9)-N(3) 1.340(5)

C(9)-N(4) 1.318(6)

Ce-N(5) 2.579(3)

Ce-N(6) 2.938(3)

C(17)-N(5) 1.348(5)

C(17)-N(6) 1.310(5)

Ce-N(7) 2.595(3)

Ce-N(8) 2.785(4)

C(25)-N(7) 1.342(5)

C(25)-N(8) 1.307(5)

Ce-Li 2.921(8)

N(1)-C(1)-N(2) 114.4(3)

C(1)-N(1)-Ce 93.9(2)

C(1)-N(2)-Ce 95.3(2)

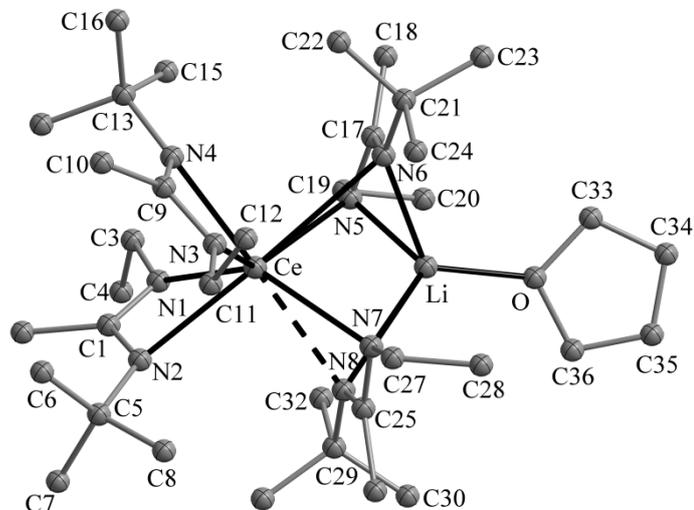
N(6)-C(17)-N(5) 113.3(3)

C(17)-N(5)-Ce 100.7(2)

C(17)-N(6)-Ce 85.6(2)

N(2)-Ce-N(1) 52.0(1)

N(4)-Ce-N(3) 52.5(1)



Li-O 1.920(8)

Li-N(7) 2.098(9)

Li-N(5) 2.186(10)

Li-N(6) 2.161(12)

N(4)-C(9)-N(3) 115.0(3)

C(9)-N(3)-Ce 94.2(3)

C(9)-N(4)-Ce 95.7(2)

N(8)-C(25)-N(7) 113.9(3)

C(25)-N(7)-Ce 95.9(2)

C(25)-N(8)-Ce 88.3(2)

N(5)-Ce-N(6) 46.9(1)

N(7)-Ce-N(8) 48.6(1)

Tabelle 24. Strukturdaten von [Li(THF)]Ce[MeC(NEt)(N^tBu)]₄ (**4b**).

Identification code	fe0298	
formula sum	C ₃₆ H ₇₆ CeLiN ₈ O	
formula weight	784.10	
crystal size (mm)	0.09 × 0.14 × 0.21	
crystal system	orthorhombic	
space group	<i>Pbca</i>	
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 18.524(3)	α (deg) = 90
	<i>b</i> (Å) = 19.294(3)	β (deg) = 90
	<i>c</i> (Å) = 23.610(4)	γ (deg) = 90
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	8438(2)	
molecules per cell <i>z</i>	8	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.234	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.114	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 173.15	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1 min)	
completeness of dataset	99.9%	
θ range of data collection (deg)	1.751... 25.200	
reflections collected	62916 ($-22 \leq h \leq 22$, $-22 \leq k \leq 23$, $-28 \leq l \leq 24$)	
independent reflections	7586 ($R_{\text{int}} = 0.0469$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	7120	
structure solution method	dual-space structure solution (SHELXT)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.7699 ... 0.6798	
data/parameters/restraints	7586/ 444/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.286	
final <i>R</i> values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0388, 0.0355
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0626, 0.0615
largest difference peak and hole	0.375 and -0.558 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 26. Strukturdaten von $\text{Me}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**6**).

Identification code	li0174	
formula sum	$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{Si}$	
formula weight	326.56	
crystal size (mm)	$0.27 \times 0.22 \times 0.05$	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/n$	
unit cell parameters	a (Å) = 16.6458(5)	α (deg) = 90
	b (Å) = 6.7370(2)	β (deg) = 92.144(3)
	c (Å) = 17.5415(7)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	1965.8(1)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.103	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.114	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 15 min)	
completeness of dataset	99.7%	
θ range of data collection (deg)	2.324 ... 24.994	
reflections collected	9525 ($-19 \leq h \leq 15$, $-8 \leq k \leq 7$, $-20 \leq l \leq 20$)	
independent reflections	3447($R_{\text{int}} = 0.0506$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	2648	
structure solution method	direct methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2014)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	3447/ 223/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.033	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0688, 0.0456
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1108, 0.1019
largest difference peak and hole	0.247 and -0.242 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 28. Strukturdaten von $\text{Ph}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (7).

Identification code	li0019	
formula sum	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{Si}$	
formula weight	450.69	
crystal color/shape/size (mm)	$0.32 \times 0.28 \times 0.26$	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/n$	
unit cell parameters	a (Å) = 12.0130(3)	α (deg) = 90
	b (Å) = 18.2650(6)	β (deg) = 106.967(2)
	c (Å) = 12.1718(3)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	2554.5(1)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.172	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.106	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 140	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 5 min)	
completeness of dataset	99.9%	
θ range of data collection (deg)	2.074 ... 25.996	
reflections collected	17706 ($-14 \leq h \leq 14$, $-22 \leq k \leq 22$, $-13 \leq l \leq 15$)	
independent reflections	5000 ($R_{\text{int}} = 0.0298$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	4392	
structure solution method	direct methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	5000 / 311 / 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.059	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0442, 0.0368
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0905, 0.0873
largest difference peak and hole	0.303 and -0.272 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 29. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Ph}_2\text{Si}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**7**).

C(1)-C(2)	1.658(2)
C(1)-C(3)	1.524(2)
C(3)-N(1)	1.408(2)
C(3)-N(2)	1.261(2)

N(1)-Si	1.743(1)
C(2)-Si	1.888(1)
C(10)-Si	1.866(1)
C(16)-Si	1.874(1)

N(2)-C(3)-N(1)	120.4(1)	C(3)-N(1)-Si	120.0(9)
N(1)-C(3)-C(1)	111.5(1)	N(1)-Si-C(2)	92.1(6)
N(2)-C(3)-C(1)	128.2(1)	C(1)-C(2)-Si	106.3(8)
C(3)-C(1)-C(2)	109.9(1)		

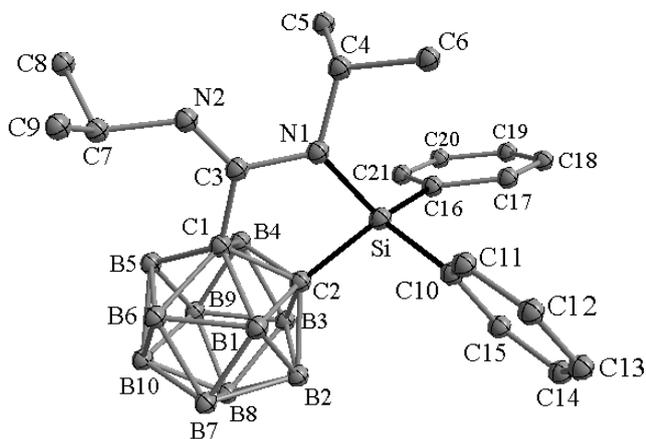
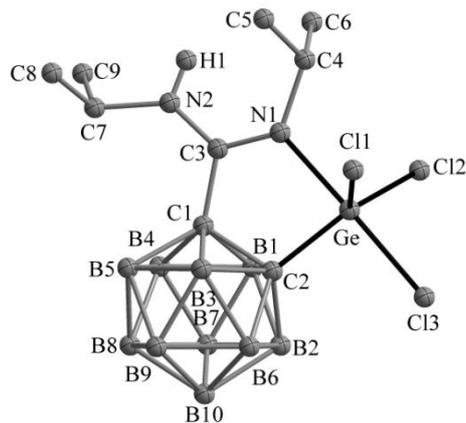


Tabelle 30. Strukturdaten von $\text{Cl}_2\text{GeCl}[\textit{o}\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**8**).

Identification code	li0095	
formula sum	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{B}_{10}\text{Cl}_3\text{GeN}_2$	
formula weight	448.35	
crystal size (mm)	$0.44 \times 0.27 \times 0.22$	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/c$	
unit cell parameters	a (Å) = 12.0686(3)	α (deg) = 90
	b (Å) = 9.1949(3)	β (deg) = 94.903(2)
	c (Å) = 18.5774(5)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	2054.0(1)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.450	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.877	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1 min)	
completeness of dataset	99.9%	
θ range of data collection (deg)	2.201 ... 26.997	
reflections collected	12536 ($-15 \leq h \leq 15, -11 \leq k \leq 11, -23 \leq l \leq 20$)	
independent reflections	4487 ($R_{\text{int}} = 0.0375$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	3708	
structure solution method	patterson methods (SHELXS 2013)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.5807 ... 0.7135	
data/parameters/restraints	4487 / 231 / 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	0.979	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0387, 0.0269
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0609, 0.0582
largest difference peak and hole	0.434 and -0.281 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.0016(2)	
Flack parameter	-	

Tabelle 31. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Cl₂GeCl[*o*-C₂B₁₀H₁₀-C(N^{*i*}Pr)(NH^{*i*}Pr)] (**8**).

C(1)-C(2)	1.643(2)
C(1)-C(3)	1.514(2)
C(3)-N(1)	1.300(2)
C(3)-N(2)	1.324(2)
N(1)-Ge	2.048(2)
C(2)-Ge	1.956(2)
Cl(1)-Ge	2.1517(5)
Cl(2)-Ge	2.1416(5)
Cl(3)-Ge	2.2639(5)



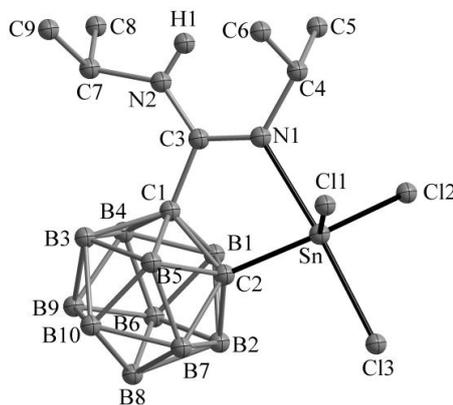
C(3)-N(1)-Ge	119.6(1)	N(1)-C(3)-N(2)	124.3(2)
C(2)-Ge-N(1)	83.7(6)	N(1)-C(3)-C(1)	114.6(2)
C(1)-C(2)-Ge	110.9(1)	N(2)-C(3)-C(1)	121.1(2)
		C(3)-C(1)-C(2)	111.2(1)

Tabelle 32. Strukturdaten von $\text{Cl}_2\text{SnCl}[\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**9**).

Identification code	li0167	
formula sum	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{B}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Sn}$	
formula weight	494.45	
crystal size (mm)	$0.31 \times 0.14 \times 0.04$	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/c$	
unit cell parameters	a (Å) = 12.0998(4)	α (deg) = 90
	b (Å) = 9.4489(3)	β (deg) = 94.153(3)
	c (Å) = 18.9624(6)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	2162.3(1)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.519	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.548	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 10 min)	
completeness of dataset	99.4%	
θ range of data collection (deg)	2.154 ... 25.999	
reflections collected	10624 ($-14 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -23 \leq l \leq 23$)	
independent reflections	4214 ($R_{\text{int}} = 0.0502$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	3442	
structure solution method	patterson methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2014)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.8060 ... 0.9442	
data/parameters/restraints	4214/ 230/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	0.991	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0522, 0.0360
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0740, 0.0696
largest difference peak and hole	0.518 and -0.826 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 33. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Cl₂SnCl[*o*-C₂B₁₀H₁₀-C(N^{*i*}Pr)(NH^{*i*}Pr)] (**9**).

C(1)-C(2)	1.652(4)
C(1)-C(3)	1.523(5)
C(3)-N(1)	1.288(4)
C(3)-N(2)	1.339(4)
N(1)-Sn	2.204(3)
C(2)-Sn	2.132(3)
Cl(1)-Sn	2.308(1)
Cl(2)-Sn	2.306(1)
Cl(3)-Sn	2.382(1)



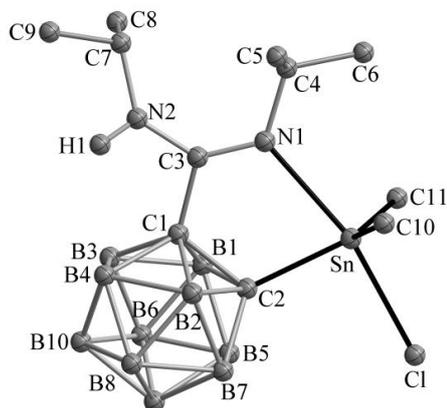
C(3)-N(1)-Sn	120.4(2)	N(1)-C(3)-N(2)	123.7(3)
C(2)-Sn-N(1)	79.3(1)	N(1)-C(3)-C(1)	116.3(3)
C(1)-C(2)-Sn	110.8(2)	N(2)-C(3)-C(1)	119.9(3)
		C(3)-C(1)C(2)	113.1(3)

Tabelle 34. Strukturdaten von $\text{Me}_2\text{SnCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**10**).

Identification code	ip475	
formula sum	$\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{ClN}_2\text{Sn}$	
formula weight	453.62	
crystal size (mm)	0.36 x 0.33 x 0.30	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/c$	
unit cell parameters	a (Å) = 14.239(3)	α (deg) = 90
	b (Å) = 8.3265(17)	β (deg) = 108.27(3)
	c (Å) = 19.069(4)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	2146.8(8)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.403	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.312	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 5 min)	
completeness of dataset	99.9%	
θ range of data collection (deg)	2.250 ... 26.998	
reflections collected	20306 ($-18 \leq h \leq 17$, $-9 \leq k \leq 10$, $-24 \leq l \leq 24$)	
independent reflections	4690 ($R_{\text{int}} = 0.0521$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	4188	
structure solution method	ShelXS-97	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	sphere	
range of transmission factors	0.641 ... 0.673	
data/parameters/restraints	4690/ 232/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.065	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0450, 0.0389	
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0967, 0.0938
largest difference peak and hole	1.510 and -1.154 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.0022(4)	
Flack parameter	-	

Tabelle 35. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Me₂SnCl[*o*-C₂B₁₀H₁₀-C(N^{*i*}Pr)(NH^{*i*}Pr)] (**10**).

C(1)-C(2)	1.640(4)
C(1)-C(3)	1.514(5)
C(3)-N(1)	1.293(5)
C(3)-N(2)	1.353(4)
N(1)-Sn	2.436(3)
C(2)-Sn	2.174(4)
C(10)-Sn	2.110(4)
C(11)-Sn	2.110(4)
Sn-Cl	2.501(1)



C(3)-N(1)-Sn	117.8(2)	N(1)-C(3)-N(2)	132.9(3)
C(2)-Sn-N(1)	75.2(1)	N(1)-C(3)-C(1)	117.1(3)
C(1)-C(2)-Sn	114.7(2)	N(2)-C(3)-C(1)	109.9(3)
		C(3)-C(1)-C(2)	115.1(3)

Tabelle 36. Strukturdaten von $\text{Ph}_2\text{SnCl}[\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)_{0.5}$ (**12**).

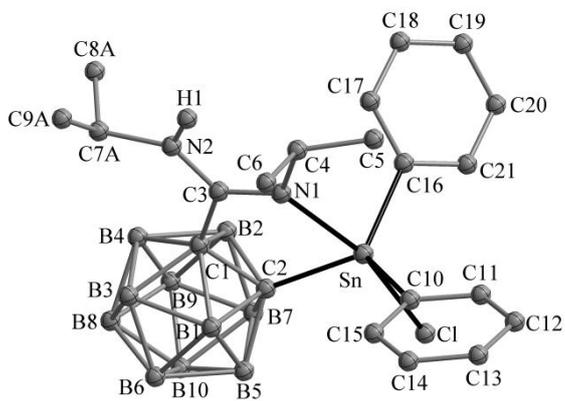
Identification code	li0147
formula sum	$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{ClN}_2\text{Sn}, 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$
formula weight	623.81
crystal size (mm)	$0.28 \times 0.22 \times 0.18$
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pccn</i>
unit cell parameters	a (Å) = 26.094(1) α (deg) = 90 b (Å) = 13.202(1) β (deg) = 90 c (Å) = 17.722(1) γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	6105.3(5)
molecules per cell z	8
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.357
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.943
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)
temperature (°C)	- 120
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 3 min)
completeness of dataset	99.8%
θ range of data collection (deg)	2.076 ... 26.177
reflections collected	22929 ($-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 15, -36 \leq l \leq 33$)
independent reflections	8464 ($R_{\text{int}} = 0.1076$)
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	25073
structure solution method	heavy atom methods (SIR-97)
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)
absorption correction method	numerical
range of transmission factors	0.7895 ... 0.8823
data/parameters/restraints	6103/ 385/ 45 ^a
goodness of fit (GooF) [all data]	1.009
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0428, 0.0269 wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0522, 0.0490
largest difference peak and hole	0.344 and -0.358 e Å ⁻³
Extinction coefficient	-
Flack parameter	-

Refinement special details:

The isopropyl group C7–C9 is disordered over two positions (site occupancy factors refined freely). This group was restrained to have the same geometry as the non-disordered isopropyl group C4–C6 (SAME) and restraints on the components of the thermal ellipsoids of atoms N2 and C7–C9 were applied (SIMU). The toluene molecule C22–C26 is situated on a twofold symmetry axis.

Tabelle 37. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Ph}_2\text{SnCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})] \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)_{0.5}$ (**12**).

C(1)-C(2)	1.649(3)
C(1)-C(3)	1.519(3)
C(3)-N(1)	1.304(3)
C(3)-N(2)	1.335(3)
N(1)-Sn	2.350(2)
C(2)-Sn	2.170(2)
C(10)-Sn	2.124(2)
C(16)-Sn	2.128(2)
Cl-Sn	2.500(1)



C(3)-N(1)-Sn	117.7(1)	N(1)-C(3)-N(2)	123.8(2)
C(2)-Sn-N(1)	76.00(7)	N(1)-C(3)-C(1)	116.7(2)
C(1)-C(2)-Sn	113.6(1)	N(2)-C(3)-C(1)	119.4(2)
		C(3)-C(1)-C(2)	113.2(2)

Tabelle 38. Strukturdaten von $\text{Ph}_2\text{PbCl}[\text{o-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**13**).

Identification code	li0175	
formula sum	$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{ClN}_2\text{Pb}$	
formula weight	666.25	
crystal size (mm)	$0.37 \times 0.07 \times 0.04$	
crystal system	orthorhombic	
space group	<i>Fdd2</i>	
unit cell parameters	a (Å) = 45.218(1)	α (deg) = 90
	b (Å) = 79.171(3)	β (deg) = 90
	c (Å) = 9.8565(3)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	35286(2)	
molecules per cell z	48	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.505	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	5.842	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 15 min)	
completeness of dataset	95.1%	
θ range of data collection (deg)	1.787 ... 25.111	
reflections collected	22063 ($-53 \leq h \leq 51, -81 \leq k \leq 94, -11 \leq l \leq 11$)	
independent reflections	12901 ($R_{\text{int}} = 0.0526$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	10528	
structure solution method	heavy atom methods (SHELXT 2015)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.3058 ... 0.7957	
data/parameters/restraints	12901 / 958/ 379 ^a	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.003	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0577, 0.0424
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0996, 0.0934
largest difference peak and hole	0.755 and -1.343 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	- 0.002(5)	

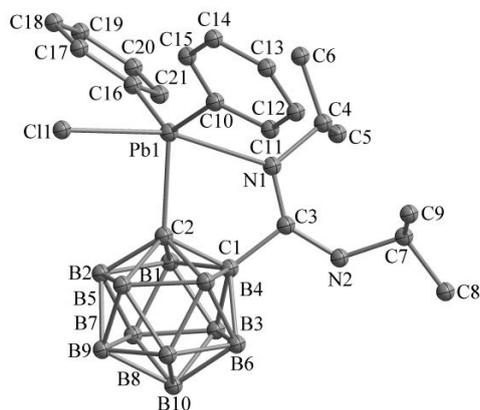
Refinement special details:

The completeness of the dataset is limited by the extremely large size of the unit cell. Diffuse solvent electron density was considered using the SQUEEZE routine of the Platon software.

^aRestraints on displacement parameters of the B atoms.

Tabelle 39. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Ph}_2\text{PbCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**13**).

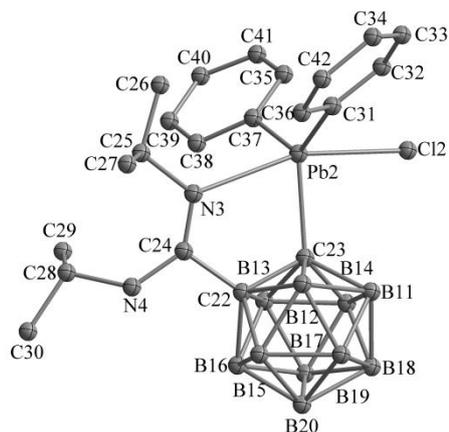
C(1)-C(2)	1.647(18)
C(1)-C(3)	1.535(18)
C(3)-N(1)	1.311(19)
C(3)-N(2)	1.348(18)
N(1)-Pb(1)	2.521(10)
C(2)-Pb(1)	2.240(14)
C(10)-Pb(1)	2.178(13)
C(16)-Pb(1)	2.213(12)
Cl(1)-Pb(1)	2.583(5)



C(3)-N(1)-Pb(1)	117.1(8)
C(2)-Pb(1)-N(1)	73.6(4)
C(1)-C(2)-Pb(1)	114.4(8)

N(1)-C(3)-N(2)	134.2(12)
N(1)-C(3)-C(1)	114.7(11)
N(2)-C(3)-C(1)	111.1(12)
C(3)-C(1)-C(2)	116.7(11)

C(22)-C(23)	1.62(2)
C(22)-C(24)	1.55(2)
C(24)-N(3)	1.26(2)
C(24)-N(4)	1.366(18)
N(3)-Pb(2)	2.594(10)
C(23)-Pb(2)	2.258(14)
C(31)-Pb(2)	2.209(13)
C(37)-Pb(2)	2.198(13)
Cl(2)-Pb(2)	2.580(5)

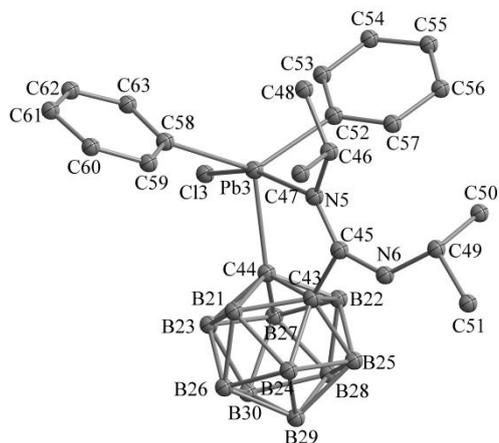


C(24)-N(3)-Pb(2)	116.9(9)
C(23)-Pb(2)-N(3)	72.4(4)
C(22)-C(23)-Pb(2)	115.3(9)

N(3)-C(24)-N(4)	133.6(14)
N(3)-C(24)-C(22)	116.0(12)
N(4)-C(24)-C(22)	110.3(13)
C(24)-C(22)-C(23)	117.0(12)

Tabelle 40. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Ph}_2\text{PbCl}[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})]$ (**13**).

C(43)-C(44)	1.62(2)
C(43)-C(45)	1.55(2)
C(45)-N(5)	1.28(2)
C(45)-N(6)	1.32(2)
N(5)-Pb(3)	2.581(12)
C(44)-Pb(3)	2.258(14)
C(52)-Pb(3)	2.215(15)
C(58)-Pb(3)	2.217(11)
Cl(3)-Pb(3)	2.584(5)



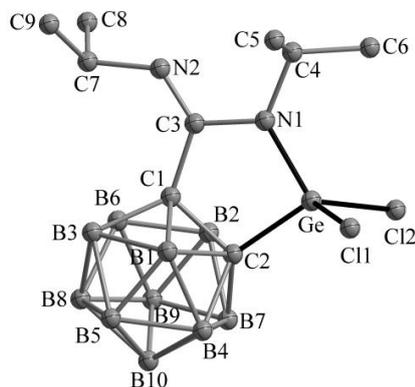
C(45)-N(5)-Pb(3)	117.2(9)	N(5)-C(45)-N(6)	135.5(14)
C(44)-Pb(3)-N(5)	72.3(5)	N(5)-C(45)-C(43)	114.7(12)
C(43)-C(44)-Pb(3)	115.1(9)	N(6)-C(45)-C(43)	109.8(14)
		C(45)-C(43)-C(44)	117.6(13)

Tabelle 41. Strukturdaten von $\text{GeCl}_2[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**14**).

Identification code	li0189
formula sum	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{Cl}_2\text{GeN}_2$
formula weight	411.89
crystal size (mm)	$0.39 \times 0.05 \times 0.04$
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$
unit cell parameters	a (Å) = 16.655(1) α (deg) = 90 b (Å) = 6.6882(5) β (deg) = 92.235(5) c (Å) = 17.589(1) γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	1957.8(2)
molecules per cell z	4
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.397
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.831
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)
temperature (°C)	- 120
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 15 min)
completeness of dataset	99.0%
θ range of data collection (deg)	2.318 ... 25.997
reflections collected	10284 ($-20 \leq h \leq 20, -8 \leq k \leq 6, -21 \leq l \leq 21$)
independent reflections	3817 ($R_{\text{int}} = 0.0895$)
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	2913
structure solution method	heavy atom methods (SIR-97)
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)
absorption correction method	numerical
range of transmission factors	0.6975 ... 0.9346
data/parameters/restraints	3817/ 221/ 0
goodness of fit (GooF) [all data]	1.024
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0728, 0.0480 wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.1053, 0.0963
largest difference peak and hole	0.525 and -0.466 e Å ⁻³
Extinction coefficient	-
Flack parameter	-

Tabelle 42. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{GeCl}_2[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ (**14**).

C(1)-C(2)	1.649(5)
C(1)-C(3)	1.532(5)
C(3)-N(1)	1.414(4)
C(3)-N(2)	1.259(5)
N(1)-Ge	1.800(3)
C(2)-Ge	1.923(4)
Cl(1)-Ge	2.107(1)
Cl(2)-Ge	2.115(1)



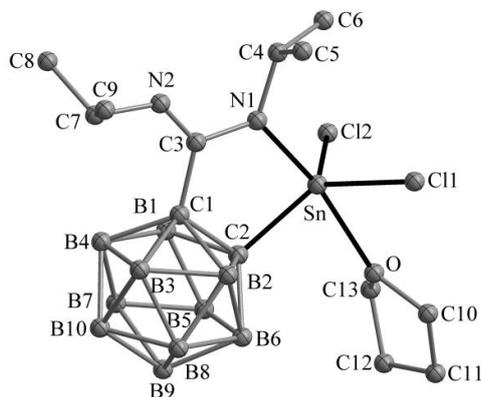
C(3)-N(1)-Ge	116.9(3)	N(2)-C(3)-N(1)	119.1(4)
N(1)-Ge-C(2)	93.9(1)	N(1)-C(3)-C(1)	112.4(3)
C(1)-C(2)-Ge	103.9(2)	N(2)-C(3)-C(1)	128.6(3)
		C(3)-C(1)-C(2)	112.9(3)

Tabelle 43. Strukturdaten von $\text{SnCl}_2[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2](\text{THF})$ (15).

Identification code	li0211	
formula sum	$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OSn}$	
formula weight	530.09	
crystal size (mm)	$0.42 \times 0.32 \times 0.32$	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/n$	
unit cell parameters	a (Å) = 14.0340(5)	α (deg) = 90
	b (Å) = 10.7008(3)	β (deg) = 112.067(2)
	c (Å) = 17.2559(6)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	2401.6(1)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.466	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.295	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1 min)	
completeness of dataset	99.7%	
θ range of data collection (deg)	2.290 ... 27.296	
reflections collected	15584 ($-17 \leq h \leq 18$, $-13 \leq k \leq 12$, $-22 \leq l \leq 22$)	
independent reflections	5397($R_{\text{int}} = 0.0305$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	4770	
structure solution method	heavy atom methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.6569 ... 0.7367	
data/parameters/restraints	5397/ 267/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.019	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0340, 0.0279
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0696, 0.0676
largest difference peak and hole	1.623 and -0.817 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.0020(3)	
Flack parameter	-	

Tabelle 44. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{SnCl}_2[o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2](\text{THF})$ (**15**).

C(1)-C(2)	1.664(3)
C(1)-C(3)	1.541(3)
C(3)-N(1)	1.378(3)
C(3)-N(2)	1.260(3)
N(1)-Sn	2.050(2)
C(2)-Sn	2.130(2)
Cl(1)-Sn	2.3107(7)
Cl(2)-Sn	2.2919(7)
O-Sn	2.365(2)



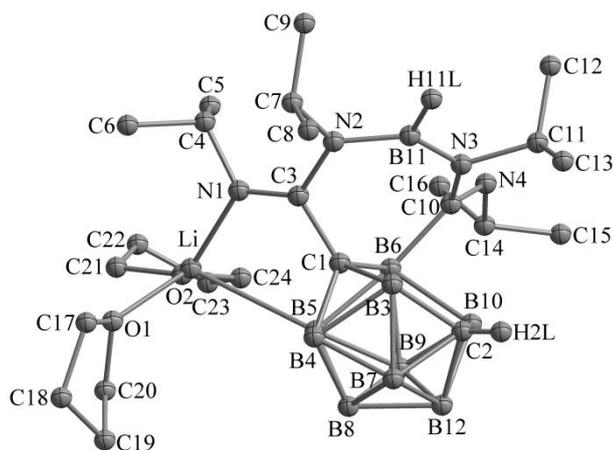
C(3)-N(1)-Sn	120.1(2)	N(2)-C(3)-N(1)	120.1(2)
N(1)-Sn-C(2)	84.91(8)	N(1)-C(3)-C(1)	113.3(2)
C(1)-C(2)-Sn	105.7(1)	N(2)-C(3)-C(1)	126.6(2)
		C(3)-C(1)-C(2)	115.9(2)

Tabelle 45. Strukturdaten von $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{THF})_2$ (**16**).

Identification code	ip364	
formula sum	$\text{C}_{24} \text{H}_{55} \text{B}_{10} \text{Li} \text{N}_4 \text{O}_2$	
formula weight	546.76	
crystal size (mm)	0.56 x 0.42 x 0.28	
crystal system	Triclinic	
space group	$P\bar{1}$	
unit cell parameters	a (Å) = 11.176(2)	α (deg) = 81.66(3)
	b (Å) = 11.555(2)	β (deg) = 71.23(3)
	c (Å) = 14.069(3)	γ (deg) = 75.56(3)
unit cell volume V (Å ³)	1661.8(6)	
molecules per cell z	2	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.093	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.063	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 5 min)	
completeness of dataset	99.5%	
θ range of data collection (deg)	2.30 ... 28.28°	
reflections collected	17222 ($-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 13$, $-18 \leq l \leq 18$)	
independent reflections	8220 ($R_{\text{int}} = 0.0745$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	5415	
structure solution method	SHELXS-97	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 1997)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	8220 / 414 / 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	0.946	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0906, 0.0541
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1377, 0.1244
largest difference peak and hole	0.410 and -0.323 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 46. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Li[*m*-C₂H₁₀B₉-(C(N^{*i*}Pr)₂BH(N^{*i*}Pr)₂C)](THF)₂ (**16**).

C(1)-C(3)	1.491(2)
N(1)-C(3)	1.289(2)
N(2)-C(3)	1.411(2)
N(2)-B(11)	1.437(2)
N(3)-B(11)	1.418(2)
N(3)-C(10)	1.427(2)
N(4)-C(10)	1.277(2)
C(10)-B(6)	1.673(2)
N(1)-Li	1.999(3)



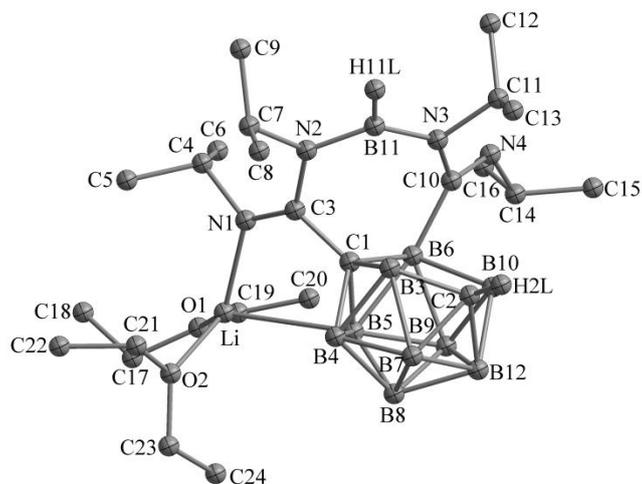
O(1)-Li	1.899(3)	O(2)-Li	1.937(3)
N(1)-C(3)-C(1)	120.4(1)	N(3)-C(10)-B(6)	121.1(1)
N(2)-C(3)-C(1)	113.0(1)	N(4)-C(10)-B(6)	122.2(1)
N(1)-C(3)-N(2)	126.4(1)	N(4)-C(10)-N(3)	116.5(1)
C(3)-N(2)-B(11)	122.1(1)	B(11)-N(3)-C(10)	129.0(1)
N(3)-B(11)-N(2)	130.1(2)		
C(3)-C(1)-B(6)	111.7(1)		
C(3)-N(1)-Li	125.4(1)		

Tabelle 47. Strukturdaten von $\text{Li}[m\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_9(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{BH}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{C})](\text{Et}_2\text{O})_2$ (**17**).

Identification code	ip366	
formula sum	$\text{C}_{24} \text{H}_{59} \text{B}_{10} \text{Li} \text{N}_4 \text{O}_2$	
formula weight	550.79	
crystal size (mm)	0.60 x 0.54 x 0.36	
crystal system	Monoclinic	
space group	$P2_1/n$	
unit cell parameters	a (Å) = 13.379(3)	α (deg) = 90
	b (Å) = 18.730(4)	β (deg) = 96.55(3)
	c (Å) = 14.184(3)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	3531.0(12)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.036	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.059	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 3 min)	
completeness of dataset	99.9%	
θ range of data collection (deg)	2.22 ... 28.28	
reflections collected	41812 ($-17 \leq h \leq 17$, $-24 \leq k \leq 24$, $-18 \leq l \leq 17$)	
independent reflections	8744 ($R_{\text{int}} = 0.0935$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	6410	
structure solution method	SHELXS-97	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2014)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	8744 / 426 / 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.118	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0936, 0.0661	
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1805, 0.1678
largest difference peak and hole	0.625 and -0.342 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 48. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Li[*m*-C₂H₁₀B₉-(C(N^{*i*}Pr)₂BH(N^{*i*}Pr)₂C)](Et₂O)₂ (**17**).

C(1)-C(3)	1.495(2)
N(1)-C(3)	1.283(2)
N(2)-C(3)	1.407(2)
N(2)-B(11)	1.437(2)
N(3)-B(11)	1.413(2)
N(3)-C(10)	1.425(2)
N(4)-C(10)	1.273(2)
C(10)-B(6)	1.671(2)
C(1)-B(6)	1.701(2)
N(1)-Li	2.043(3)



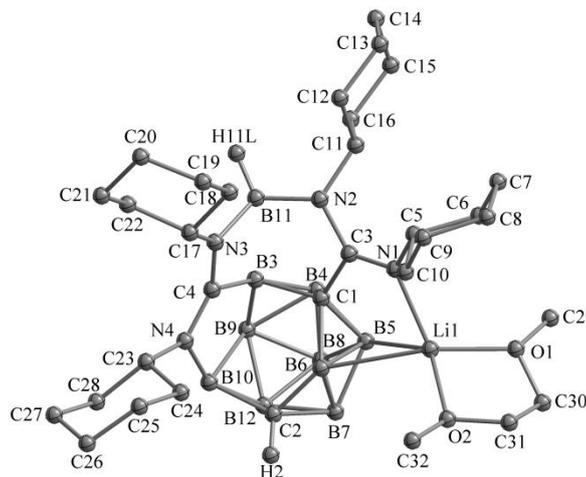
O(1)-Li	1.966(4)	O(2)-Li	1.945(3)
N(1)-C(3)-C(1)	121.1(1)	N(3)-C(10)-B(6)	120.9(1)
N(2)-C(3)-C(1)	112.7(1)	N(4)-C(10)-B(6)	122.8(1)
N(1)-C(3)-N(2)	126.1(1)	N(4)-C(10)-N(3)	116.1(1)
C(3)-N(2)-B(11)	122.1(1)	B(11)-N(3)-C(10)	129.6(1)
N(3)-B(11)-N(2)	130.4(2)		
C(3)-C(1)-B(6)	111.9(1)		
C(3)-N(1)-Li	123.8(1)		

Tabelle 49. Strukturdaten von Li[m-C₂H₁₀B₉(C(NCy)₂BH(NCy)₂C)](DME) (**18**).

Identification code	magd90
formula sum	C ₃₂ H ₆₅ B ₁₀ Li N ₄ O ₂
formula weight	652.92
crystal size (mm)	0.12 x 0.08 x 0.07
crystal system	Triclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 10.7877(2) α (deg) = 91.5720(10) <i>b</i> (Å) = 12.0470(2) β (deg) = 90.3580(10) <i>c</i> (Å) = 36.7599(3) γ (deg) = 109.925(2)
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	4489.01(12)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	0.966
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.413
diffractometer	Xcalibur, Atlas, Nova
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Cu-K α (1.54184)
temperature (°C)	- 173.15
scan type	ω scans
completeness of dataset	99.4%
θ range of data collection (deg)	3.61 ... 75.87
reflections collected	324886 ($-12 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -46 \leq l \leq 46$)
independent reflections	18627 ($R_{\text{int}} = 0.0517$)
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	17223
structure solution method	SHELXS-97
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 97)
absorption correction method	none
range of transmission factors	-
data/parameters/restraints	18627 / 995/ 83
goodness of fit (GooF) [all data]	1.043
final <i>R</i> values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0477, 0.0518 wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.1220, 0.1256
largest difference peak and hole	0.545 and -0.546 e Å ⁻³
Extinction coefficient	-
Flack parameter	-

Tabelle 50. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Li[*m*-C₂H₁₀B₉-(C(NCy)₂BH(NCy)₂C)](DME) (**18**).

C(1)-C(3)	1.499(2)
N(1)-C(3)	1.289(2)
N(2)-C(3)	1.406(2)
B(11)-N(2)	1.476(2)
B(11)-N(3)	1.544(2)
C(4)-N(3)	1.340(2)
N(4)-C(4)	1.318(2)
B(3)-C(4)	1.544(2)
B(10)-N(4)	1.544(2)
Li(1)-N(1)	2.011(2)
B(5)-Li(1)	2.663(3)
B(6)-Li(1)	2.637(3)

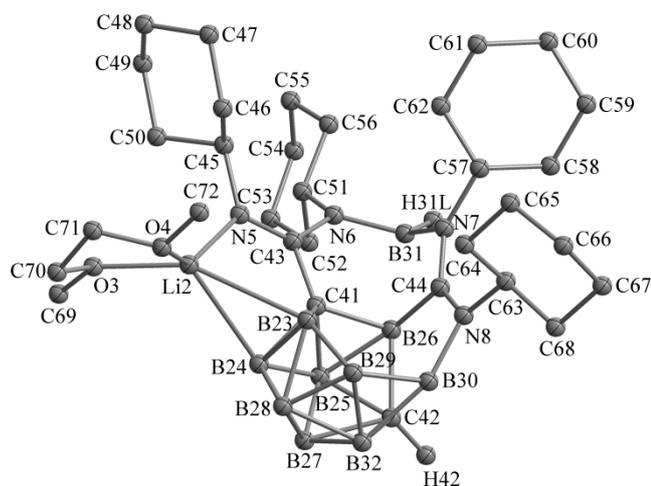


O(1)-Li(1)	1.946(2)
O(2)-Li(1)	1.990(2)

N(1)-C(3)-C(1)	118.7(1)	N(3)-C(4)-B(3)	107.3(1)
N(2)-C(3)-C(1)	114.1(1)	N(4)-C(4)-B(3)	115.5(1)
N(1)-C(3)-N(2)	127.1(1)	N(4)-C(4)-N(3)	137.0(1)
C(3)-N(2)-B(11)	118.5(1)	C(4)-N(3)-B(11)	106.1(1)
C(3)-N(1)-Li(1)	118.8(1)	C(4)-N(4)-B(10)	111.8(1)

Tabelle 51. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Li[*m*-C₂H₁₀B₉(C(NCy)₂BH(NCy)₂C)](DME) (**18**).

C(41)-C(43)	1.501(2)
N(5)-C(43)	1.291(2)
N(6)-C(43)	1.407(2)
B(31)-N(6)	1.475(2)
B(31)-N(7)	1.542(2)
N(7)-C(44)	1.340(2)
N(8)-C(44)	1.317(2)
B(26)-C(44)	1.547(2)
B(30)-N(8)	1.543(2)
Li(2)-N(5)	2.013(2)
B(23)-Li(2)	2.641(3)
B(24)-Li(2)	2.646(3)



O(3)-Li(2)	1.949(2)
O(4)-Li(2)	1.990(2)

N(5)-C(43)-C(41)	118.8(1)	N(7)-C(44)-B(26)	107.3(1)
N(6)-C(43)-C(41)	114.0(1)	N(8)-C(44)-B(26)	116.0(1)
N(5)-C(43)-N(6)	127.1(1)	N(8)-C(44)-N(7)	136.5(1)
C(43)-N(6)-B(31)	118.7(1)	C(44)-N(7)-B(31)	106.2(1)
C(43)-N(5)-Li(2)	118.4(1)	C(44)-N(8)-B(30)	112.0(1)

Tabelle 52. Strukturdaten von $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ (**20**).

Identification code	ip468
formula sum	$\text{C}_{44} \text{H}_{86} \text{B}_{10} \text{Li}_2 \text{N}_4 \text{O}_4$
formula weight	857.14
crystal size (mm)	0.48 x 0.33 x 0.18
crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
unit cell parameters	a (Å) = 8.8087(18) α (deg) = 89.48(3) b (Å) = 10.149(2) β (deg) = 81.54(3) c (Å) = 14.728(3) γ (deg) = 70.59(3)
unit cell volume V (Å ³)	1227.2(5)
molecules per cell z	1
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.160
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.068
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)
temperature (°C)	- 140
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 5 min)
completeness of dataset	99.2%
θ range of data collection (deg)	2.481 ... 26.000
reflections collected	10451 ($-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -18 \leq l \leq 18$)
independent reflections	4797 ($R_{\text{int}} = 0.0395$)
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	4015
structure solution method	SHELXS-97
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)
absorption correction method	none
range of transmission factors	-
data/parameters/restraints	4797/ 294/ 0
goodness of fit (GooF) [all data]	1.027
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0554, 0.0430 wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.1083, 0.1030
largest difference peak and hole	0.445 and -0.171 e Å ⁻³
Extinction coefficient	-
Flack parameter	-

Tabelle 53. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *p*-C₂H₁₀B₁₀-[C(NCy)₂Li(THF)₂]₂ (**20**).

C(1)-C(2)	1.551(2)
N(1)-C(2)	1.305(2)
N(2)-C(2)	1.340(2)
N(2)-Li	1.953(3)
O(1)-Li	1.949(3)
O(2)-Li	1.933(3)
N(1)-C(2)-N(2)	136.9(1)
N(1)-C(2)-C(1)	109.7(1)
N(2)-C(2)-C(1)	113.4(1)
C(2)-N(2)-Li	134.9(1)

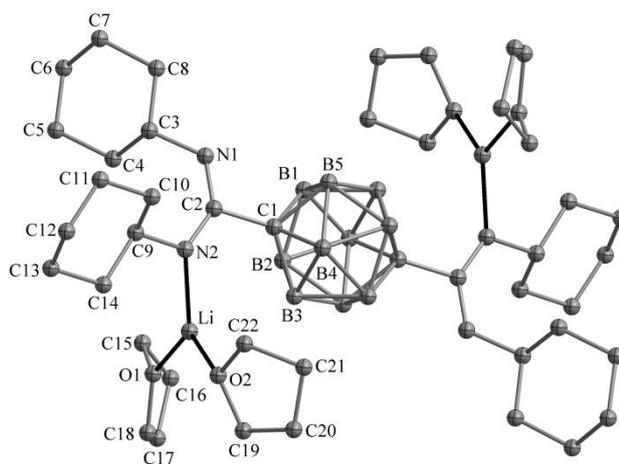


Tabelle 54. Strukturdaten von $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{iPrN}(\text{SiMe}_3))(\text{=N}^i\text{Pr})_2$ (**21**).

Identification code	fe0069	
formula sum	$\text{C}_{22} \text{H}_{54} \text{B}_{10} \text{N}_3 \text{Si}_2$	
formula weight	270.49	
crystal size (mm)	0.2 x 0.2 x 0.2	
crystal system	Monoclinic	
space group	$P2_1/n$	
unit cell parameters	a (Å) = 8.246(5)	α (deg) = 90
	b (Å) = 14.278(4)	β (deg) = 98.29(4)
	c (Å) = 14.194(6)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	1653.6(13)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.086	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.127	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 173.15	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 15 min)	
completeness of dataset	99.3%	
θ range of data collection (deg)	2.034 to 29.145	
reflections collected	22162 ($-11 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 19$)	
independent reflections	4427 ($R_{\text{int}} = 0.0372$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	4037	
structure solution method	dual-space structure solution (SHELXT)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	4427 / 179 / 160	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.179	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0516, 0.0452
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1104, 0.1075
largest difference peak and hole	0.351 and -0.245 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

Two datasets of the same crystal at different exposure times were merged and scaled in SORTAV.

Tabelle 55. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $p\text{-C}_2\text{H}_{10}\text{B}_{10}[\text{C}(\text{tPrN}(\text{SiMe}_3))(\text{=N}^t\text{Pr})]_2$ (**21**).

C(1)-C(2)	1.539(2)
C(2)-N(1)	1.265(2)
C(2)-N(2)	1.423(2)
Si(1)-N(2)	1.751(1)
N(1)-C(2)-N(2)	128.9(1)
N(1)-C(2)-C(1)	113.8(1)
N(2)-C(2)-C(1)	117.3(1)
C(2)-N(2)-Si(1)	121.00(9)

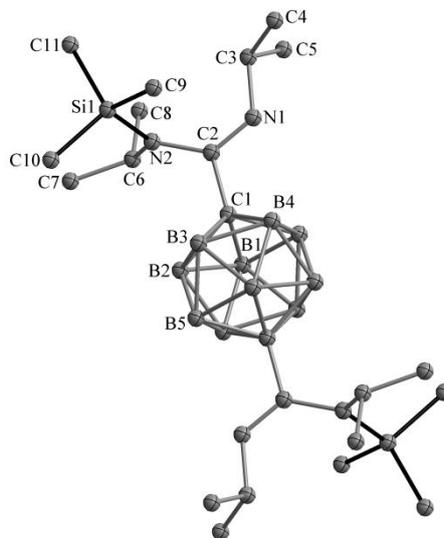


Tabelle 56. Strukturdaten von $\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2 \cdot (\text{THF})_{0.5}$ (**23**).

Identification code	li0226	
formula sum	$\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{Li}_4\text{N}_{12}\text{O}_2$	
formula weight	845.02	
crystal size (mm)	$0.24 \times 0.17 \times 0.11$	
crystal system	triclinic	
space group	$P\bar{1}$	
unit cell parameters	a (Å) = 10.4710(6)	α (deg) = 110.065(4)
	b (Å) = 11.3262(6)	β (deg) = 94.954(4)
	c (Å) = 12.4696(6)	γ (deg) = 109.215(4)
unit cell volume V (Å ³)	1278.2(1)	
molecules per cell z	1	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.098	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.068	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo- K_α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 15 min)	
completeness of dataset	99.6%	
θ range of data collection (deg)	2.135... 24.999	
reflections collected	10462 ($-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$)	
independent reflections	4490 ($R_{\text{int}} = 0.0469$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	3453	
structure solution method	direct methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	4490/ 289/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.045	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0748, 0.0515
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1225, 0.1121
largest difference peak and hole	0.237 and -0.288 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.012(4)	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

The reflection (0 1 0) is strongly disagreeing with the structural model and was therefore omitted for refinement.

Tabelle 57. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Li}_4[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{N-C}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_4(\text{THF})_2 \cdot (\text{THF})_{0.5}$ (**23**).

C(1)-N(1) 1.320(2)

C(1)-N(2) 1.339(2)

C(1)-N(3) 1.423(2)

C(10)-N(4) 1.318(2)

C(10)-N(5) 1.317(2)

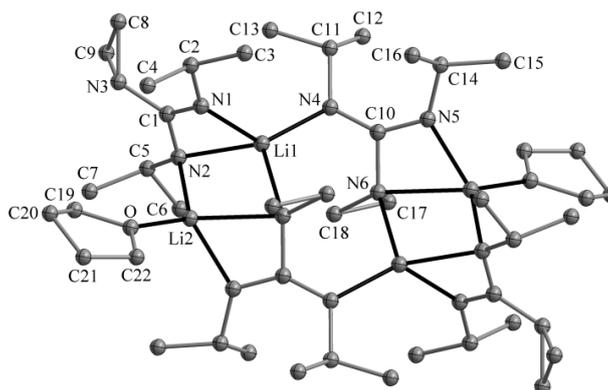
C(10)-N(6) 1.489(2)

Li(1)-N(1) 2.056(4)

Li(1)-N(2) 2.145(3)

Li(1)-N(4) 2.046(4)

Li(1)-N(6) 2.236(3)



Li(2)-N(2) 2.052(3)

Li(2)-N(5) 2.010(3)

Li(2)-N(6) 2.315(3)

Li(2)-O 1.973(3)

N(1)-C(1)-N(2) 115.8(2)

N(1)-C(1)-N(3) 122.5(2)

N(2)-C(1)-N(3) 121.6(2)

N(5)-C(10)-N(4) 138.1(2)

N(4)-C(10)-N(6) 115.0(2)

N(5)-C(10)-N(6) 106.9(1)

N(1)-Li(1)-N(2) 64.8(1)

N(5)-Li(2)-N(6) 62.4(1)

Tabelle 58. Strukturdaten von $\text{Li}_2[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**).

Identification code	li0246	
formula sum	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_2$	
formula weight	494.61	
crystal size (mm)	$0.34 \times 0.24 \times 0.20$	
crystal system	triclinic	
space group	$P\bar{1}$	
unit cell parameters	a (Å) = 9.2337(5)	α (deg) = 96.563(5)
	b (Å) = 9.2825(5)	β (deg) = 113.414(4)
	c (Å) = 10.0118(6)	γ (deg) = 103.486(4)
unit cell volume V (Å ³)	744.87(8)	
molecules per cell z	1	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.103	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.070	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 3 min)	
completeness of dataset	99.4%	
θ range of data collection (deg)	2.320 ... 25.000	
reflections collected	5680 ($-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -11 \leq l \leq 11$)	
independent reflections	2595 ($R_{\text{int}} = 0.0432$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	2055	
structure solution method	direct methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	2595 187/ 104	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.022	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0533, 0.0394
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1007, 0.0948
largest difference peak and hole	0.199 and -0.155 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.045(8)	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

THF C atoms C11 and C13 were refined as disordered over each two positions, site occupancy factors there of were refined freely. C10 and C14 were refined as not disordered, but the different orientation of the attached H atoms was taken into account (EXYZ restraint). a Restraints on the disordered THF ligand (EADP, DFIX and SIMU).

Tabelle 59. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\text{Li}_2[\text{c-C}_2\text{H}_4\text{N-C}(\text{NEt})(\text{N}^t\text{Bu})]_2(\text{THF})_2$ (**24**).

C(1)-N(1)	1.331(2)
C(1)-N(2)	1.300(2)
C(1)-N(3)	1.472(2)
Li-N(1)	1.941(3)
Li-N(3)	2.034(3)
Li-O	1.924(3)
<hr/>	
N(2)-C(1)-N(1)	129.2(1)
N(1)-C(1)-N(3)	110.5(1)
N(2)-C(1)-N(3)	120.1(1)
C(1)-N(3)-Li	113.5(1)
O-Li-N(3)	120.0(1)

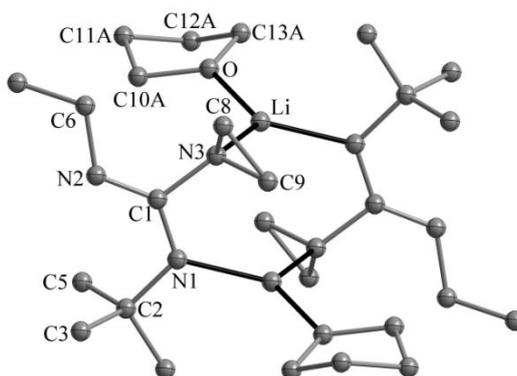
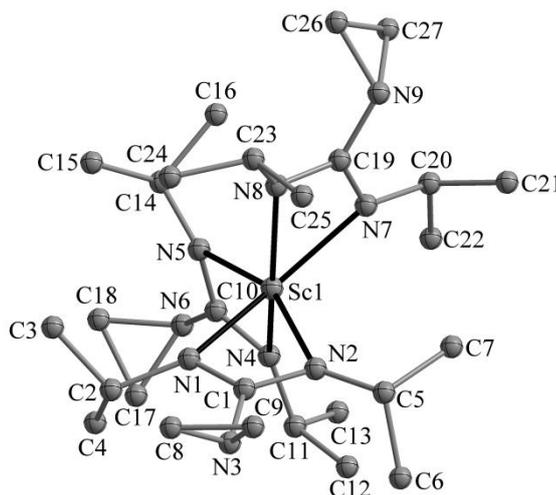


Tabelle 60. Strukturdaten von Sc[c-C₂H₄NC(N^tPr)₂]₃ (**25**).

Identification code	fe0146_a	
formula sum	C ₂₇ H ₅₄ N ₉ Sc	
formula weight	549.75	
crystal size (mm)	0.32 x 0.26 x 0.20	
crystal system	monoclinic	
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 20.878(8)	α (deg) = 90
	<i>b</i> (Å) = 15.629(13)	β (deg) = 110.80(3)
	<i>c</i> (Å) = 20.534(9)	γ (deg) = 90
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	6264(6)	
molecules per cell <i>z</i>	8	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.166	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.266	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 173.15	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1 min)	
completeness of dataset	99.7%	
θ range of data collection (deg)	2.005 ... 25.350	
reflections collected	29419 ($-25 \leq h \leq 20$, $-18 \leq k \leq 17$, $-24 \leq l \leq 24$)	
independent reflections	11434 ($R_{\text{int}} = 0.0660$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	9396	
structure solution method	dual-space structure solution (SHELXT)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	11434/ 712/ 1212	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.113	
final <i>R</i> values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0749, 0.0571
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1297, 0.1223
largest difference peak and hole	0.327 and -0.376 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 61. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Sc[*c*-C₂H₄NC(N^{*i*}Pr)₂]₃ (**25**).

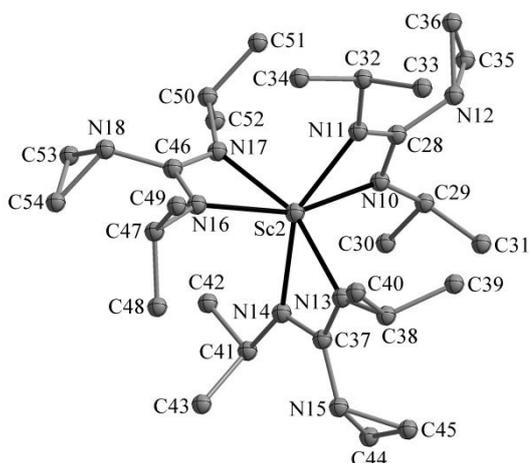
C(1)-N(1)	1.330(3)
C(1)-N(2)	1.333(3)
C(1)-N(3)	1.419(3)
C(10)-N(4)	1.329(3)
C(10)-N(5)	1.328(3)
C(10)-N(6)	1.411(3)
C(19)-N(7)	1.325(3)
C(19)-N(8)	1.329(3)
C(19)-N(9)	1.414(3)



N(1)-Sc(1)	2.216(2)	N(5)-Sc(1)	2.196(2)
N(2)-Sc(1)	2.218(2)	N(7)-Sc(1)	2.210(2)
N(4)-Sc(1)	2.204(2)	N(8)-Sc(1)	2.192(2)
N(2)-C(1)-N(1)	114.8(2)	N(7)-C(19)-N(8)	114.4(2)
C(1)-N(1)-Sc(1)	92.2(2)	C(19)-N(7)-Sc(1)	92.0(2)
C(1)-N(2)-Sc(1)	92.0(2)	C(19)-N(8)-Sc(1)	92.7(2)
N(4)-C(10)-N(5)	114.4(2)	N(2)-Sc(1)-N(1)	60.76(8)
C(10)-N(4)-Sc(1)	91.9(2)	N(5)-Sc(1)-N(4)	61.01(8)
C(10)-N(5)-Sc(1)	92.3(1)	N(8)-Sc(1)-N(7)	60.93(9)

Tabelle 62. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Sc[*c*-C₂H₄NC(N^{*i*}Pr)₂]₃ (**25**).

C(28)-N(10)	1.330(3)
C(28)-N(11)	1.325(3)
C(28)-N(12)	1.411(3)
C(37)-N(13)	1.328(3)
C(37)-N(14)	1.332(3)
C(37)-N(15)	1.413(3)
C(46)-N(16)	1.330(3)
C(46)-N(17)	1.324(3)
C(46)-N(18)	1.416(3)



N(11)-Sc(2)	2.204(2)	N(14)-Sc(2)	2.200(2)
N(10)-Sc(2)	2.196(2)	N(16)-Sc(2)	2.215(2)
N(13)-Sc(2)	2.226(2)	N(17)-Sc(2)	2.196(2)
N(11)-C(28)-N(10)	114.5(2)	N(17)-C(46)-N(16)	114.5(2)
C(28)-N(10)-Sc(2)	92.3(2)	C(46)-N(16)-Sc(2)	91.5(2)
C(28)-N(11)-Sc(2)	92.1(2)	C(46)-N(17)-Sc(2)	92.6(2)
N(13)-C(37)-N(14)	114.4(2)	N(10)-Sc(2)-N(11)	61.01(8)
C(37)-N(13)-Sc(2)	91.6(2)	N(17)-Sc(2)-N(16)	60.82(8)
C(37)-N(14)-Sc(2)	92.7(2)	N(14)-Sc(2)-N(13)	60.68(8)

Tabelle 63. Strukturdaten von Sb[Me₂NC(NⁱPr)₂]₂(NMe₂) (**26**).

Identification code	li0260	
formula sum	C ₂₀ H ₄₆ N ₇ Sb	
formula weight	506.39	
crystal size (mm)	0.29 × 0.08 × 0.07	
crystal system	triclinic	
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 10.2785(4)	α (deg) = 84.866(3)
	<i>b</i> (Å) = 15.2796(6)	β (deg) = 73.219(3)
	<i>c</i> (Å) = 17.9875(6)	γ (deg) = 80.272(3)
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	2663.3(2)	
molecules per cell <i>z</i>	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.263	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.054	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 10 min)	
completeness of dataset	99.6%	
θ range of data collection (deg)	1.836 ... 26.000	
reflections collected	22801 ($-12 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22$)	
independent reflections	10426 ($R_{\text{int}} = 0.0502$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	7793	
structure solution method	heavy atom methods (SHELXT-2014/5)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.8187 ... 0.9398	
data/parameters/restraints	10426/554 /366	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.023	
final <i>R</i> values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0623, 0.0363
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0626, 0.0573
largest difference peak and hole	0.454 and -0.579 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

One isopropyl group (C38–C40) is disordered over two positions. Restraints on interatomic distances and anisotropic displacement parameters (SADI, SIMU) of the disordered atoms (C39 C40). C38 was refined as not disordered (EXYZ).

Tabelle 64. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Sb[Me₂NC(N^{*i*}Pr)₂(NMe₂)₂ (**26**).

C(3)-N(2) 1.449(4)

C(3)-N(3) 1.360(4)

C(3)-N(4) 1.266(4)

C(12)-N(5) 1.421(4)

C(12)-N(7) 1.287(4)

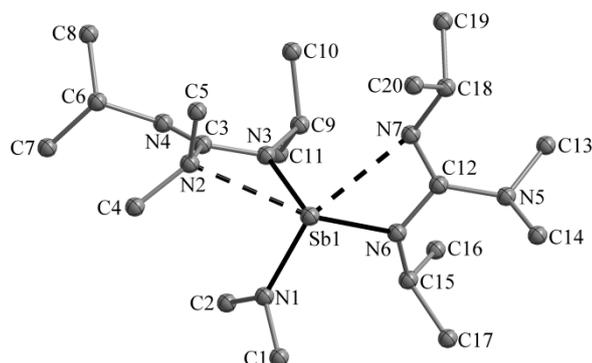
C(12)-N(6) 1.366(4)

N(1)-Sb(1) 2.033(3)

N(3)-Sb(1) 2.052(3)

N(6)-Sb(1) 2.103(3)

N(4)-C(3)-N(3) 123.4(3)



N(7)-C(12)-N(6) 114.6(3)

C(23)-N(9) 1.447(4)

C(23)-N(10) 1.363(4)

C(23)-N(11) 1.272(4)

C(32)-N(12) 1.377(4)

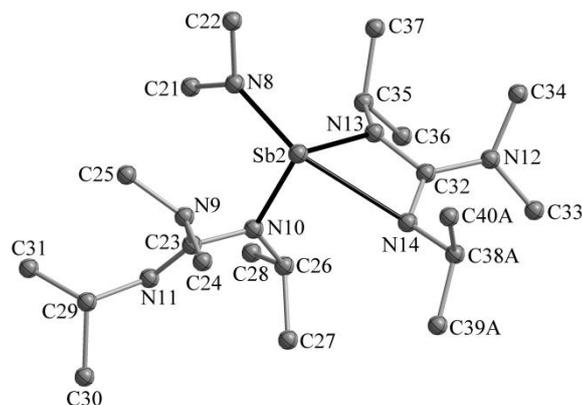
C(32)-N(13) 1.362(4)

C(32)-N(14) 1.306(4)

N(8)-Sb(2) 2.041(3)

N(10)-Sb(2) 2.058(2)

N(13)-Sb(2) 2.103(3)



N(14)-Sb(2) 2.606(3)

N(11)-C(23)-N(10) 123.3(3)

N(14)-C(32)-N(13) 113.5(3)

Tabelle 65. Strukturdaten von Sb[Me₂NC(N^tBu)(NEt)]₃ (**27**).

Identification code	fe0025	
formula sum	C ₂₇ H ₆₀ N ₉ Sb	
formula weight	632.59	
crystal size (mm)	0.36 x 0.16 x 0.01	
crystal system	trigonal	
space group	$R\bar{3}$	
unit cell parameters	a (Å) = 16.737(4)	α (deg) = 90
	b (Å) = 16.737(4)	β (deg) = 90
	c (Å) = 22.244(6)	γ (deg) = 120
unit cell volume V (Å ³)	5396(3)	
molecules per cell z	6	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.168	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.794	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 173.15	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 15 min)	
completeness of dataset	99.7%	
θ range of data collection (deg)	2.434 ... 29.127	
reflections collected	15564 ($-22 \leq h \leq 22$, $-22 \leq k \leq 21$, $-30 \leq l \leq 30$)	
independent reflections	3216 ($R_{\text{int}} = 0.0344$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	3059	
structure solution method	dual-space structure solution (SHELXT)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL 2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.7820 ... 0.8560	
data/parameters/restraints	3216/118/153	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.049	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0202, 0.0184
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0440, 0.0432
largest difference peak and hole	0.421 and -0.551 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

The SQUEEZE/Platon method has been used to model the disordered solvent molecule around special position

Tabelle 66. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Sb[Me₂NC(N^tBu)(NEt)]₃ (**27**).

C(1)-N(1)	1.365(1)
C(1)-N(2)	1.297(1)
C(1)-N(3)	1.396(1)
Sb(1)-N(1)	2.0875(9)
Sb(1)-N(1)	2.0875(9) 3_565
Sb(1)-N(1)	2.0875(9) 2_665
N(2)-C(1)-N(1)	114.33(9)
C(1)-N(1)-Sb(1)	107.67(7)

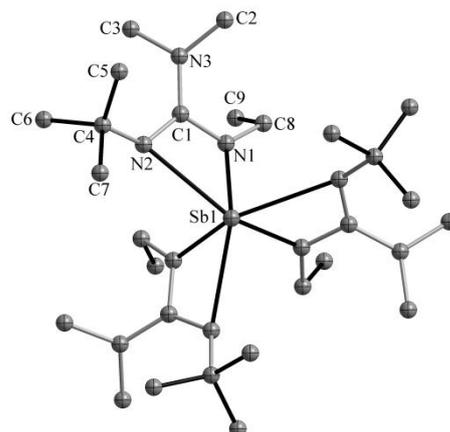


Tabelle 67. Strukturdaten von DippN=CH-CH=NDipp (**28**).

Identification code	li0190	
formula sum	C ₂₆ H ₃₆ N ₂	
formula weight	376.57	
crystal size (mm)	0.29 × 0.24 × 0.16	
crystal system	monoclinic	
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 8.6035(4)	α (deg) = 90
	<i>b</i> (Å) = 12.6549(6)	β (deg) = 92.923(4)
	<i>c</i> (Å) = 10.7985(5)	γ (deg) = 90
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	1174.2(1)	
molecules per cell <i>z</i>	2	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.065	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.061	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	-120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 7 min)	
completeness of dataset	99.6%	
θ range of data collection (deg)	2.481 ... 24.993	
reflections collected	7124 ($-10 \leq h \leq 10$, $-15 \leq k \leq 15$, $-12 \leq l \leq 12$)	
independent reflections	2051 ($R_{\text{int}} = 0.0432$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	1637	
structure solution method	direct methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	2051/ 132/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.055	
final <i>R</i> values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0652, 0.0477
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1103, 0.1030
largest difference peak and hole	0.136 and -0.149 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.031(8)	
Flack parameter	-	

Tabelle 68. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von DippN=CH-CH=NDipp (**28**).

C(1)-C(1)	1.460(3)	3_755
C(1)-N	1.262(2)	
C(2)-N	1.431(2)	
C(1)-N-C(2)	119.5(1)	
N-C(1)-C(1)	120.3(2)	3_755

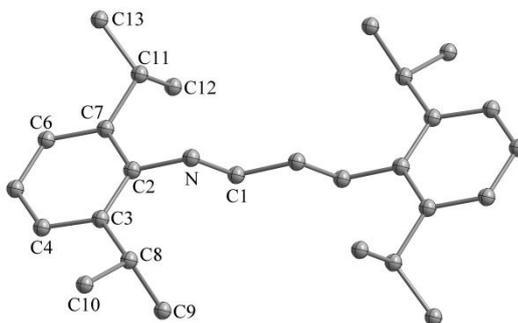
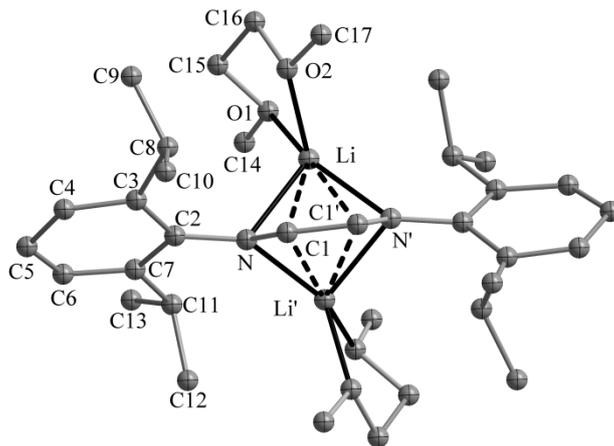


Tabelle 69. Strukturdaten von $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=CH-NDipp}](\text{DME})_2$ (**29**).

Identification code	magd91	
formula sum	$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4$	
formula weight	570.68	
crystal size (mm)	0.12 x 0.08 x 0.06	
crystal system	monoclinic	
space group	$C2/c$	
unit cell parameters	a (Å) = 24.5894(16)	α (deg) = 90
	b (Å) = 10.69368(14)	β (deg) = 141.323(13)
	c (Å) = 21.4099(13)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	3518.2(7)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.077	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.531	
diffractometer	Xcalibur, Atlas, Nova	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Cu-K α (1.54184)	
temperature (°C)	- 173	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 5 min)	
completeness of dataset	100%	
θ range of data collection (deg)	4.172 ... 74.971	
reflections collected	104402 ($-30 \leq h \leq 30, -13 \leq k \leq 13, -26 \leq l \leq 26$)	
independent reflections	3623 ($R_{\text{int}} = 0.0406$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	3487	
structure solution method	ShelXS-97	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	3623/ 197/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.034	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0362, 0.0351
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0922, 0.0912
largest difference peak and hole	0.279 and -0.209 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	0.00046(7)	
Flack parameter	-	

Tabelle 70. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Li₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)₂ (**29**).

C(1)-C(1)	1.362(2) 2
C(1)-N	1.405(1)
C(1)-Li	2.409(2)
C(1)-Li	2.405(2) 2
Li-C(1)	2.405(2) 2
Li-N	2.099(2)
Li-N	2.032(2) 2
N-Li	2.032(2) 2
Li-O(1)	2.071(2)
C(1)-C(1)-N	120.90(5) 2



Li-O(2) 1.964(2)

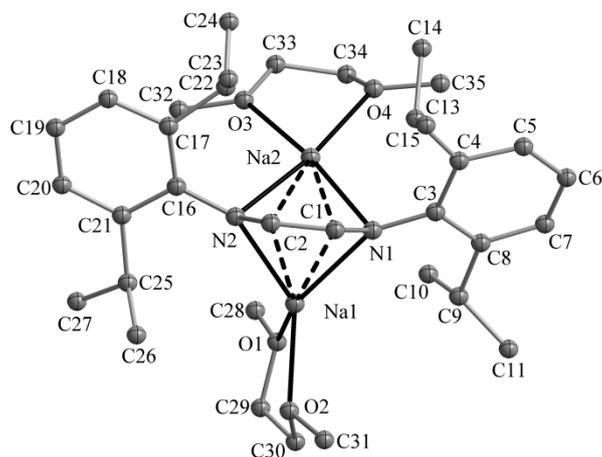
N-Li-N 85.54(7) 2

Tabelle 71. Strukturdaten von Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)₂·(Et₂O) (**30**).

Identification code	ip431
formula sum	C ₃₈ H ₆₆ N ₂ Na ₂ O ₅
formula weight	676.91
crystal size (mm)	0.46 x 0.34 x 0.18
crystal system	Orthorhombic
space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 12.265(3) α (deg) = 90 <i>b</i> (Å) = 15.630(3) β (deg) = 90 <i>c</i> (Å) = 22.070(4) γ (deg) = 90
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	4230.9(15)
molecules per cell <i>z</i>	4
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.063
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.086
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)
temperature (°C)	- 173.15
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 3 min)
completeness of dataset	99.8%
θ range of data collection (deg)	2.26 ... 25.02
reflections collected	17964 (-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 26)
independent reflections	7464 (<i>R</i> _{int} = 0.0382)
independent reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5521
structure solution method	ShelXS-97
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> ² (SHELXL 1997)
absorption correction method	none
range of transmission factors	-
data/parameters/restraints	7464/589/429
goodness of fit (GooF) [all data]	1.021
final <i>R</i> values ^a	<i>R</i> ₁ [all data, <i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)] 0.0919, 0.0666 <i>wR</i> ₂ [all data, <i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)] 0.1726, 0.1587
largest difference peak and hole	0.716 and -0.303 e Å ⁻³
Extinction coefficient	-
Flack parameter	0.0(5)

Tabelle 72. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)₂·(Et₂O) (**30**).

C(1)-C(2)	1.351(5)
C(1)-N(1)	1.406(4)
C(2)-N(2)	1.397(4)
C(1)-Na(1)	2.641(4)
C(1)-Na(2)	2.960(3)
C(2)-Na(1)	2.629(3)
C(2)-Na(2)	2.950(4)
N(1)-Na(1)	2.376(3)
N(1)-Na(2)	2.401(3)
N(2)-Na(1)	2.345(3)
N(2)-Na(2)	2.385(3)
C(2)-C(1)-N(1)	122.9(3)
C(1)-C(2)-N(2)	123.1(3)



O(1)-Na(1)	2.348(4)
O(2)-Na(1)	2.258(4)
O(3)-Na(2)	2.401(8)
O(4)-Na(2)	2.315(7)
N(1)-Na(1)-N(2)	75.2(1)
N(1)-Na(2)-N(2)	74.0(1)

Tabelle 73. Strukturdaten von Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)(Diglyme) (**31**).

Identification code	magd89	
formula sum	C ₃₆ H ₆₀ N ₂ Na ₂ O ₅	
formula weight	646.84	
crystal size (mm)	0.18 x 0.14 x 0.06	
crystal system	orthorhombic	
space group	<i>Pbca</i>	
unit cell parameters	a (Å) = 12.63990(10)	α (deg) = 90
	b (Å) = 16.15490(10)	β (deg) = 90
	c (Å) = 37.7466(3)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	7707.72(10)	
molecules per cell z	8	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.115	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.770	
diffractometer	Xcalibur, Atlas, Nova	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Cu-K α (1.54184)	
temperature (°C)	- 173	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 3 min)	
completeness of dataset	100%	
θ range of data collection (deg)	4.210 ... 69.988	
reflections collected	343490 ($-15 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-46 \leq l \leq 46$)	
independent reflections	7305 ($R_{\text{int}} = 0.643$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	6801	
structure solution method	ShelXS-97	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	7305/ 418/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.101	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0415, 0.0389
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0998, 0.0982
largest difference peak and hole	0.424 and -0.274 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 74. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](DME)(Diglyme) (**31**).

C(1)-C(2) 1.355(2)

C(1)-N(1) 1.405(2)

C(2)-N(2) 1.400(2)

C(1)-Na(1) 2.697(1)

C(1)-Na(2) 2.899(1)

C(2)-Na(1) 2.696(1)

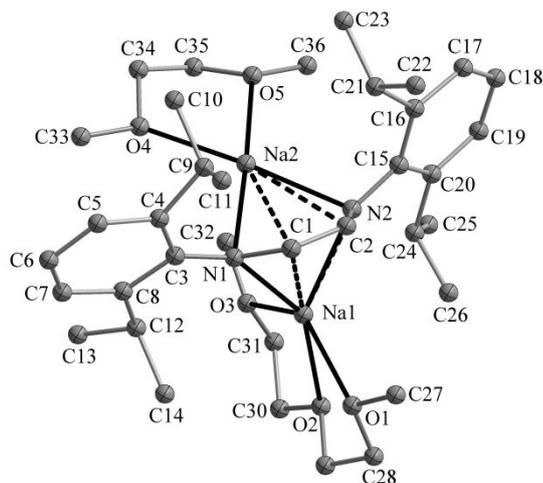
C(2)-Na(2) 2.894(1)

N(1)-Na(1) 2.432(1)

N(1)-Na(2) 2.392(1)

N(2)-Na(1) 2.441(1)

N(2)-Na(2) 2.394(1)



O(1)-Na(1) 2.427(1)

O(2)-Na(1) 2.466(1)

O(3)-Na(1) 2.464(1)

O(4)-Na(2) 2.385(1)

O(5)-Na(2) 2.385(1)

C(2)-C(1)-N(1) 122.7(1)

C(1)-C(2)-N(2) 123.3(1)

N(1)-Na(1)-N(2) 72.54(4)

N(1)-Na(2)-N(2) 74.06(4)

Tabelle 75. Strukturdaten von Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](Diglyme)₂ (**32**).

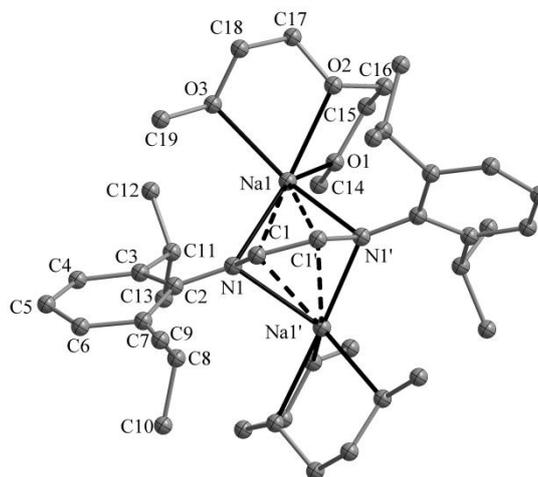
Identification code	fe0251
formula sum	C ₃₈ H ₆₄ N ₂ Na ₂ O ₆
formula weight	690.89
crystal size (mm)	0.14 x 0.18 x 0.21
crystal system	monoclinic
space group	C2/c
unit cell parameters	a (Å) = 11.523(3) α (deg) = 90 b (Å) = 15.898(3) β (deg) = 99.47(2) c (Å) = 21.497(6) γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	3884.6(16)
molecules per cell z	4
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.181
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.097
diffractometer	STOE IPDS 2T
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)
temperature (°C)	- 173.15
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1 min)
completeness of dataset	98.5%
θ range of data collection (deg)	1.921 ... 25.198
reflections collected	9579 ($-13 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 18$, $-24 \leq l \leq 25$)
independent reflections	3450 ($R_{\text{int}} = 0.0272$)
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	3129
structure solution method	dual-space structure solution (SHELXT)
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)
absorption correction method	none
range of transmission factors	-
data/parameters/restraints	3450/283/750
goodness of fit (GooF) [all data]	1.906
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0473, 0.0416 wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.1018, 0.0987
largest difference peak and hole	0.403 and -0.335 e Å ⁻³
Extinction coefficient	-
Flack parameter	-

Refinement special details:

A- and B-Alerts due to disorder. Additional disorder of one DIPP group is only partly resolved. Refinement does not benefit the model.

Tabelle 76. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Na₂[DippN-CH=CH-NDipp](Diglyme)₂ (**32**).

C(1)-N(1)	1.385(2)
C(1)-C(1)	1.406(3)
C(1)-Na(1)	2.724(2)
N(1)-Na(1)	2.368(1)
O(1)-Na(1)	2.378(1)
O(2)-Na(1)	2.351(2)
O(3)-Na(1)	2.402(2)



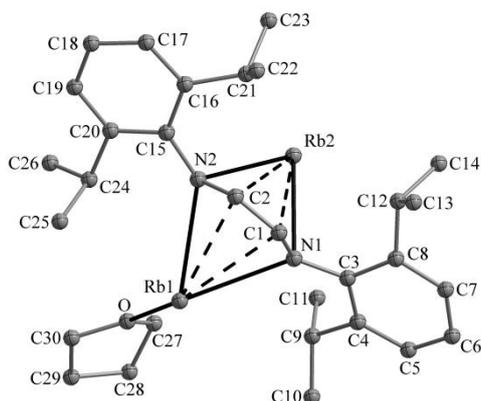
C(1)-C(1)-N(1)	123.57(8)	N(1)-Na(1)-N(1)	75.78(6)
----------------	-----------	-----------------	----------

Tabelle 77. Strukturdaten von $[\text{Rb}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\text{THF})]_\infty$ (**33**).

Identification code	magd75	
formula sum	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{ORb}_2$	
formula weight	619.61	
crystal size (mm)	0.12 x 0.08 x 0.04	
crystal system	monoclinic	
space group	$P2_1/n$	
unit cell parameters	a (Å) = 13.20320(10)	α (deg) = 90
	b (Å) = 17.71080(10)	β (deg) = 104.0550(10)
	c (Å) = 13.35680(10)	γ (deg) = 90
unit cell volume V (Å ³)	3029.84(4)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.358	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	4.353	
diffractometer	Xcalibur, Atlas, Nova	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Cu-K α (1.54184)	
temperature (°C)	- 173	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 5 min)	
completeness of dataset	99.9%	
θ range of data collection (deg)	4.223 ... 74.992	
reflections collected	94285 ($-15 \leq h \leq 16$, $-22 \leq k \leq 22$, $-16 \leq l \leq 16$)	
independent reflections	6244 ($R_{\text{int}} = 0.0394$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	5938	
structure solution method	heavy atom methods (ShelXS-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	6244/ 324/ 0	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.027	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0247, 0.0234
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0599, 0.0589
largest difference peak and hole	0.581 and -0.610 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 78. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[\text{Rb}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\text{THF})]_\infty$ (**33**).

C(1)-C(2)	1.364(2)
C(1)-N(1)	1.398(2)
C(2)-N(2)	1.391(2)
C(1)-Rb(1)	3.036(2)
C(1)-Rb(2)	3.133(2)
C(2)-Rb(1)	3.057(1)
C(2)-Rb(2)	3.162(2)
N(1)-Rb(1)	2.917(1)
N(1)-Rb(2)	2.792(1)
O-Rb(1)	2.793(1)
N(1)-C(1)-Rb(1)	71.69(8)
N(1)-C(1)-Rb(2)	63.01(8)
N(2)-C(2)-Rb(1)	72.74(8)
N(2)-C(2)-Rb(2)	65.70(8)



N(2)-Rb(1)	2.959(1)
N(2)-Rb(2)	2.883(1)
C(2)-C(1)-N(1)	125.6(1)
C(1)-C(2)-N(2)	126.3(1)

Tabelle 79. Strukturdaten von $[\text{Cs}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})_\infty]$ (**34**).

Identification code	li0231	
formula sum	$\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{Cs}_2\text{N}_2\text{O}_3$	
formula weight	777.56	
crystal size (mm)	$0.35 \times 0.16 \times 0.14$	
crystal system	triclinic	
space group	$P\bar{1}$	
unit cell parameters	a (Å) = 11.0782(7)	α (deg) = 64.885(4)
	b (Å) = 13.4018(8)	β (deg) = 85.879(5)
	c (Å) = 13.8529(8)	γ (deg) = 69.433(5)
unit cell volume V (Å ³)	1736.3(2)	
molecules per cell z	2	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.487	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	2.131	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 1.5 min)	
completeness of dataset	99.7%	
θ range of data collection (deg)	2.144 ... 25.999	
reflections collected	15109 ($-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$)	
independent reflections	6806 ($R_{\text{int}} = 0.0413$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	5688	
structure solution method	heavy atom methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	numerical	
range of transmission factors	0.6066 ... 0.7697	
data/parameters/restraints	6806 / 401 / 136 ^a	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.041	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0351, 0.0251
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0572, 0.0546
largest difference peak and hole	0.748 and -0.683 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

The reflection (1 0 0) is strongly disagreeing with the structural model and was therefore omitted for refinement. DME atoms O2 and C28-30 were refined as disordered over two sites (occupancy factors refined freely), while atoms O1 and C27 of the same DME ligands were refined as not disordered a Restraints on interatomic distances (SADI) and on displacement parameters (SIMU) of the disordered DME ligand.

Tabelle 80. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[\text{Cs}_2\{\text{DippN-CH=CH-NDipp}\}(\mu\text{-DME})_{0.5}(\text{DME})]_{\infty}$ (**34**).

C(1)-C(2) 1.372(4)

C(1)-N(1) 1.381(3)

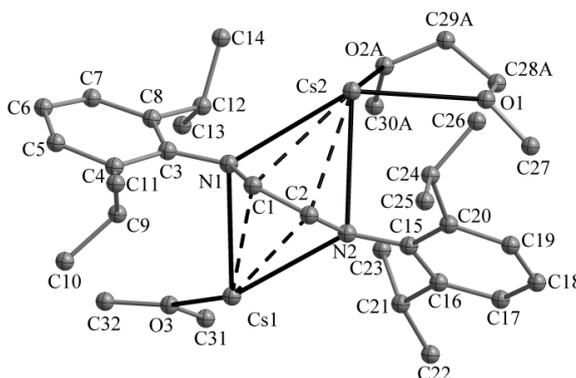
C(2)-N(2) 1.381(3)

C(1)-Cs(1) 3.203(3)

C(1)-Cs(2) 3.332(2)

C(2)-Cs(1) 3.267(2)

C(2)-Cs(2) 3.299(2)



N(1)-Cs(1) 2.996(2)

N(1)-Cs(2) 3.094(2)

N(2)-Cs(1) 3.047(2)

N(2)-Cs(2) 3.145(2)

Cs(2)-C(5) 3.698(3)

Cs(2)-C(6) 3.507(3)

Cs(2)-C(7) 3.553(3)

Cs(2)-C(8) 3.721(3)

O(1)-Cs(2) 3.141(2)

O(2A)-Cs(2) 3.193(13)

O(3)-Cs(1) 3.100(2)

N(1)-C(1)-Cs(1) 68.9(1)

N(1)-C(1)-Cs(2) 68.1(1)

N(2)-C(2)-Cs(1) 68.6(1)

N(2)-C(2)-Cs(2) 71.4(1)

C(2)-C(1)-N(1) 124.4(2)

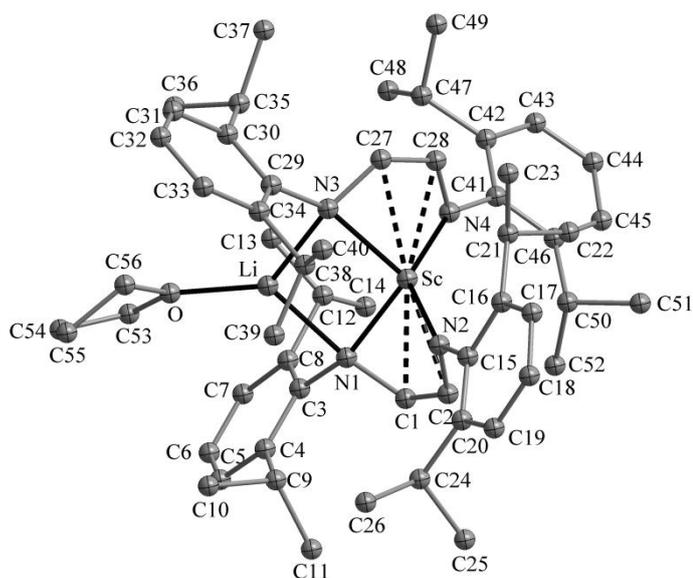
C(1)-C(2)-N(2) 125.5(2)

Tabelle 81. Strukturdaten von Sc[DippN-CH=CH-NDipp]₂(μ₂-Li)(THF)·(C₇H₈) (**35**).

Identification code	magd117	
formula sum	C ₆₃ H ₈₈ LiN ₄ O _{Sc}	
formula weight	969.27	
crystal size (mm)	0.12 x 0.10 x 0.04	
crystal system	monoclinic	
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
unit cell parameters	<i>a</i> (Å) = 12.14615(8)	α(deg) = 90
	<i>b</i> (Å) = 22.77434(13)	β(deg) = 104.0991(7)
	<i>c</i> (Å) = 20.93713(15)	γ(deg) = 90
unit cell volume <i>V</i> (Å ³)	5617.17(7)	
molecules per cell <i>z</i>	4	
crystallographic density ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1.146	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	1.440	
diffractometer	Xcalibur, Atlas, Nova	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Cu-K _α (1.54184)	
temperature (°C)	- 173.15	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 2 min)	
completeness of dataset	100%	
θ range of data collection (deg)	3.752 ... 74.996	
reflections collected	338737 (-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26)	
independent reflections	11563 (R _{int} = 0.0453)	
independent reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	11283	
structure solution method	ShelXS-97	
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> ² (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	11563/ 649/ 18	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.063	
final <i>R</i> values ^a	<i>R</i> ₁ [all data, <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0409, 0.0402
	<i>wR</i> ₂ [all data, <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.1054, 0.1048
largest difference peak and hole	0.876 and -0.530 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Tabelle 82. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Sc[DippN-CH=CH-NDipp]₂(μ₂-Li)(THF)·(C₇H₈) (**35**).

C(1)-C(2)	1.366(2)
N(1)-C(1)	1.424(2)
N(2)-C(2)	1.395(2)
C(27)-C(28)	1.370(2)
N(3)-C(27)	1.421(2)
N(4)-C(28)	1.396(2)
Sc-N(1)	2.103(1)
Sc-N(2)	2.084(1)
Sc-N(3)	2.116(1)
Sc-N(4)	2.086(1)



Sc-Li	2.754(2)	O-Li	1.917(3)
C(2)-C(1)-N(1)	124.6(1)	C(28)-C(27)-N(3)	125.8(1)
C(1)-C(2)-N(2)	122.8(1)	C(27)-C(28)-N(4)	124.6(1)
N(2)-Sc-N(1)	88.87(4)	N(4)-Sc-N(3)	90.87(4)
C(2)-N(2)-Sc	87.16(7)	N(3)-C(27)-Sc	59.88(6)
C(1)-N(1)-Sc	84.64(7)	N(4)-C(28)-Sc	58.46(6)

Tabelle 83. Strukturdaten von $\text{Li}_2[\text{DippN-CH=C-NDipp-C}(\text{N}^i\text{Pr})(\text{NH}^i\text{Pr})](\text{DME})_2$ (**36**).

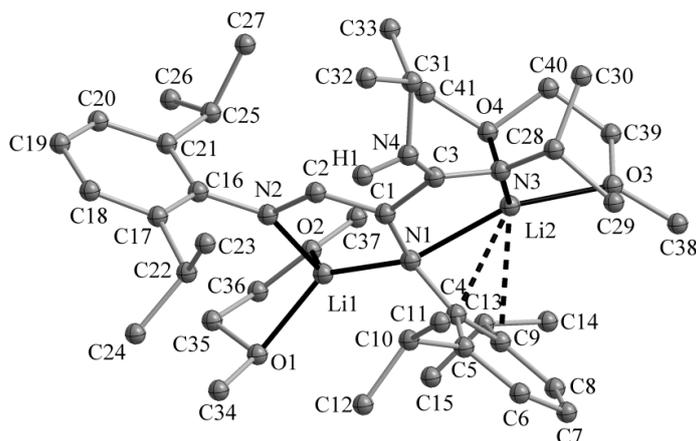
Identification code	li0074	
formula sum	$\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_4$	
formula weight	696.89	
crystal size (mm)	$0.56 \times 0.33 \times 0.16$	
crystal system	triclinic	
space group	$P\bar{1}$	
unit cell parameters	a (Å) = 11.5190(3)	α (deg) = 99.407(2)
	b (Å) = 11.8334(3)	β (deg) = 93.525(2)
	c (Å) = 34.6234(9)	γ (deg) = 110.754(2)
unit cell volume V (Å ³)	4317.3(2)	
molecules per cell z	4	
crystallographic density ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.072	
absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.067	
diffractometer	STOE IPDS 2T	
radiation (λ [Å])	graphite-monochromated Mo-K α (0.71073)	
temperature (°C)	- 120	
scan type	ω scan (increment 1.5°, exposure 10 min)	
completeness of dataset	99.0%	
θ range of data collection (deg)	1.804 ... 25.000	
reflections collected	34330 ($-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-41 \leq l \leq 41$)	
independent reflections	15054 ($R_{\text{int}} = 0.0489$)	
independent reflections with $I > 2\sigma(I)$	11721	
structure solution method	direct methods (SIR-97)	
refinement method	full-matrix least-squares on F^2 (SHELXL2016/4)	
absorption correction method	none	
range of transmission factors	-	
data/parameters/restraints	15052/960/2	
goodness of fit (GooF) [all data]	1.045	
final R values ^a	R_1 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.0689, 0.0518	
	wR_2 [all data, $I \geq 2\sigma(I)$] 0.1404, 0.1312	
largest difference peak and hole	0.509 and -0.270 e Å ⁻³	
Extinction coefficient	-	
Flack parameter	-	

Refinement special details:

Two reflections were omitted for refinement.^a H atoms attached to N atoms (H1, H71) were located in the difference fourier map and refined, corresponding N-H distances were constrained to 101(2) pm.

Tabelle 84. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Li₂[DippN-CH=CNDipp-C(NⁱPr)(NHⁱPr)](DME)₂ (**36**).

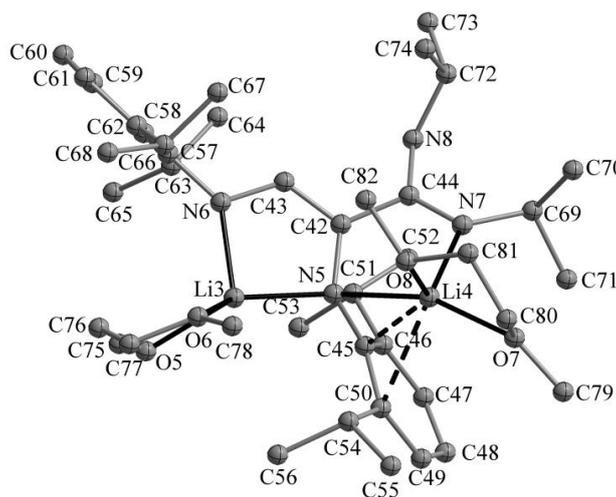
C(1)-C(2)	1.374(2)
N(1)-C(1)	1.435(2)
N(2)-C(2)	1.342(2)
N(1)-Li(1)	2.021(3)
N(2)-Li(1)	1.967(3)
Li(1)-O(1)	2.062(3)
Li(1)-O(2)	2.029(3)
C(1)-C(3)	1.453(2)
C(3)-N(3)	1.302(2)
C(3)-N(4)	1.404(2)
N(1)-Li(2)	2.174(3)
N(3)-Li(2)	1.991(4)
Li(2)-O(3)	2.125(3)
Li(2)-O(4)	2.039(4)
N(1)-C(1)-C(2)	118.8(2)
N(2)-C(2)-C(1)	124.7(2)
N(1)-C(1)-C(3)	120.5(2)



C(1)-Li(1)	2.709(3)
C(2)-Li(1)	2.631(3)
C(1)-Li(2)	2.727(4)
C(3)-Li(2)	2.704(4)
N(3)-C(3)-N(4)	124.1(2)
N(1)-Li(1)-N(2)	90.6(1)
N(1)-Li(2)-N(3)	86.20(1)

Tabelle 85. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Li₂[DippN-CH=CNDipp-C(NⁱPr)(NHⁱPr)](DME)₂ (**36**).

C(42)-C(43)	1.374(2)
N(5)-C(42)	1.435(2)
N(6)-C(43)	1.342(2)
N(5)-Li(3)	2.021(3)
N(6)-Li(3)	1.967(3)
Li(3)-O(5)	2.062(3)
Li(3)-O(6)	2.029(3)



C(42)-C(44)	1.453(2)
C(44)-N(7)	1.302(2)
C(44)-N(8)	1.404(2)
N(5)-Li(4)	2.174(3)
N(7)-Li(4)	1.991(4)
Li(4)-O(7)	2.125(3)
Li(4)-O(8)	2.039(4)

C(42)-Li(3)	2.709(3)
C(43)-Li(3)	2.631(3)
C(42)-Li(4)	2.727(4)
C(44)-Li(4)	2.704(4)

N(5)-C(42)-C(43)	118.8(1)
N(6)-C(43)-C(42)	124.1(2)
N(5)-C(42)-C(44)	120.2(1)

N(7)-C(44)-N(8)	124.1(2)
N(5)-Li(3)-N(6)	90.6(1)
N(5)-Li(4)-N(7)	85.8(1)