

**Intramolekular koordinierte Aminoalkoholate des  
Antimons, Bismuts, Zinns und Aluminiums - Synthese,  
Struktur und Katalysatoreigenschaften in der  
Polyurethandarstellung**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

von

M. SC. VINUSUYA GOCK

aus

Schwerte

Referent:

Prof. Dr. K. JURKSCHAT

Korreferent

Prof. Dr. N. KRAUSE

Tag der Verteidigung: 27.11.15







Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.11.2010 bis zum 31.12.2014

von VINUSUYA GOCK, geboren am 12.04.1986 in Schwerte,

unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. K. JURKSCHAT

durchgeführt,

dem ich hiermit herzlichst für die interessante Aufgabenstellung sowie

seine wertvollen Anregungen und für die ständige Betreuung

bei der Durchführung dieser Arbeit danke.

Herrn Prof. N. KRAUSE

danke ich freundlichst für die Übernahme des Korreferats.



Ich danke allen Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. K. JURKSCHAT für die Bereitschaft zur Unterstützung dieser Arbeit.

Frau Dr. CHRISTINA DIETZ, Herrn Dr. THOMAS ZÖLLER und Herrn M. Sc. MICHAEL LUTTER danke ich für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Dr. CHRISTINA DIETZ danke ich im Besonderen für die Erstellung zahlreicher Bilder der „Hohlraumstruktur“.

Frau Dr. LJUBA IOVKOVA-BEHRENDTS, Herr Dr. GERRIT BRADTMÖLLER, Herrn Dr. THOMAS ZÖLLER, Herrn Dr. MICHAEL GOCK und Herrn KRISTIAN SURICH danke ich für die gute Zusammenarbeit im Bayer MaterialScience-Projekt. Bayer MaterialScience (Covestro), im besonderen Dr. FRANK RICHTER, danke ich für die gute Zusammenarbeit.

M.Sc. BRITTA GLOWACKI danke ich für die durchgeführten DFT-Rechnungen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn M. Sc. MICHAEL LUTTER, Dr. VERENA ARENS, M.Sc. HAZEM ALNASR, Dipl. Chem MATTHIAS GAWRON und Frau Dr. CHRISTINA DIETZ für die stetige Diskussionsbereitschaft während dieser Arbeit und die schöne Zeit im Labor und Büro.

Meinen Laboranten TOBIAS ENGELS und CHRISTOPHER HAMMELMANN und meiner Bachelorstudentin BIANCA WIEDEMANN danke ich für die gute Mitarbeit und Arbeitsatmosphäre im Labor.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Dr. MICHAEL GOCK, der mir bei Herausforderungen inner- und außerhalb der Chemie stets eine große Hilfe war und meiner Familie, die immer Vertrauen in mich hatte.



Das Kunststück ist nicht,  
dass man mit dem Kopf durch die Wand rennt,  
sondern dass man mit den Augen die Tür findet.

(Georg von Siemens)



## Abkürzungsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen			
<b>al.</b>	altera	<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
<b>br. s</b>	Breites Singulett	n. a.	keine Angabe
<b>Bu</b>	Butyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<b>d</b>	Tag (Zeit), Dublett (NMR-Spektroskopie)	<i>o</i>	<i>ortho</i>
<b>DBTL</b>	Dibutylzinndilaurat	Oct	Octyl
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie	Ph	Phenyl
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid	ppm	part per million
<b>DMAD</b>	Dimethylacetylendicarboxylat	Pr	Propyl
<b>Et</b>	Ethyl	PUR	Polyurethan
<b>ESI-MS</b>	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie		
<b>FWHM</b>	Halbwertsbreite	q	Quartett
<b>gCOSY</b>	Gradient Correlation Spectroscopy	quin	Quintett
<b>gHSQC</b>	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence	RT	Raumtemperatur
<b>h</b>	Stunde	s	Singulett (NMR-Spektroskopie), Sekunde (Zeit)
<b>i</b>	iso	t	Triplett (NMR-Spektroskopie), Zeit/Zeitpunkt
<b>IR</b>	Infrarot	T	Temperatur
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry	TEA	Triethanolamin
<b><sup>n</sup>J</b>	Kopplungskonstante über n Bindungen	TEGME	Triethylenglykolmonomethylether
<b>L</b>	l allg. Ligand, im speziellen der verwendete Ligand in der jeweiligen Verbindung	THF	Tetrahydrofuran
<b>m</b>	meta	2K	Zweikomponenten
<b>M</b>	In der Struktur Metall, im ESI-MS Molekül	Å	Ångström
<b>Me</b>	Methyl	δ	chemische Verschiebung in ppm

## Allgemeine Hinweise

Zur Kompatibilität mit Veröffentlichungen in englischer Sprache sind sämtliche Mengenangaben und Dezimalzahlen mit Punkten statt mit Kommata angegeben.

### Nomenklatur

Die Nomenklatur weicht teilweise von den IUPAC Empfehlungen ab, um Konsistenz mit der Literatur zu gewährleisten. So erfolgt z.B. die Nummerierung in Metallatranen und Dioxa-aza-metalla-bicyclooctanen ausgehend vom Metallatom als 1-Position, was einer Abweichung von der Prioritätenreihenfolge nach IUPAC entspricht. Die Liganden werden folgendermaßen benannt und verwendet.

Summenformel	Verwendeter Name
$\text{RN}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_2$ , R = Alkyl	<i>N</i> -Alkyl-bis(2-hydroxypropyl)amin
$\text{RN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ , R = Alkyl	<i>N</i> -Alkyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin
$(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	<i>N,N'</i> -Di[(methyl)(2-hydroxy-ethyl)]-ethylendiamin
$(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CHMeOH})_2$	<i>N,N'</i> -Di[(methyl)(2-hydroxy-propyl)]-ethylendiamin
$(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$	<i>N,N'</i> -Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]-ethylendiamin
$(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OH})_2)_2$	<i>N,N'</i> -Tetra(2-hydroxy-2-methylpropyl)-ethylendiamin
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	Triethanolamin
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_3$	Tris(2-hydroxypropyl)amin
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$	Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin

### Abbildungen

Für die Abbildungen von Molekülstrukturen, welche durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt wurden, wurde das Softwareprogramm Diamond benutzt. Die Abbildungen komplexer Wasserstoffbrückenmuster wurden mit Hilfe von Mercury 3.1.1 erstellt.

In den Abbildungen sind N–M-Bindungen aufgrund des großen interatomaren Abstandes gestrichelt abgebildet.

Zum besseren Verständnis der Struktur und zur Vermeidung der Abbildung von Formalladungen werden in Chemdraw-Zeichnungen Koordinationspfeile eingesetzt.

Im experimentellen Teil wird der Begriff „komplexes Aufspaltungsmuster“ kurz mit „komplexes Muster“ bezeichnet.

Der Begriff *Ringöffnende Polymerisation* wird als feststehender Begriff verwendet.



## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1 Alkoxide .....	1
1.2 Antimonalkoxide .....	1
1.3 Bismutalkoxide .....	2
1.4 Zinnalkoxide .....	2
1.5 Aluminiumalkoxide .....	4
1.6 Polyurethane .....	4
1.7 Literatur .....	7
2. Motivation und Zielsetzung .....	11
2.1 Motivation und Zielsetzung .....	11
2.2 Literatur .....	13
3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Diethanolaminen und Diethanoldiaminen .....	15
3.1 Einleitung .....	15
3.2 Ergebnisse und Diskussion .....	17
3.2.1 Alternative Darstellung von Aminoalkoholen .....	17
3.2.2 Synthesen und Strukturen von Dialkanolaminen .....	18
3.2.3. Synthesen und Strukturen von Trialkanolaminen .....	34
3.2.4. Funktionalisierungen von Aminen .....	42
3.2.5 Synthesen und Strukturen von Dialkanoldiaminen .....	46
3.3 Zusammenfassung .....	53
3.4 Experimenteller Teil .....	55
3.5. Kristallographie .....	64
3.6 Literatur .....	69
4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons .....	73
4.1 Einleitung .....	73
4.2 Kenntnisstand - Vorarbeiten aus Masterarbeit .....	75
4.3 Ergebnisse und Diskussion .....	77
4.3.1 Darstellung weiterer Stibabicyclooctane .....	77

4.3.2 Einführung eines zusätzlichen Donors im Ring – Darstellung von Stibatricycloundecanen .....	83
4.3.3 Einführung einer zusätzlichen exozyklischen Donorfunktion .....	89
4.3.4 Darstellung der Azid-substituierten Stibabicyclooctanen.....	100
4.3.5 Darstellung eines Antimonkations $\square$ 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stibenium)-bi-cyclo-[3.3.0]octan tetrachloridogallat ( <b>4.27</b> ).....	109
4.3.6 Umsetzung mit Antimonazidverbindungen.....	116
4.3.7 Darstellung von 1-Methoxy-5- <i>N</i> -n-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan ( <b>4.28</b> ) .....	118
4.3.8 Darstellung von Organo-Stibabicycloocanen .....	118
4.3.9 Click-Reaktionen - Reaktion von Antimonaziden mit Mehrfachbindungen .....	120
4.3.10 Versuche zur Umsetzung mit Ph <sub>2</sub> PR .....	123
4.4 Zusammenfassung.....	126
4.5. Experimentelles.....	129
4.6. Kristallographie.....	147
4.7 Literatur .....	155
5. Darstellung von Dialkanolaminverbindungen des Bismuts.....	159
5.1. Einleitung.....	159
5.2 Ergebnisse und Diskussion .....	161
5.2.1 Darstellung von 1-Chlorido-bismutabicyclo[3.3.0]octan-Verbindungen.....	161
5.2.2 Versuche zur Darstellung von 1-Fluorido-bismutabicyclo[3.3.0]octan- verbindungen .....	165
5.2.3 Einführung eines zusätzlichen Donors im Ring - Darstellung von Bismutatricycloundecanen.....	166
5.2.4 Einführung einer zusätzlichen exozyklischen Donorfunktion .....	169
5.2.5 Darstellung von Organobismutverbindungen .....	170
5.2.6 Partielle Hydrolyse von 1-Chlorido-3,3,5,7,7-pentamethyl-(5-aza- 2,8-dioxa-1-bismuta)bicyclo[3.3.0]octan ( <b>5.11</b> ) .....	171
5.2.7 Darstellung eines Bismutatran <b>5.12</b> .....	173
5.3 Zusammenfassung.....	175
5.4 Experimenteller Teil.....	177
5.5. Kristallographie.....	184
5.6.Literatur .....	186

6. Darstellung von Alkanol- und Dialkanolaminverbindungen von Zinn(II)- und Zinn(IV).....	189
6.1 Einleitung.....	189
6.2. Ergebnisse und Diskussion .....	191
6.2.1 Darstellung der Zinn(II) und Zinn(IV)-Verbindungen des mit N-Butyronitril-bis(2-hydroxy-ethyl)amin.....	191
6.2.2 Darstellung von Zinn(IV)-Aminoakoholaten.....	193
6.2.3 Umsetzung von silylierten Liganden mit Zinntetrafluorid .....	195
6.2.4 Umsetzung von silylierten Liganden mit Zinndichlorid.....	198
6.2.5 Alternative Darstellung von Sn(OtBu) <sub>4</sub> .....	199
6.2.6 Umsetzung von silylierten Liganden mit Zinntetrachlorid.....	200
6.3 Zusammenfassung.....	201
6.4 Experimenteller Teil.....	202
6.5 Literatur .....	207
7. Darstellung der Dialkanolamin und Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums... .....	209
7.1 Einleitung.....	209
7.2 Ergebnisse und Diskussion .....	210
7.2.1 Dialkanolaminverbindungen des Aluminiums .....	210
7.2.2 Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums.....	213
7.2.3 Reaktion von Triethylaluminium mit Alumatranen .....	217
7.2.4 Darstellung eines Alumatran-Triphenylphosphanoxidadduktes .....	219
7.3 Zusammenfassung.....	220
7.4 Experimentelles .....	221
7.5. Kristallographie.....	226
7.6 Literatur .....	228
8. Zusammenfassung .....	231
8.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen .....	231
8.2 Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons .....	233
8.3 Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts.....	235
8.4 Darstellung von Alkanol- und Dialkanolaminverbindungen von Zinn(II)- und Zinn(IV).....	236
8.5 Darstellung der Dialkanolamin- und Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums .....	237

9. Anhang .....	239
9.1 Verzeichnis der erstmals dargestellten Verbindungen .....	239
9.2 Lebenslauf .....	244
9.3 Eidesstattliche Versicherung .....	246

### 1. Einleitung

#### 1.1 Alkoxide

Alkoxide ROM sind Salze von Alkoholen ROH, in denen das OH-Proton durch ein Metallkation ersetzt ist. Als Doppel-Metallalkoxide werden Komplexe mit zwei unterschiedlichen Metallen bezeichnet. Metallalkoxide werden leicht hydrolysiert und u.a. in Transesterifizierungsreaktionen eingesetzt.<sup>[1]</sup> Alkanolaminverbindungen werden ebenfalls verwendet, um Metallalkoxide darzustellen. Sie selbst spielen eine Rolle im Rückgrat von Biopolymeren<sup>[2]</sup>, in der Polyurethansynthese<sup>[3]</sup> aber auch in Farbstoffen<sup>[4]</sup>. Neben diesen Anwendungen werden Aminoalkohole aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt in der Koordinationschemie eingesetzt.<sup>[5]</sup>

#### 1.2 Antimonalkoxide

Antimonalkoxide sind Bestandteil vieler industrieller Prozesse wie z.B. der Polyesterkondensation<sup>[6]</sup>, meist in Form von Katalysatoren, Promotoren oder als Träger. Daher ist Antimon in vielen Bezugstoffen aus Polyesterfasern zu finden.<sup>[7]</sup> Aufgrund der Nachbarschaft zu Arsen und den chemischen und toxikologischen Gemeinsamkeiten werden Antimonverbindungen immer weiter aus Produkten der alltäglichen Anwendung zurückgezogen. Weiterhin werden Antimonverbindungen über das Sol-Gel-Verfahren zur Dotierung dünner Zinnoxidschichten verwendet, die wiederum für optisch transparente, elektrisch leitfähige Spitzen für Stoßimpuls-Messungen benötigt werden.<sup>[8]</sup> Oft ist es auf Katalysatoren zu finden, die es, gewünscht aber auch ungewünscht, vergiftet. Neben der industriellen Anwendung spielt auch das akademische Interesse an neuen Antimonalkoxiden eine Rolle. Insbesondere die Stabilität, mögliche Koordinationszahlen und Strukturen von Antimonalkoxidverbindungen mit Antimon in seiner Oxidationstufe III wurden grundlegend erforscht. Beispiele für solche Strukturen sind die Fluoronitriloacetatoantimonate von DAVIDOVICH<sup>[9,10]</sup> und die Pseudostibatrane von VORONKOV<sup>[11,12]</sup>.

### 1.3 Bismutalkoxide

In Bereichen, in denen Polymere im medizinisch-pharmazeutischen Umfeld verwendet werden, ist eine möglichst geringe Toxizität gewünscht. Untersuchungen haben gezeigt, dass Bismut als das am wenigsten toxische Schwermetall gilt.<sup>[13]</sup> Daher werden bspw. Bismut(III)-subsalicylate wie z.B. Pepto-Bismol<sup>®</sup> in Medikamenten gegen Magen-Darm-Beschwerden eingesetzt.<sup>[14,15]</sup> Eine weitere Anwendung ist die als Katalysator für Ringöffnungspolymerisationen.<sup>[16,17,18]</sup> Innerhalb der Bismutalkoxidverbindungen werden solche als anorganisch betrachtet, die keine Metall-Kohlenstoff-Bindung beinhalten. Die Toxizität von organischen Bismutverbindungen wie Trimethylbismut ist in etwa um zwei Potenzen größer als von anorganischen Bismutverbindungen sowohl in Bezug auf Tierexperimente<sup>[19]</sup> als auch in Studien bezüglich der Cytotoxizität<sup>[20]</sup>. Im Vergleich zu Quecksilber, Arsen und Antimon ist Bismut als weniger toxisch einzuordnen.<sup>[21]</sup> Die schlechte Löslichkeit von Bismutverbindungen in Wasser hat ebenfalls eine geringe Absorption über den Verdauungstrakt, die Haut oder die Muskulatur zur Folge.<sup>[22]</sup> Viele Bismutalkoxidverbindungen neigen durch Hydrolyse und/oder Redoxreaktionen zur Bildung von Oxoclustern. Die Gruppe um MEHRING untersucht die kontrollierte Darstellung von Bismutoxoclustern als Precursor für nanostrukturierte bismutoxidische Materialien und als Katalysator für Oxidationen und Ammonoxidationen.<sup>[23,24,25]</sup> Der eingesetzte Katalysator ist häufig die bekannte Triethanolaminverbindung des Bismuts. Diese wurden bereits durch die Reaktion von Bismut(III)trihydroxid und dem Triethanolamin in Methanol dargestellt.<sup>[26]</sup> Ausgehend von Bismutoxid wurde auch die Darstellung von Bismutaminoalkoxiden untersucht.<sup>[27]</sup>

### 1.4 Zinnalkoxide

Zinnalkoxide unterschiedlicher Aminoalkoholate von sowohl Zinn(II) als auch Zinn(IV) sind schon seit langer Zeit bekannt. Stannylene,  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  spielen als Vorstufe für Zinn(IV)derivate eine Rolle, die wiederum in der Industrie als Katalysatoren für die Darstellung von Polyurethan<sup>[28,29,30]</sup> und in der Polylactidherstellung<sup>[31]</sup> sowie in weiteren Ringöffnungspolymerisationen<sup>[32,33]</sup> verwendet werden. Auch andere Übergangsmetallderivate wie z.B. Zinkalkoxide sind bei letzterer katalytisch aktiv.<sup>[34]</sup> Ein weiteres Anwendungsgebiet für diese Verbindungen ist ihre Verwendung in optoelektronischen Geräten,<sup>[35]</sup> in welchen beispielsweise Zinnoxid als transparenter

elektrischer Leiter verwendet wird. Üblicherweise werden die dafür benötigten dünnen Zinnoxidschichten über den Sol-Gel-Prozess<sup>[36]</sup> oder das CVD-Verfahren<sup>[37]</sup> aus Organo- oder Alkoxizinnverbindungen hergestellt. Die Strukturen und der Aggregationsgrad der Zinnalkoxide sind abhängig von den verwendeten organischen Substituenten.

Die anorganischen Zinnverbindungen weisen im Vergleich zu den organischen Verbindungen eine geringere Toxizität auf. Ein Vergleich der Toxizität ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die geringere Toxizität anorganischer Zinnverbindungen ist dadurch zu begründen, dass diese in geringerem Maße resorbiert und rasch ausgeschieden werden.<sup>[38]</sup> Daher sind sie nach wie vor als Katalysatoren von Interesse.

**Tabelle 1:** LD<sub>50</sub>-Werte für anorganische Zinnverbindungen bei oraler Verabreichung.

Verbindung	Tiergattung	LD <sub>50</sub> (mg·kg <sup>-1</sup> Körpergew.)
SnCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Ratte	3190 <sup>[39]</sup>
SnCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Ratte (nüchtern)	2275 <sup>[39]</sup>
SnCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Hase	10000 <sup>[40]</sup>
SnCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Maus	1200 <sup>[41]</sup>
SnCl <sub>4</sub> / Natriumcitrat	Maus	2700 <sup>[41]</sup>
NaSn <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	Maus	590 <sup>a[39]</sup>
NaSn <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	Ratte	570 <sup>a[39]</sup>
NaSn <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	Ratte (nüchtern)	220 <sup>a[39]</sup>
SnF <sub>2</sub>	Ratte (nüchtern)	188 <sup>a[42]</sup>
SnF <sub>2</sub>	Maus (nüchtern)	128 <sup>a[42]</sup>
SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Ratte	120 (intraperitoneal) <sup>[43]</sup>
SnCl <sub>4</sub>	Fisch	LC50 (96h) > 1000 mg/L <sup>b[44]</sup>
Sn(II)oxalat	Ratte	3600 <sup>[45]</sup>
SnO	Maus	775 <sup>[46]</sup>
SnO <sub>2</sub>	Ratte	>20000 <sup>[47]</sup>
SnO <sub>2</sub>	Maus	>20000 <sup>[47]</sup>
Sn		n. a. (ungefährlich) <sup>[44]</sup>

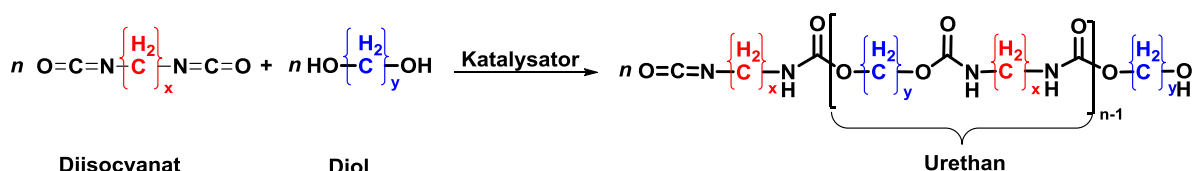
A) Fluorid trägt zur Toxizität bei.<sup>[39]</sup> b) bildet HCl-Dämpfe.

## 1.5 Aluminiumalkoxide

Ähnlich wie die zuvor genannten Metallalkoxidverbindungen, können auch die des Aluminiums als Katalysatoren für Ringöffnungspolymerisation von Lactid verwendet werden. Allerdings läuft die Polymerisation mit Aluminiumalkoxiden weitaus langsamer ab als mit den bereits erwähnten Metallalkoxidverbindungen. Zudem sind Aluminium(III)-Komplexe mit trigonal monopyramidaler Koordinationsgeometrie geeignet für Keten-Aldehyd-Cycloadditionsreaktionen.<sup>[48]</sup> Mit tripodalen, tetradentaten Liganden werden Atrane gebildet, die diese Geometrie besitzen.<sup>[49]</sup> In jüngster Zeit werden sie auch für regio- und stereospezifische organische Synthesen eingesetzt.<sup>[50]</sup> Eine Optimierung ist aufgrund der geringen Kosten des Aluminiums<sup>[51]</sup> erstrebenswert, obwohl sie nicht für alle Anwendungen die beste Leistung bieten.

## 1.6 Polyurethane

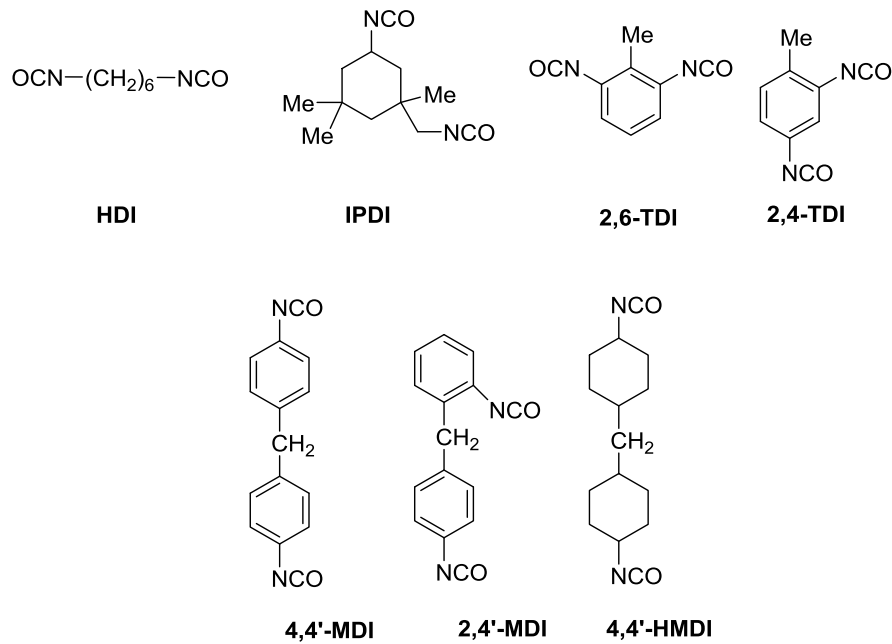
Das erste Polyurethan wurde von Otto Bayer 1937 aus 1,4-Butandiol und Octan-1,8-diisocyanat in den Laboratorien der IG Farben dargestellt.<sup>[52]</sup> Im Allgemeinen werden Polyurethane (PUR) in einer Polyadditionsreaktion aus einem Polyol und einem Polyisocyanat gebildet und die namensgebende Urethangruppe erhalten.



**Schema 1:** Allgemeine Darstellung eines Polyurethans.

Als Ausgangsstoffe für kommerziell benötigte Polyurethane wird eine überschaubare Menge von Polyisocyanaten verwendet wie z.B. Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder auch Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) (Abbildung 1).<sup>[30]</sup> Der Grund für die eher geringe Anzahl an Diisocyanaten ist die aufwändige und teure Herstellung.

# 1. Einleitung



**Abbildung 1:** Großtechnisch relevante Diisocyanate.

Bei der Polyolkomponente ist mit über 500 möglichen Verbindungen eine größere Variation möglich. Der Großteil dieser Alkohole sind Polyetherpolyole, dargestellt aus Ethylen- und Propylenoxid. Durch geschickte Abstimmung der Polyisocyanate und Polyole können die gewünschten Eigenschaften in den resultierenden Polymeren präzise eingestellt werden. Hierzu werden zunächst Präpolymere aufgebaut aus denen dann kontrolliert die Polymere gebildet werden.<sup>[30,53]</sup> Anwendung finden die PUR als Dämmmaterialien, als Klebstoffe oder als Lacke und Beschichtungen, aber auch in oder auf Textilien.<sup>[30,54]</sup> Bei Betrachtung der Plastikproduktion weltweit ist zu erkennen, dass der Marktanteil von Polyurethan mit 6% unter dem des Polyethylens (31.5%) und Polypropylens (20.5%) liegt (Abbildung 2). Die jährliche Produktion von 18.2 Millionen Tonnen mit steigender Tendenz ist jedoch beachtlich und macht dieses Polymer zu einem Milliardenengeschäft.

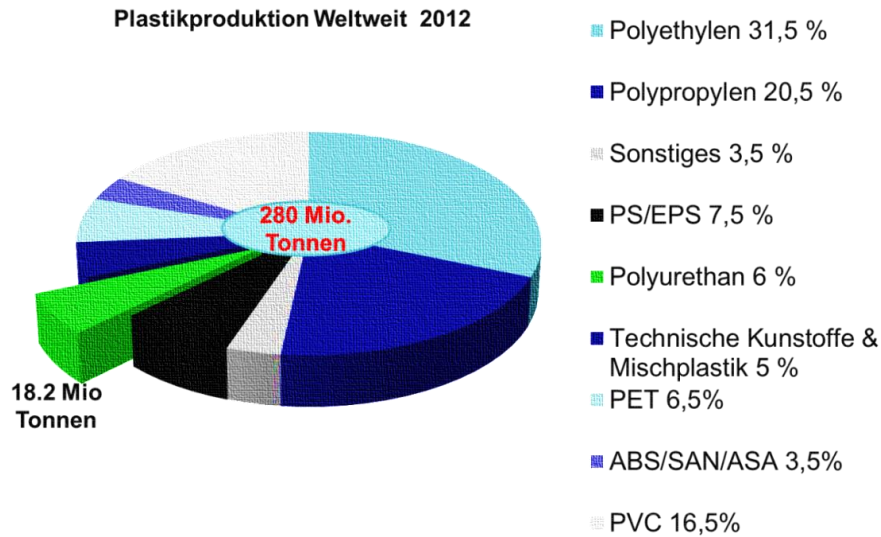


Abbildung 2: Plastikproduktion weltweit 2012.<sup>[55]</sup>

Um diese Mengen möglichst sparsam und schnell zu produzieren, ist es notwendig die Reaktionen zwischen den Isocyanaten und Alkoholen durch Verwendung von Katalysatoren zu beschleunigen. Bislang verwendete Katalysatoren sind hierbei tertiäre Amine und auch toxische Quecksilberverbindungen wie Phenylquecksilberneodecanoat.<sup>[56,57]</sup> Das sehr aktive Dibutylzinndilaurat (DBTL) ist ebenfalls ein häufig eingesetzter Katalysator. DBTL weist als Organozinnverbindung im Vergleich zu den anorganischen Vertretern eine hohe Toxizität auf. DBTL ist zurzeit der Standardkatalysator für die Darstellung von Polyurethan, da die Reaktion bereits bei Raumtemperatur und in sehr kurzer Zeit vollständig abgelaufen ist.<sup>[58]</sup> Wenn lange Bearbeitungszeiten der Werkstoffe gewünscht sind, ist die schnelle Aktivierung und Reaktion mit DBTL ein Nachteil. Daher treten insbesondere temperaturabhängig schaltbare Katalysatoren in den Vordergrund. Bei diesen thermisch schaltbaren Katalysatoren sollte bei Raumtemperatur idealerweise keine Beschleunigung zu beobachten sein und erst ab einer bestimmten Temperaturschwelle eine deutliche Beschleunigung stattfinden. Das bereits erwähnte Phenylquecksilberneodecanoat besitzt diese Eigenschaft. Aufgrund der hohen Toxizität und Belastung für Mensch und Umwelt ist die Verwendung dieser Verbindung stark eingeschränkt und sie soll in Zukunft gänzlich vom Markt verschwinden. Das Ziel ist somit, ungiftige, aber ähnliche aktive Katalysatoren auf Basis von Metallsalzkomplexen wie Zinn, Bismut aber auch Titan, Zirkonium und Hafnium zu entwickeln.<sup>[30]</sup>

## 1.7 Literatur

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, **1978**.
- [2] M. Sun, C.-Y. Hong, C.-Y. Pan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20581–20584.
- [3] K. K. S. Hwang, C.-Z. Yang, S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.*, **1981**, *21*, 1027–1036.
- [4] H. Reiff, H. Wigger, M. Gehling, K.-H. Passon, DE 4433437 A1.
- [5] A. A. Naiini, V. G. Young, J. G. Verkade, *Polyhedr.*, **1996**, *16*, 2087–2092.
- [6] O. E., Loeffler, United States Patent:3,935,170/1976.
- [7] Bundesinstitut für Riskiobewertung (BfR) 2012, Aktualisierte Stellungnahme, Nr.041/2012.
- [8] T. Tätte, T. Avarmaa, R. Lõmus, U. Mäeorg, M. E. Pistol, R. Raid, I. Sildos, A. Lõhmus, *Mater. Sci. and Eng.C*, **2002**, *19*, 101–104.
- [9] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *48*, 67–72.
- [10] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *48*, 175–178.
- [11] M.G. Voronkov, V. A. Pestunovich, E.A. Zel'bst, A. A. Kashaev, V. S. Fundamenskii, A. I. Albanov, G. A. Kuznetsova, V. P. Baryshok, *Dokl. Chem.* **2001**, *381*, 4–12.
- [12] M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, A. I. Albanov, G. A. Kuznetsova, É. A. Selbst, V. P. Baryshok, *J. Struct. Chem.*, **2006**, *57*, 527–529.
- [13] V. Rodilla, A. T. Miles, W. Jenner, G. M. Harcksworth, *Chem. Biol. Interact.* **1998**, *115*, 71–83.
- [14] G. C. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2601–2658.
- [15] M. S. Suarez, J. C. Gonzalez, C. I. Velasco, C. A. Sabatier, J. H. Castillo, *Arch. Med. Res.* **1999**, *30*, 55.
- [16] H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8220–8226.
- [17] H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 1345–1352.
- [18] H. R. Kricheldorf, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5579–5594.
- [19] T. Sollmann, J. Seiffer, *J. Phar. Exp. Thp.*, **1939**, *67*, 17–49.
- [20] U. v. Recklinghausen, L. M. Hartmann, S. Rabieh, *Chem. Resear. Tox.* **2008**, *21*, 1219–1228.
- [21] J. Hippler, *Dissertation*, **2013**, Universität Duisburg-Essen.

- [22] a) P. J. Sadler, H. Li, H. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 689–709. b) J. R. Lambert, P. Midolo, *Aliment. Pharm. Ther.* **1997**, *11*, 27–33. c) H. Ippen, *Hautarzt* **1997**, *48*, 424.
- [23] D. Mansfeld, M. Mehring, M. Schürmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 250–254, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 245–249.
- [24] M. Mehring, D. Mansfeld, S. Paalasmaa, M. Schürmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1767–1781.
- [25] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Organomet.* **2000**, *19*, 1044–1050.
- [26] R. E. Bachman, K. H. Whitmire, J. H. Thurston, A. Gulea, O. Stavila, V. Stavila, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *346*, 249–255.
- [27] J. Le Bris, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, J. Vaissermann, *Inorg. Chem. Com.*, **2007**, *10*, 80–83.
- [28] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 2002, *114*, 1342–1363, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [29] J. Krause, S. Reiter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller, Patent: DE 10 2008 021 980 Al.
- [30] H.-W. Engels, H.-G. Pirkl, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann und J. Dormish, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9596–9616. *Angew. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9333–9441.
- [31] D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534–541.
- [32] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147–6176.
- [33] A. Duda, S. Penczek, A. Kowalski, J. Libiszowski, *Macromol. Symp.* **2000**, *153*, 41–53.
- [34] C. Strohmann, S. Herres-Pawlis, V. Gessner, J. Börner, P. Eckert, K. Jurkschat, G. Bradtmöller, M. Schürmann, M. Gock, *WO/2010/136544*
- [35] N. Hollingsworth, G. A. Horley, M. Mazhar, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. W. Haycock, C. P. Myers, G. W. Critchlow, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 687–695.
- [36] H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, *40*, 115–130.
- [37] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2. Auflage, Academic Press, San Diego, CA, **2002**.

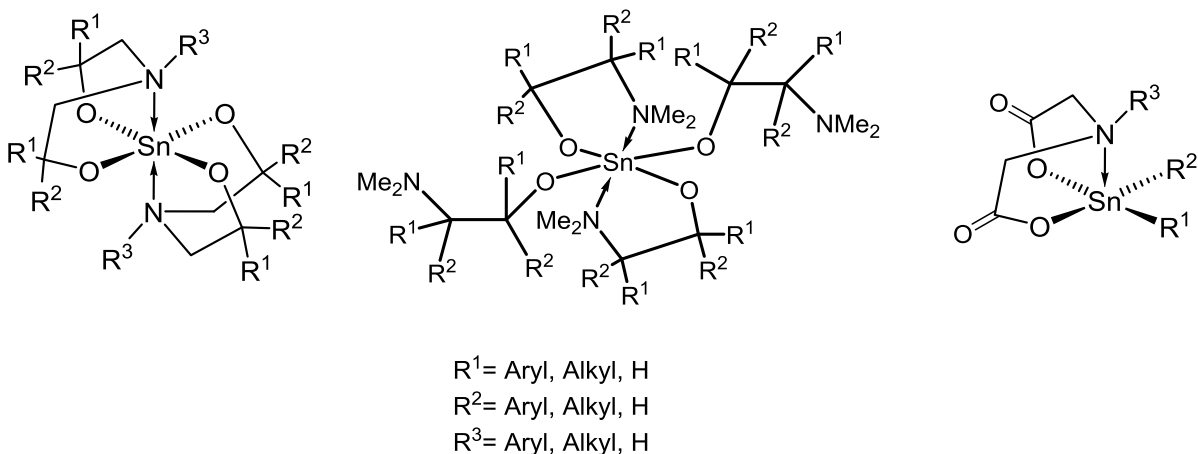
- [38]a) IPCS, *Tin and Organotin Compounds*, Geneva, World Health Organization, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Programme on Chemical Safety, **2005**, CICAD 65. b) European Food Safety Authority, *EFSA Journal* **2005**, 254, 1. c) WHO, *Inorganic Tin in Drinking-water*, Geneva, World Health Organization, **2004**.
- [39] D. L. Conine, M. Yum, R. C. Martz, G. K. Stookey, J. C. Muhler, R. B. Forney, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1975**, 33, 21–26.
- [40] IPCS, *Tin and Organotin Compounds - a Preliminary Review*, Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, **1980**, EHC 15.
- [41] Y. Omori, A. Takanaka, S. Tanaka, Y. Ikeda, *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* **1973**, 14, 69–74.
- [42] J. K. Lim, J. G. Renaldo, P. Chapman, *Caries Research*, **1978**, 12, 177–179.
- [43] M. Marciniak, Z. Baltrukiewicz, *Acta Physiol. Pol.* **1981**, 32, 719–728.
- [44] IPCS, *Tin and Organotin Compounds*, Geneva, World Health Organization, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Programme on Chemical Safety, **2005**, CICAD 65.
- [45] J. V. Marhold, Persönliche Mitteilung, **1977**, VUOS, 539-18 Pardubiz, Tschechoslowakei.
- [46] E. W. Schafer, W. A. Bowles, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1985**, 14, 111–129.
- [47] S. A. Ostroumov, V. M. Kraevsky, M.Y. Lyamin *Toksikol. Vestn.* **1995**, 2, 35–36.
- [48] Nelson, S. G.; Kim, B.-K.; Peelen, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9318–9319.
- [49] a) J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 896–898., b) J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 233–295.
- [50] a) E. C. Ashby, L. C. Chao, J. Laemmle, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 3258–3263. (b) E. I. Negishi, S. Baba, A. O. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 47, 17–18. (c) G. Boireau, D. Abenhaim, E. Henry-Basch, *Tetrahedron*, **1979**, 35, 1457–1461. (d) R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6717–6725. (e) K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7791–7793. (f) K. Ishihara, N. Hanaki, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10695–10704.
- [51] F. Hild, P. Haquette, L. Brelot, S. Dagorne, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 533–540.

- [52] O. Bayer, *Angewand. Chem.*, **1947**, 59, 257–272.
- [53] R. Leppkes, *Polyurethane*, 6. Auflage, Süddeutscher Verlag onpact, München, **2012**.
- [54] G. Avar, U. Meier-Westhues, H. Casselmann, D. Achten, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 10 (Hrsg.: K. Matyjaszewski, M. Müller), Elsevier BV, Amsterdam, **2012**.
- [55] PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG) Bayer MaterialScience.
- [56] B. Brizgys, J. A. Gallagher (*BASF Wyandotte Corporation*), US 4256848, **1981**.
- [57] D. L. Christman, B. A. Merkl (*BASF Wyandotte Corporation*), US 4438248, **1984**.
- [58] U. Meier-Westhues, *Polyurethane-Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*, Vincentz Network, Hannover, **2007**.

## 2. Motivation und Zielsetzung

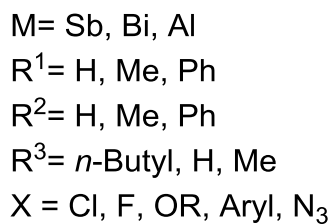
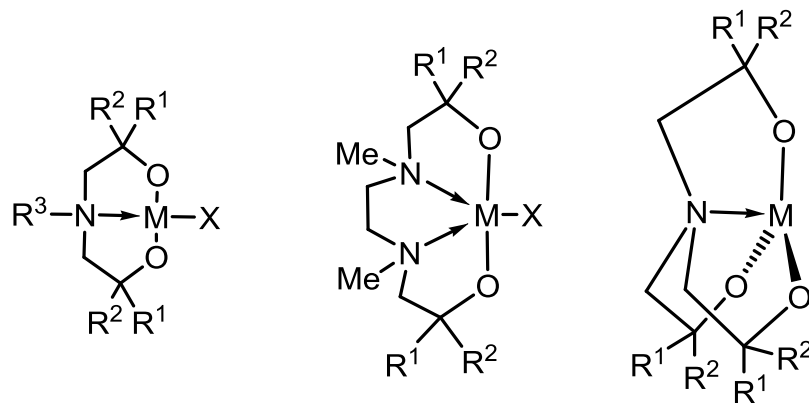
### 2.1 Motivation und Zielsetzung

Vorangehende Arbeiten von BERENDS<sup>[1]</sup> und ZÖLLER<sup>[2]</sup>, führten zur Entwicklung eines sehr aktiven, nichttoxischen, zinnbasierten und latenten Katalysators für die Urethanreaktion.<sup>[3]</sup> Die Darstellung und Charakterisierung von heterocyclischen Metallabicyclooctanen sowie die Untersuchung ihrer Reaktivität ist nach wie vor ein interessantes Forschungsgebiet mit einem enormen Potenzial. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen weitere zyklische und offenkettige Alkanolaminverbindungen darzustellen. Der Ersatz von CH- durch CPh-Gruppen oder die Einführung neuer Donoratome stellen Möglichkeiten zur Variation des Ligandengerüsts dar.



**Abbildung 1:** Alkanolaminverbindungen des Zinns.

Neben dem akademischen Interesse spielt auch die industrielle Anwendung in der Urethanreaktion eine entscheidende Rolle. Hier sollen insbesondere neue, einfachere Darstellungsmethoden für bereits als sehr aktiv eingestufte Verbindungen erkundet werden. Im akademischen Interesse liegt auch der Vergleich der Strukturen und Reaktivitäten von im Periodensystem benachbarten Metallalkoxid-Verbindungen, wie denen des Antimons, des Bismuts sowie des kostengünstigen Aluminiums. Die Darstellung von Verbindungen dieser Elemente und ihr Vergleich miteinander ist ebenfalls Ziel dieser Arbeit.



**Abbildung 2:** Aminoalkoholatverbindungen des Antimons, Bismuts und Aluminiums.

Im Bereich der Antimonchemie wurden bereits einige Vorarbeiten in einer vorherigen Masterarbeit getätigt.<sup>[4]</sup> Neben den bereits erhaltenen Stibabicyclo[3.3.0]octanen sollen weitere Verbindungen mit neuen Liganden sowie die bisher unbekanntem Stibabicycloundecane dargestellt werden. Mit diesen sollen durch Folgechemie Azidverbindungen dargestellt werden, die wiederum in anorganischen Click-Reaktionen in Cycloadditionen eingesetzt werden können. Aufbauend auf dem Erfahrungsschatz aus der Masterarbeit sollen Bismutabicyclo[3.3.0]octane dargestellt werden und ihre strukturellen Ähnlichkeiten sowie Unterschiede zu den Antimon- und Zinnverbindungen herausgearbeitet werden. Aufgrund ihrer geringen Toxizität sollen auch Studien bezüglich ihrer katalytischen Aktivität unternommen werden. Aufgrund der Schrägbeziehung zum Zinn ist zu erwarten, dass diese Verbindungen ebenfalls aktiv sein sollten. Neben diesen Verbindungen sollen auch Alumatrane und Alumabicyclooctane dargestellt und auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden.

## 2.2. Literatur

[1] T. Berends, *Dissertation* **2010**, TU Dortmund.

[2] T. Zöller, *Dissertation*, **2014**, TU Dortmund.

[3] a) J. Krause, S. Reiter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller, Patent: EP 2 274 092 B1 Al. b) c) F. Richter, K. Jurkschat, L. Iokova-Berends, T. Zöller, Patent: EP 2772496 A1

[4] V. Abeyawarathan, *Masterarbeit*, **2010**, TU Dortmund.

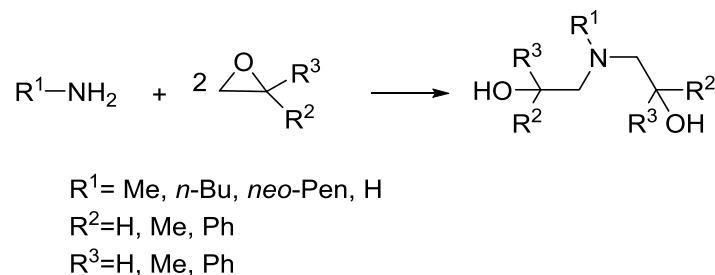


### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

#### 3.1 Einleitung

Alkanolaminverbindungen haben einen vielfältigen Anwendungsbereich. Tertiäre Amine zeigen in einigen Fällen Fluoreszenz<sup>[1]</sup> und werden im Rückgrat von Biopolymeren verwendet.<sup>[2]</sup> *N*-Methyldiethanolamin wird in wässrigen Lösungen auch zur Entfernung von sauren Gasen wie CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>S<sup>[3]</sup> oder zur Untersuchung der Korrosion von Stahl<sup>[4]</sup>, in der Polyurethansynthese,<sup>[5]</sup> aber auch in Textilhilfsmitteln, Farbstoffen<sup>[6]</sup>, Insektiziden, Pharmaka und Emulgatoren verwendet.<sup>[7]</sup> Chirale Aminoalkohole finden als Katalysatoren in der enantioselektiven Reduktion von Acetophenon ihren Einsatz.<sup>[8]</sup> 2-Aminoalkohole, die ebenfalls chiral sind, sind Ausgangsstoffe für Oxaborolidine, die wiederum in der enantioselektiven Reduktion Verwendung finden.<sup>[9]</sup> Arzneimittel wie das Muskelrelaxans Phenyramidol<sup>[10,11]</sup> beinhalten ein 2-Aminoalkohol als Wirkstoff. Auch viele  $\beta$ -Blocker wie Propranolol<sup>[12]</sup>, Acebutolol oder Atenolol zählen zu den Aminoalkoholen. Neben diesen Anwendungen werden Aminoalkohole aufgrund der großen Anzahl an Möglichkeiten in der Koordinationschemie verwendet.<sup>[13]</sup> Im Arbeitskreis JURKSCHAT wurden unterschiedlich substituierte Dialkanolaminderivate zur Darstellung von Stannabicyclooctanen verwendet.<sup>[14,15]</sup>

Eine einfache Darstellung von Dialkanolaminen wurde von HONG publiziert (Schema 1).<sup>[16]</sup>



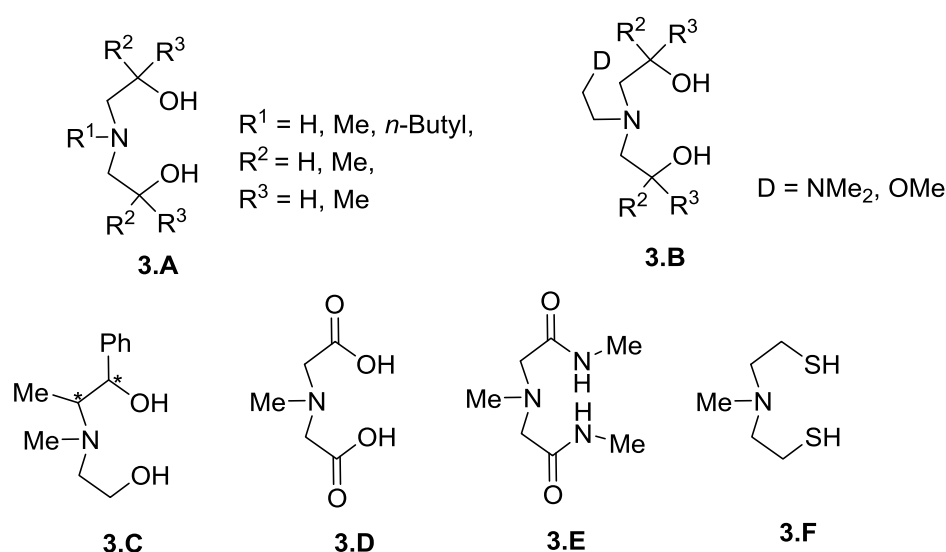
**Schema 1:** Allgemeine Darstellung von Dialkanolaminen.

Das primäre Amin reagiert unter Ringöffnung des Oxirans erst zu einem Alkanolamin und weiter zu einem Dialkanolamin. Als bedeutend erwies sich die Anwesenheit von katalytischen Mengen Wasser. Ohne diese läuft die Reaktion nicht oder nur schleppend ab. Die Reaktionszeit beträgt 3-7 Tage bei Rückfluss in Abhängigkeit des

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

sterischen Anspruchs des Amins und seiner Nukleophilie. Viele Oxirane sind leicht flüchtige Flüssigkeiten, welche aus dem Reaktionsgemisch entweichen. Die Durchführung der Reaktion in einem J-Young<sup>®</sup>-Gefäß verhindert dies. Bei dieser Reaktionsführung ist allerdings der Druck im Reaktionsgefäß zu berücksichtigen.

Bisher sind einige Diethanolamine bekannt. Eine geringe Anzahl ist aus den oben genannten Gründen der Wertschöpfung kommerziell erhältlich. Einige nicht kommerzielle Verbindungen sind in Abbildung 1 gezeigt.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung verschiedener Alkanolamine **3.A**<sup>[17]</sup>, **3.B**<sup>[18]</sup>, **3.C**<sup>[19]</sup>, der *N*-Methyliminodiessigsäure **3.D**<sup>[20]</sup>, des entsprechenden *N*-Methylamids **3.E**<sup>[21]</sup> und des *N*-Methyl-bis(2-mercaptoethyl)amins **3.F**<sup>[40]</sup>.

Die Dialkanolaminverbindungen der Klassen **3.A** und **3.B** wurden im Arbeitskreis JURKSCHAT von BERENDS und ZÖLLER, das Ephedrinderivat **3.C** wurde erstmals 1963 von DREFAHL, HARTMANN und SKURK dargestellt. Die hier gezeigte *N*-Methyliminodiessigsäure **3.D** wurde von ESCHWEILER bereits 1894 synthetisiert. Die Darstellung von Verbindung **3.E** wurde von JURKSCHAT und **3.F** von HARLEY-MASON erstmals beschrieben.

## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

### 3.2.1 Alternative Darstellung von Aminoalkoholen

Die Darstellung von *N*-Methyl-(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin mittels Ultraschallbad ohne zusätzliche Erwärmung wurde bereits erfolgreich durchgeführt<sup>[22]</sup> und beruht auf der von BANDYOPADHYAY verwendeten Methode zur Addition von sekundären Aminen an beispielsweise Methylacrylat.<sup>[23]</sup> Am Beispiel von *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeOH)<sub>2</sub> (**3.1**) wurde durch Veränderung des Verhältnisses zwischen *n*-Butylamin und Propylenoxid versucht, die Synthese zu optimieren. Dieser Ligand wurde aufgrund der guten kommerziellen Zugänglichkeit und einfacheren Handhabung der Edukte im Vergleich zu den gasförmigen Verbindungen Ethylenoxid und Methylamin gewählt. Die Versuche sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1:** Screening Reaktionen zur Darstellung von *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin.

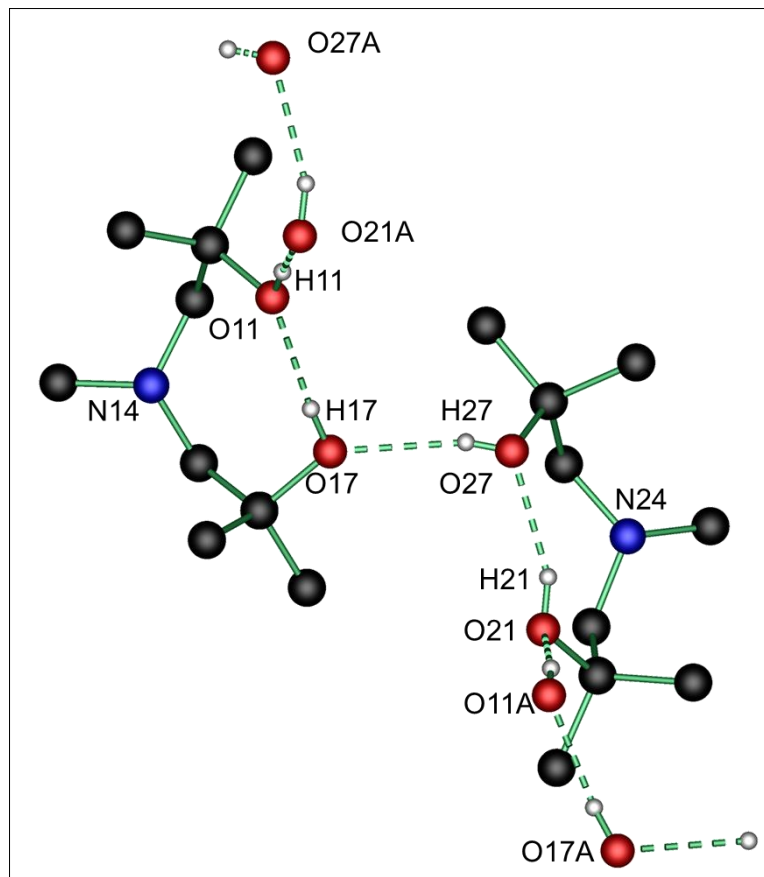
Äquivalente <i>n</i> -Butylamin	Äquivalente Propylenoxid	Reaktionszeit	Ausbeute	Methode
1	4	50 min	0%	Ultraschall
1	2.5	2 h	0%	Ultraschall
1	4	2.5	5%	Ultraschall
1	6	20 h	35%	Ultraschall
1	7	7 d	quantitativ	Rückfluss
1	4	3 d	quantitativ	J-Young <sup>®</sup> -Gefäß (70 °C)

Es ist erkennbar, dass ein deutlicher Überschuss an Propylenoxid nötig ist. Weiter sind Reaktionszeiten von über 20 h nötig, um das entsprechende Dialkanolamin zu erhalten. Stattdessen findet sonst nur eine Einfachsubstitution unter Bildung von *N*-*n*-Butyl-(2-hydroxypropyl)amin statt. Die klassischen Methoden am Rückfluss und unter Druck im J-Young<sup>®</sup>-Gefäß sind für diesen Fall mit quantitativen Ausbeuten weitaus besser. Dennoch ist diese Methode zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Alkanolamine geeignet<sup>[22]</sup> und kann in zukünftigen Synthesepanungen Berücksichtigung finden.

### 3.2.2 Synthesen und Strukturen von Dialkanolaminen

#### 3.2.2.1 Molekülstrukturen von *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (3.2)

*N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$ , (**3.2**) wurde bereits 2008 von HONG dargestellt und über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR und HRMS charakterisiert. Es wurden in dieser Arbeit für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete, nadelförmige Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur von **3.2** ist in Abbildung 2 gezeigt. Die Moleküle sind über H-Brücken-Bindungen miteinander verbunden. Die relevanten Abstände sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 abgebildet.



**Abbildung 2:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur und Atomnummerierung von *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.2**). Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecodes: A:  $0.5+x, 0.5-y, z$ , B:  $-0.5+x, 0.5-y, z$ .

Verbindung **3.2** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2_1$  mit acht Molekülen pro Elementarzelle aus. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle. Der Ligand bildet im Festkörper eine intramolekulare Wasserstoffbrücke

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

zwischen den Sauerstoffatomen O(11) und O(17) sowie intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen O(21) und O(11A), O(17) und O(27) und zwischen O(11) und O(21A). Die Dimere bilden ein syndiotaktisches, eindimensionales Polymer. Eine Graph-Set Analyse<sup>[24]</sup> dieses Musters ergibt  $C_5^5(10)R(8)$ .

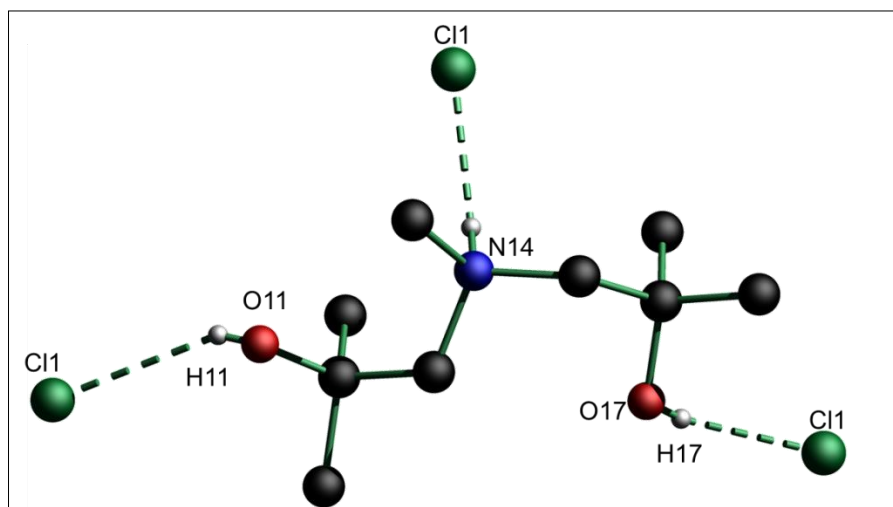
**Tabelle 2:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung 3.2.

Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /°			
N(14)–C(13)	1.448(3)	N(14)–C(15)	1.459(3)
O(11)–C(12)	1.431(3)	O(17)–C(16)	1.439(3)
C(12)–O(11)–H(11)	107.(2)	C(16)–O(17)–H(17)	111.6(18)
C(13)–N(14)–C(14)	110.9(3)	C(13)–N(14)–C(15)	115.8(2)

**Tabelle 3:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung 3.2 in Wasserstoffbrückenbindungen.

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(D–H···A)
O(11)–H(11)···O(21A)	0.73(2)	1.96(2)	2.664(3)	163.(3)
O(17)–H(17)···O(11)	0.79(2)	1.85(2)	2.626(3)	169.(3)
O(21)–H(21)···O(27)	0.80(3)	1.96(3)	2.718(3)	159.(2)
O(27)–H(27)···O(17)	0.70(3)	2.03(3)	2.715(3)	164.(4)

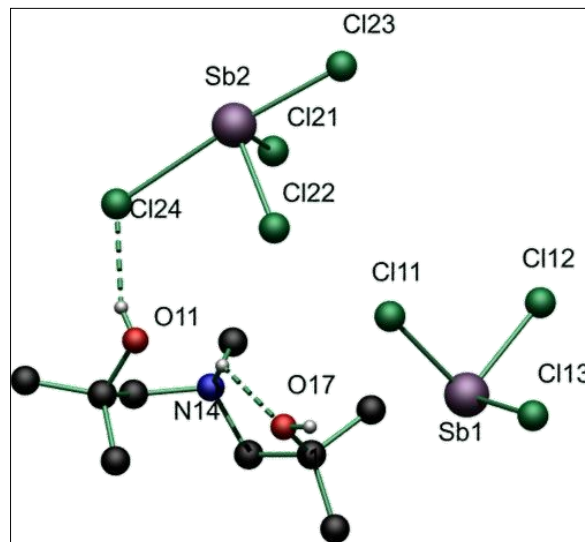
Durch Reaktion von Verbindung 3.2 mit Antimontrichlorid wird das entsprechende Ammoniumchloridsalz,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2\cdot\text{HCl}$ , erhalten. Die Molekülstruktur wurde bereits in der Masterarbeit<sup>[25]</sup> vorgestellt und ist hier in Abbildung 3 gezeigt.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Ammoniumchloridsalzes von Verbindung 3.2. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

In Wasserstoffbrücken liegt eine nicht kovalente Bindung zwischen einem Protonendonor X–H und den freien Elektronenpaaren anderer Atome Y, den Protonenakzeptoren vor, wobei X und Y stark elektronegative Elemente wie Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff sein müssen.<sup>[26]</sup> Im Vergleich von Verbindung **3.2** und dem Hydrochlorid **3.2**·HCl fällt auf, dass durch die Koordination der OH- und NH-Protonen an ein Chloridanion die intramolekulare Koordination aufgebrochen wird. Somit ist das Chloridanion der bessere Protonenakzeptor.

Dies wird auch deutlich bei dem Kokristallisat [MeN(H)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]SbCl<sub>4</sub> · SbCl<sub>3</sub> (Abbildung 4), welches in der Masterarbeit<sup>[25]</sup> beschrieben wurde. Auch hier ist sichtbar, dass das Chloridanion ein besserer Protonenakzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen ist als ein benachbartes Sauerstoffatom.

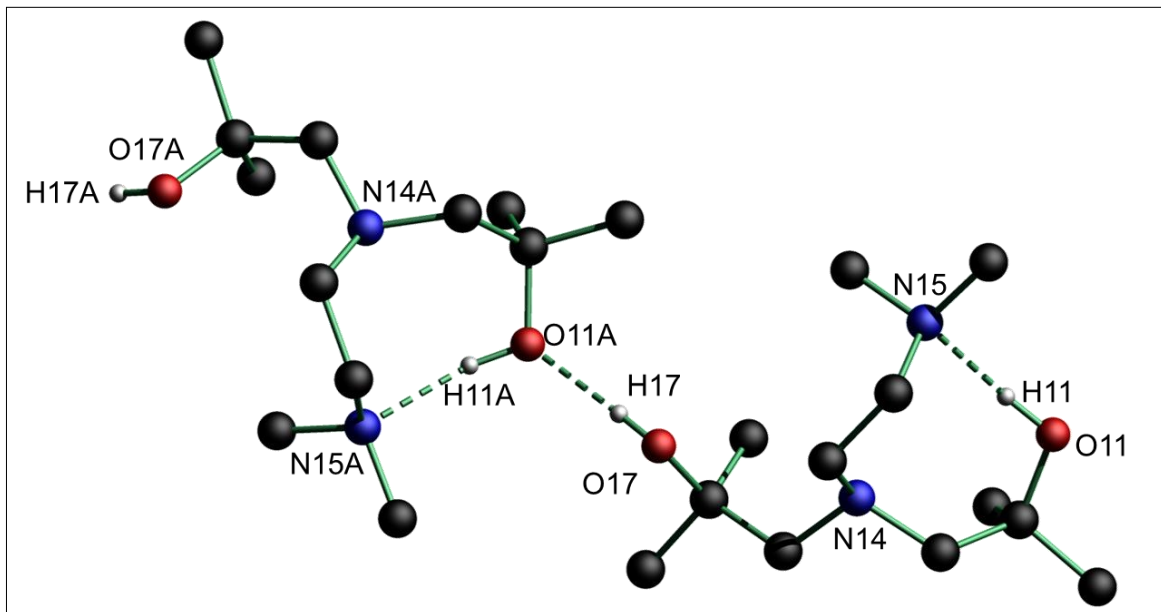


**Abbildung 4:** Molekülstrukturen und Atomnummerierung vom Kokristallisat [MeN(H)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]SbCl<sub>4</sub>·SbCl<sub>3</sub>. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

#### 3.2.2.2 Molekülstrukturen von *N*-Dimethylaminoethylen-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.3**) und seinem Hydrochlorid (**3.3a**)

Die Verbindung *N*-Dimethylaminoethylen-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin, Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, wurde erstmals von BERENDS aus dem Arbeitskreis JURKSCHAT dargestellt.<sup>[14]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Verbindung erstmals kristallin erhalten. Eine Besonderheit dieses Liganden gegenüber Verbindung **3.2** ist das zweite Stickstoffatom, welches gegebenenfalls koordinieren kann. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 gezeigt. Ausgewählte

Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **3.3** sind in Tabelle 4 aufgeführt.



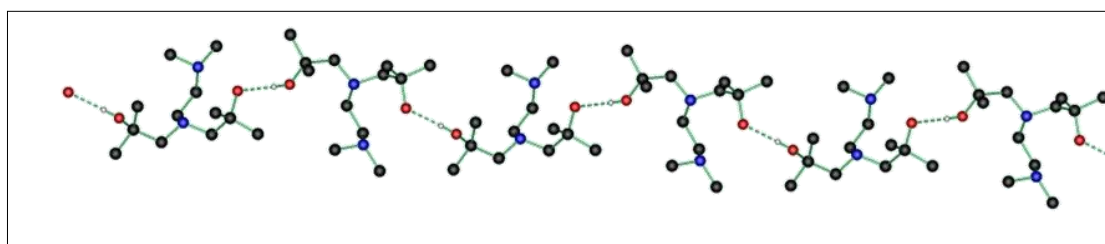
**Abbildung 5:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.3**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode A:  $-x+1/2, y-1/2, z$ .

Verbindung **3.3** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen pro Elementarzelle aus.

**Tabelle 4:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung **3.3**.

Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von 3.3			
O(11)–C(12)	1.4367(15)	O(17)–C(16)	1.4329(14)
N(14)–C(15)	1.4662(15)	N(14)–C(10)	1.4684(15)
N(14)–C(13)	1.4702(15)	N(15)–C(8)	1.4538(16)
N(15)–C(7)	1.4560(16)	N(15)–C(9)	1.4592(16)
C(9)–C(10)	1.5153(17)	C(12)–C(13)	1.5214(16)
C(15)–C(16)	1.5258(17)		
C(12)–O(11)–H(11)	110.5 (10)	C(10)–N(14)–C(13)	112.13 (9)
C(12)–O(11)–H(11)	110.5 (10)	N(15)–C(9)–C(10)	114.58(10)
N(14)–C(10)–C(9)	114.07(10)	O(11)–C(12)–C(13)	109.54(9)
N(14)–C(13)–C(12)	114.78(10)		

Der Ligand bildet über inter- und intramolekulare Koordination ein syndiotaktisches eindimensionales Wasserstoffbrückenmuster (Abbildung 6) aus.



**Abbildung 6:** Darstellung des eindimensionalen Wasserstoffbrückenmusters in Verbindung **3.3**.

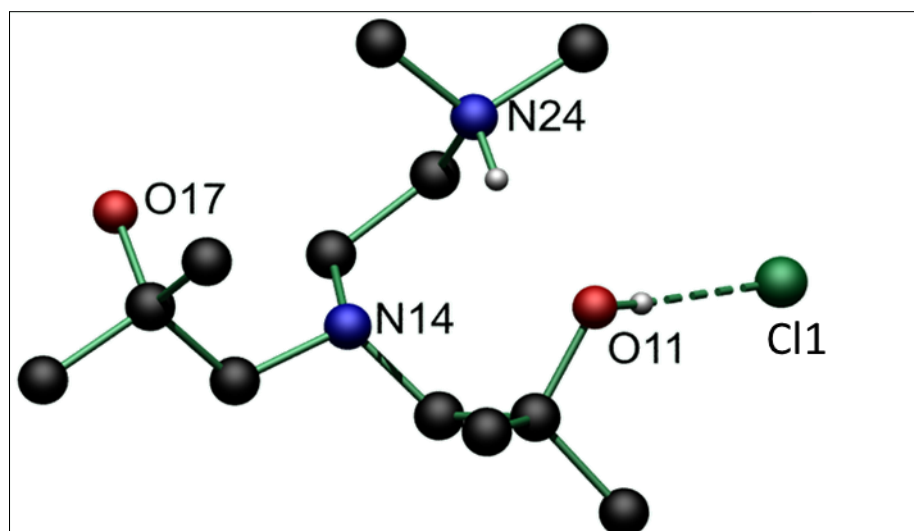
Eine Graph-Set Analyse<sup>[24]</sup> des Musters ergibt  $R(8)C_2^2(5)$ . Die intramolekulare Koordination wird über H(11) zwischen O(17) und N(15) gebildet. Das Stickstoffatom N(14) interagiert in keiner Koordination. Die intermolekulare Wasserstoffbrücke verbindet die Sauerstoffatome O(17) und O(11A). Die relevanten Abstände und Winkel der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 5 aufgeführt.

**Tabelle 5:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung **3.3** in Wasserstoffbrücken.

D–H···A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	∠(D–H···A)
O(11)–H(11)···N(15)	0.909 (17)	1.910 (17)	2.7819 (13)	160.1 (14)
O(17)–H(17)···O(11A)	0.866 (16)	1.970 (16)	2.8357 (12)	178.0 (15)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zeigt ein Singulett für die CCH<sub>3</sub>-Protonen bei δ 1.20, ein Singulett bei δ 2.25 für die NCH<sub>3</sub>-Protonen, zwei Triplets für die NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Protonen bei δ 2.42 und 2.80, ein Singulett für die NCH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>-Protonen bei δ 2.63 und ein breites Singulett für die OH-Protonen bei δ 4.29. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die CCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome bei δ 28.4, ein Singulett für das NCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatom bei δ 45.6 und weitere Singulets für die NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome bei δ 57.2 und 59.0. Das quartäre Kohlenstoffatom und die NCH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome werden bei δ 69.5 und 70.5 beobachtet. Die Elementaranalyse entspricht dem berechneten Molekül.

Durch die Reaktion von Verbindung **3.3** mit Antimontrichlorid wird das entsprechende Ammoniumchloridsalz, Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>·HCl erhalten (Abbildung 7).



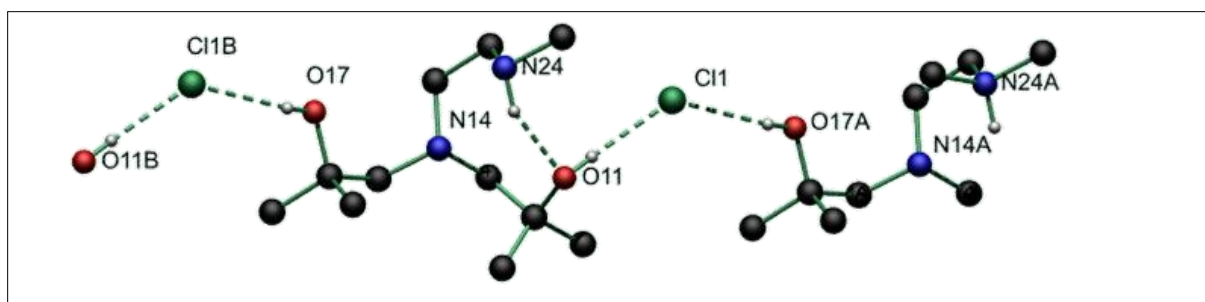
**Abbildung 7:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3a**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Hydrochlorid von Verbindung **3.3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Die relevanten Abstände und Winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung **3.3a**.

Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung <b>3.3a</b>			
O(11)–C(12)	1.445(2)	O(11)–H(11)	0.82(2)
N(14)–C(13)	1.481(2)	N(14)–C(22)	1.470(2)
N(14)–C(15)	1.484(2)	C(16)–O(17)	1.430(3)
C(23)–N(24)	1.485(2)	N(24)–C(26)	1.492(2)
N(24)–C(25)	1.495(2)	N(24)–H(24)	0.96(2)
C(12)–O(11)–H(11)	110.7(17)	C(22)–N(14)–C(13)	111.72(18)
N(14)–C(15)–C(16)	116.56(17)	C(16)–O(17)–H(17)	110.8(17)

Die Abstände und Winkel sind ähnlich zum Aminliganden **3.3**, im Allgemeinen aber etwas länger bzw. größer. Wie erwartet, wird das weniger sterisch gehinderte Stickstoffatom N(24) protoniert. Dieses Ammoniumsalz zeigt (Abbildung 8) eine intramolekulare Wasserstoffbrücke.



**Abbildung 8:** Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **3.3a**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecodes A:  $x-1/2, y+1/2, z$ , B:  $x-1/2, y-1/2, z$ .

Die relevanten Abstände und Winkel in den Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 7 aufgeführt.

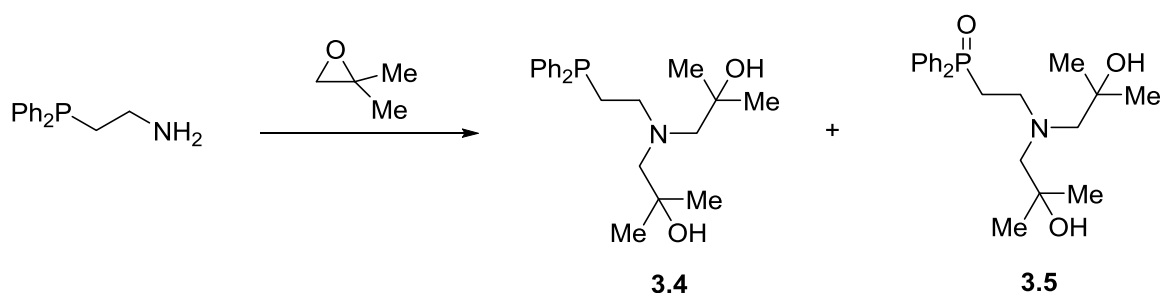
**Tabelle 7:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken von Verbindung **3.3a**.

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D–H}\cdots\text{A})$
N(24)–H(24) $\cdots$ O(11)	0.96(2)	1.91(2)	2.803(3)	151.9(17)
O(11)–H(11) $\cdots$ Cl(1A)	0.82(2)	2.25(2)	3.0666(19)	174(2)
O(17)–H(17) $\cdots$ Cl(B)	0.818(17)	2.303(18)	3.0772(18)	158(2)

In vergleichbaren Verbindungen wird diese Koordination unterbunden. Die Moleküle sind isotaktisch angeordnet und das Wasserstoffbrückenmuster wird mit  $C_3^2(7)R(8)$  beschrieben. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Identität der Verbindung.

### 3.2.2.3 Darstellung von *N*-Diphenylphosphanoxidoethyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.5**)

Nachdem bereits Dimethylaminoethyl- und Methoxyethyl-substituierte Alkanolaminverbindungen dargestellt wurden, sollten nach dem HSAB-Konzept<sup>[27]</sup> weichere Donorelemente wie z.B. Phosphor eingeführt werden. Das Ausgangsmaterial Diphenylphosphanylethylamin,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , wird nach SALVATORE<sup>[28]</sup> ausgehend von Chloroethylamin·HCl und Diphenylphosphan dargestellt und danach mit *iso*-Butylenoxid unter Rückfluss ohne weiteres Lösungsmittel zum Phosphan **3.4** umgesetzt (Schema 2).



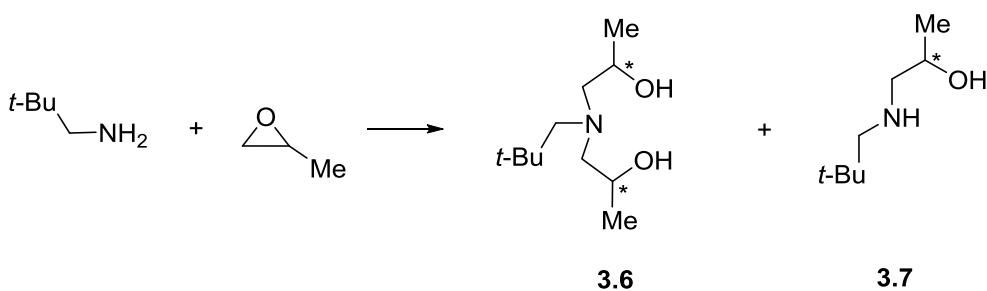
**Schema 2:** Synthese von *N*-Diphenylphosphanoethyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.5**).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt nach zwei Tagen zwei Signale bei  $\delta -19.4$  (30%) und  $30.1$  (70%). Das eine Signal wird Verbindung **3.4** und das andere Verbindung **3.5** zugeordnet. Mit längerer Reaktionszeit bildet sich mehr von Verbindung **3.5**. Während das Produktgemisch eine wässrige Aufarbeitung unverändert übersteht, sind nach Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  Signale bei  $\delta 40.7$  (13%),  $32.7$  (19%),  $31.9$  (50%),  $29.3$  (16%),  $13.7$  (2%) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu beobachten. Der aus der eingeeengten Lösung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion erhaltene Feststoff wird durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Ether gereinigt. Das Produkt  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$  (**3.5**) wird so in Form von farblosen Nadeln erhalten. Diese waren für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse jedoch nicht geeignet.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Verbindung **3.5** zeigt ein Signal bei  $\delta 32.9$  ( $\text{CDCl}_3$ ) bzw.  $30.9$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei  $\delta 1.13$  für die  $\text{CCH}_3$ -Protonen sichtbar. Die Signale der  $\text{NCH}_2$ -Protonen zeigen bei  $\delta 3.01$  ein komplexes Aufspaltungsmuster. Die Signale bei  $\delta 3.48$  (m) bzw.  $\delta 7.52$  und  $7.74$  werden den  $\text{PCH}_2$ -Protonen und den aromatischen Protonen zugeordnet. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta 28.4$  für die  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatome sowie Signale bei  $\delta 68.1$  und  $71.4$  für die  $\text{NCH}_2$ - bzw.  $\text{PCH}_2$ -Kohlenstoffe. Die aromatischen Kohlenstoffatome werden bei  $\delta 129.1$  ( $\text{C}_m$ ),  $131.1$  ( $\text{C}_o$ ),  $132.2$  ( $\text{C}_p$ ) und  $211.4$  ( $\text{C}_i$ ) beobachtet. Im ESI-Massenspektrum wird ein Massencuster bei  $m/z 390.2$  gefunden, welcher  $[\text{M}+\text{H}]^+$  zugeordnet wird.

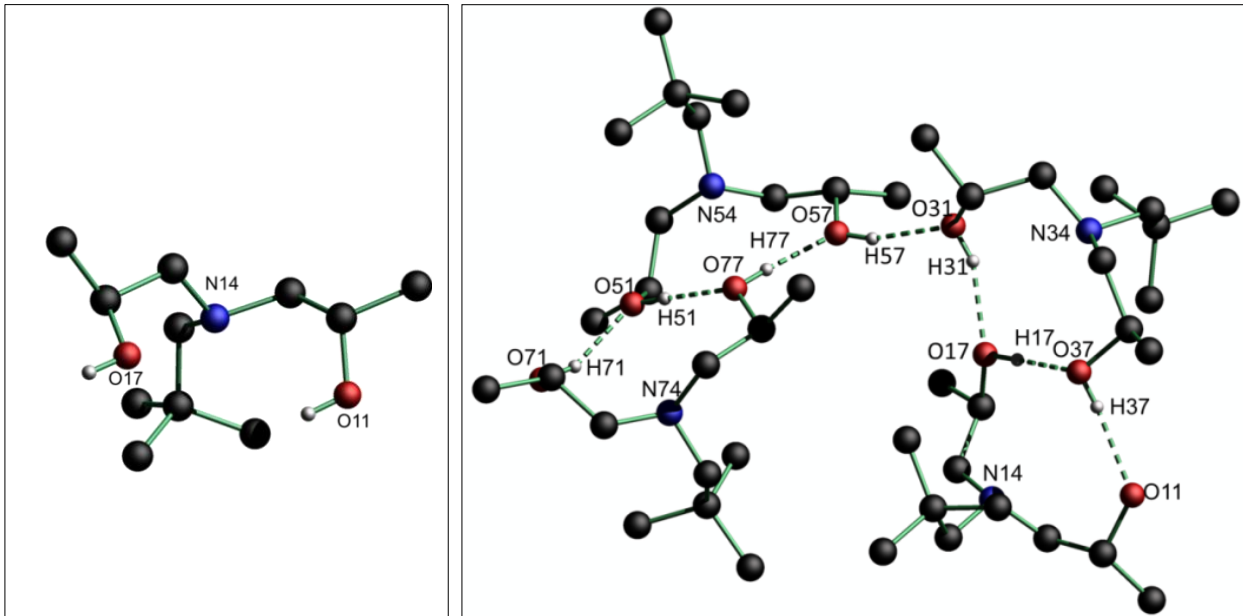
### 3.2.2.4 Darstellung und Molekülstruktur von *N*-neo-Pentyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (3.6) und *N*-neo-Pentyl-(2-hydroxypropyl)amin (3.7)

Zur Darstellung von sterisch anspruchsvollen und leicht kristallisierenden Liganden wird das gut verfügbare *neo*-Pentylamin mit drei Äquivalenten Propylenoxid am Rückfluss umgesetzt (Schema 3). Die Reaktion verläuft trotz des Überschusses Propylenoxid nicht vollständig, was auf die leichte Flüchtigkeit dieser Verbindung zurückgeführt wird. Neben dem zu 66% isoliertem Hauptprodukt *N*-neo-Pentyl-bis(2-hydroxypropyl)amin,  $t\text{-BuCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_2$  (3.6), wird auch das monosubstituierte Produkt *N*-neo-Pentyl-(2-hydroxypropyl)amin (3.7) in einer Ausbeute von 27% erhalten. Beide Verbindungen wurden durch Destillation (3.7: Ölpumpenvakuum 0.3 mbar 52 °C) getrennt. Verbindung 3.6 verbleibt im Sumpf des Kolbens.



**Schema 3:** Darstellung der Verbindungen 3.6 und 3.7.

Verbindung 3.6 kristallisiert in Form von farblosen Nadeln in der triklinen Raumgruppe  $P1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Verbindung besitzt zwei stereogene Zentren und wird somit als Diastereomergemisch erhalten. Verbindung 3.7 bildet mit vier Molekülen pro Elementarzelle farblose Blöcke der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  aus. Diese Verbindung besitzt ein Stereozentrum und wird als racemisches Gemisch erhalten. Verbindung 3.6 und 3.7 sind in gängigen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF, Chloroform, Dichlormethan und Toluol gut löslich. Die Molekülstrukturen von 3.6 und 3.7 sind in Abbildung 9 und Abbildung 11 gezeigt. Die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindungen 3.6 und 3.7 sind in Tabelle 8 bzw. Tabelle 9 aufgeführt.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.6**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Es ist sowohl das Monomer (links) als auch das Wasserstoffbrückennetzwerk (rechts) gezeigt. Symmetriecode 3X:  $x+1, y+1, z$ .

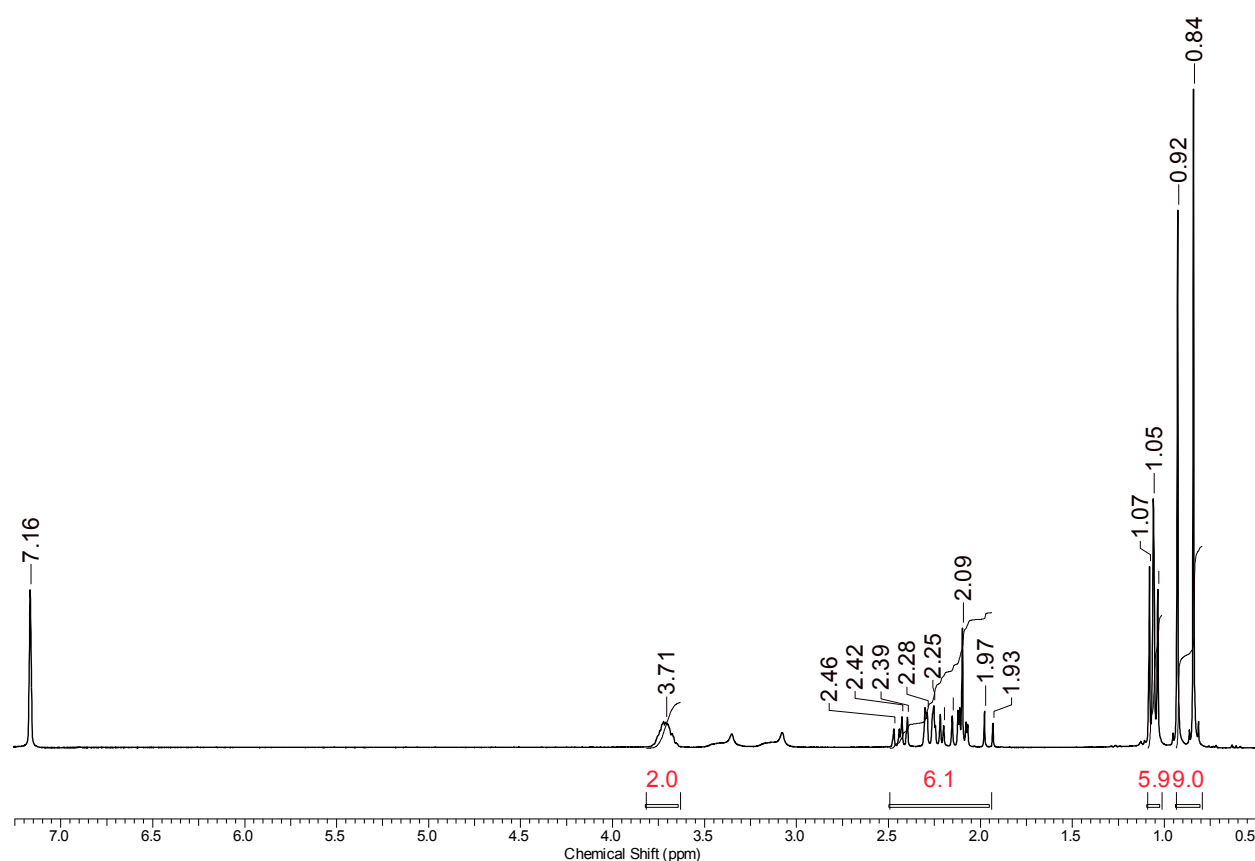
Verbindung **3.6** bildet eine tetramere Struktur über Wasserstoffbrücken aus, an denen lediglich die Sauerstoffatome beteiligt sind. Obwohl diastereomere Gemische gewöhnlich in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, war für die Strukturlösung die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe  $P1$  geeigneter. In der gezeigten Abbildung befinden sich zwei der vier Diethanolaminliganden in der  $R,R$ - und die anderen zwei in der  $S,S$ -Konfiguration. Eine Graph-Set Analyse<sup>[24]</sup> des Koordinationsmusters ergibt  $R_2^2(10)C_8^8(16)$ . Der Flack  $x$  Parameter liegt bei  $0.4(12)$ , wodurch erkennbar ist, dass keine diastereomeren-reine Verbindung vorliegt. Die hohe Standardabweichung zeigt zudem, dass der Flack  $x$  Parameter nicht aussagekräftig ist. Da keine Schweratome im Molekül vorhanden sind, kann die Konfiguration der Stickstoffe nicht eindeutig bestimmt werden.<sup>[29]</sup> Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **3.6** sind in Tabelle 8 aufgeführt.

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

**Tabelle 8:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken von Verbindung **3.6**.

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(D–H···A)
O(11)–H(11)···O(71)	0.812(19)	1.92(2)	2.731(4)	176(4)
O(17)–H(17)···O(37)	0.826(18)	1.86(2)	2.673(3)	170(4)
O(31)–H(31)···O(17)	0.827(18)	1.90(2)	2.686(3)	157(3)
O(37)–H(37)···O(11)	0.803(19)	1.93(2)	2.730(3)	172(4)
O(51)–H(51)···O(77)	0.825(18)	1.845(19)	2.669(3)	177(4)
O(57)–H(57)···O(31)	0.830(19)	1.91(2)	2.714(4)	164(4)
O(71)–H(71)···O(51)	0.820(18)	1.92(2)	2.694(3)	157(4)
O(77)–H(77)···O(57)	0.827(18)	1.912(19)	2.734(4)	173(4)

Nachfolgend ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3.6** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gezeigt.

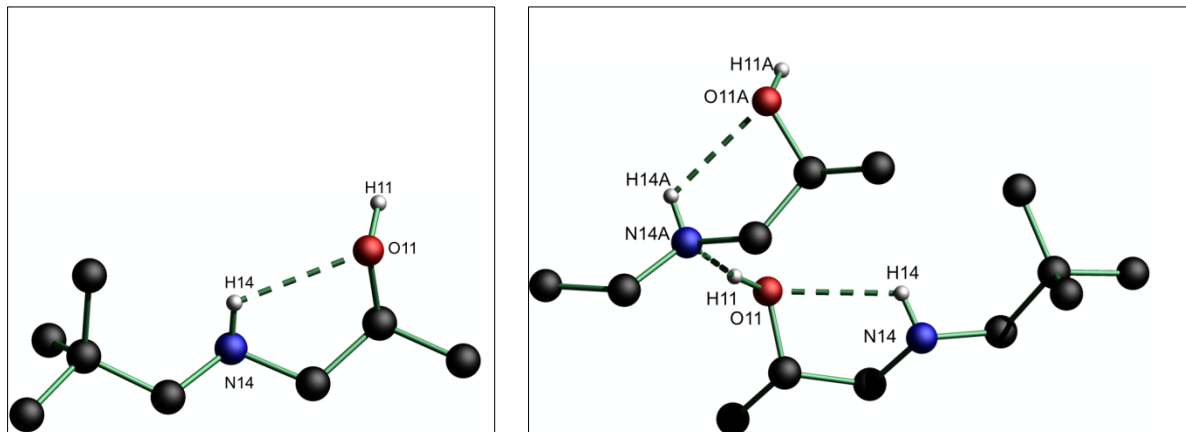


**Abbildung 10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3.6** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **3.6** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sind Signale bei  $\delta$  0.84 und  $\delta$  0.92 zu beobachten, welche den Protonen der *tert*-Butylgruppen der beiden Diastereomere zugeordnet werden. Ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  1.05

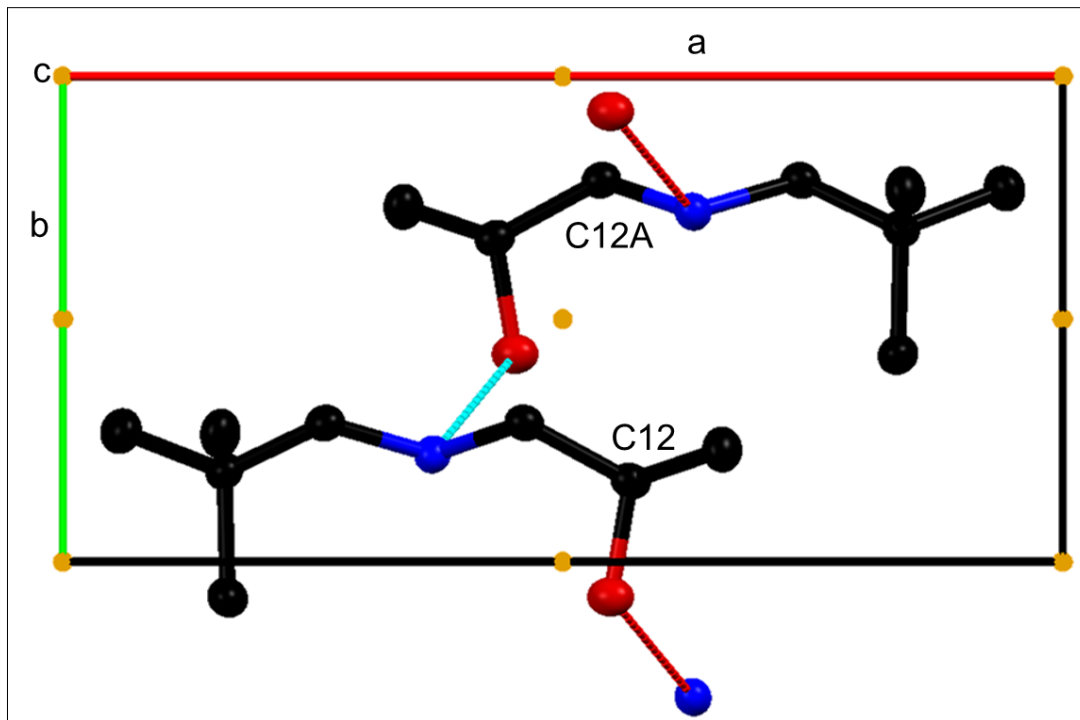
wird den  $CCH_3$ -Protonen zugeordnet. Die  $NCH_2$ -Protonen werden dem komplexen Aufspaltungsmuster bei  $\delta$ 2.3 zugeordnet. Das Signal der CH-Protonen wird bei  $\delta$ 3.7 als breites Singulett detektiert. Das ESI-Massespektrum zeigt im positiven Modus einen Massencluster bei  $m/z$  203.3, welcher  $[M+H]^+$  zugeordnet wird. Die Elementaranalyse entspricht den berechneten Werten.

Die Molekülstruktur von **3.7** ist in Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.7** (links) und Wasserstoffbrücken in **3.7** (rechts). Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode: A:  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ .

Verbindung **3.7** zeigt sowohl eine intramolekulare als auch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke. Das Produkt wurde als racemisches Gemisch erhalten. Eine Graph Set Analyse<sup>[24]</sup> dieses Musters ergibt  $C_2^2(4)R(5)$ . Durch die Wasserstoffbrückenbindung wird ein eindimensionales, unendliches Polymer gebildet. In Abbildung 12 ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Molekülen innerhalb einer Elementarzelle abgebildet. Das Inversionszentrum ist in Orange gekennzeichnet. Hierdurch ist sichtbar, dass *R*- und *S*-konfigurierte Moleküle im Wechsel angeordnet sind.



**Abbildung 12:** Ausschnitt des Wasserstoffbrückenmusters von Verbindung **3.7** innerhalb der Elementarzelle mit Blick entlang der *c*-Achse. Die Inversionszentren sind orange gekennzeichnet. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode: A:  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ .

Die relevanten Bindungslängen und –winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **3.7** sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

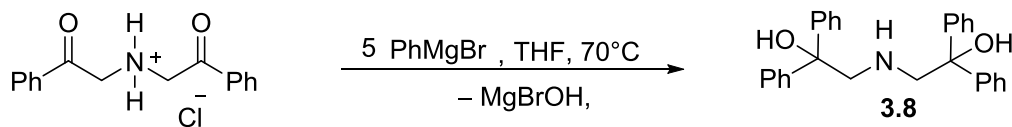
**Tabelle 9:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken von Verbindung **3.7**.

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D–H}\cdots\text{A})$
O(11)–H(11) $\cdots$ N(14A)	0.95(3)	1.90(3)	2.8376(18)	169(2)
N(14)–H(14) $\cdots$ O(11)	0.84(2)	2.352(19)	2.8096(19)	114.8(15)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **3.7** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ist ein Signal bei  $\delta$  0.80 zu beobachten, welches den  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen zugeordnet wird. Das Dublett bei  $\delta$  1.11 wird den  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Ferner wird ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  2.17 beobachtet, welches den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet wird. Das Signal des  $\text{CH}$ -Protons zeigt ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  3.61. Im ESI-Massenspektrum werden Massencluster bei  $m/z$  178.1 und 240.9 detektiert, welche  $[\text{M}+\text{H}+\text{MeOH}]^+$  und  $[\text{M}+\text{H}+\text{MeCN}]^+$  zugeordnet werden. Die Elementaranalyse entspricht den berechneten Werten.

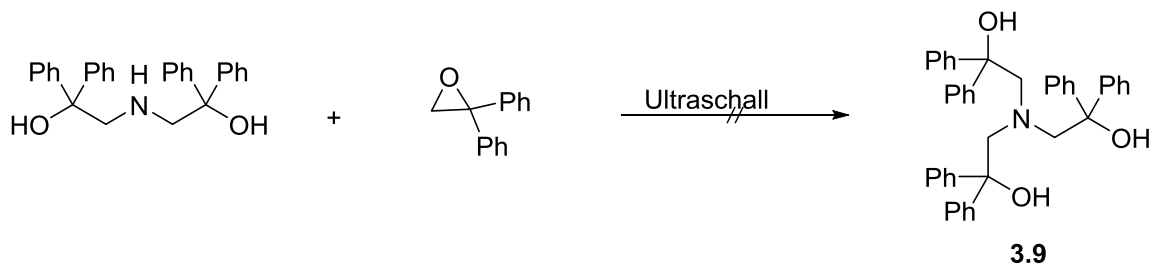
### 3.2.2.5 Versuche zur Darstellung von Tris(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin

Für Verbindungen mit hohem sterischen Anspruch wurden mit Dimethylgruppen substituierte Diethanolamine (s.o.) dargestellt. Für eine noch bessere Abschirmung eignen sich Phenylgruppen. Die Darstellung des Tris(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin wurde bereits durch Umsetzung von Ammoniak mit 1,1-Diphenylethylenoxid versucht, war allerdings nicht vollständig.<sup>[30]</sup> Erfolgsversprechender erscheint eine zweistufige Synthese, bei der zunächst das Bis(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin nach literaturbekannter Synthese dargestellt wird.<sup>[31]</sup> Dazu wird Phenylmagnesiumbromid in THF bei 70 °C mit einem entsprechend substituierten Ammoniumsalz umgesetzt (Schema 4). Im Unterschied zur Literatur wurde als Reinigungsmethode die Sublimation bei 70 °C und  $2.3 \cdot 10^{-3}$  mbar anstelle der Säulenchromatographie gewählt. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein und bestätigen den Erhalt dieser Verbindung.



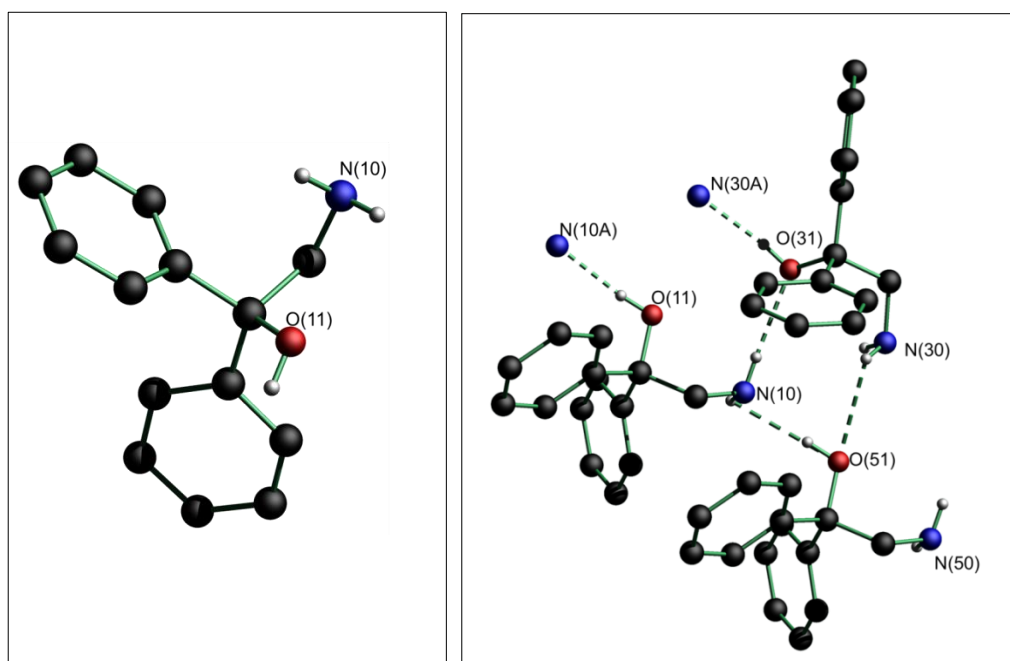
**Schema 4:** Synthese von Bis(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin **3.8**.

Das farblose Produkt wurde mit 1,1-Diphenylethylenoxid in 2 ml Wasser suspendiert und beides im Ultraschallbad über 7 h zur Reaktion gebracht (Schema 4).



**Schema 5:** Versuche zur Synthese von Tris(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin (**3.9**).

Im Laufe der Reaktion lösen sich die Edukte und ergeben nach Entfernen des Wassers ein zähflüssiges, blass gelbes Öl. Nach Abkühlen und einer Wäsche mit Ether wird ein farbloser Feststoff erhalten, welcher aus Dichlormethan nadelförmig kristallisiert. Aus der Molekülstruktur (Abbildung 13) ergibt sich, dass es sich bei diesem Feststoff um 2-Hydroxy-2,2-phenylethylamin  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CPh}_2\text{OH}$  (**3.10**) handelt.



**Abbildung 13:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.10** (links) und Darstellung des Wasserstoffbrückenmusters (rechts). Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode: A:  $x-1, y, z$ . B:  $x+1, y, z$ .

Verbindung **3.10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit sechs Molekülen pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit sind drei Moleküle mit zwei intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Stickstoffatom N(10) und dem Sauerstoffatom O(31) sowie dem Stickstoffatom N(30) und dem Sauerstoffatom O(51) vorhanden.

Weitere vier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Atomen N(10A) und O(11), N(50) und O(11A), O(51) und N(50A) bzw. O(11) und N(10A) involvieren symmetrieeerzeugte Atome und setzen das polymere Netzwerk fort. Eine Graph-Set Analyse<sup>[24]</sup> dieses Musters ergibt  $C_1^2(3)R_3^3(9)$ . Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 aufgeführt.

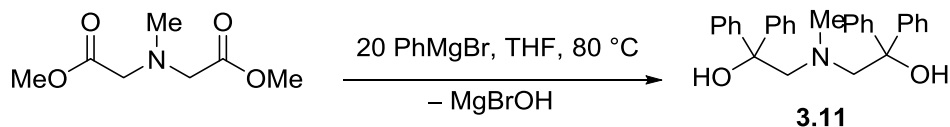
**Tabelle 10:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung **3.10** in Wasserstoffbrückenbindungen.

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(D–H···A)
N(10)–H(10B)···O(31)	0.852(17)	2.296(18)	3.1472(13)	177.4(15)
O(11)–H(11)···N(10A)	0.881(14)	1.909(14)	2.7879(12)	174.6(17)
N(30)–H(30A)···O(51)	0.875(18)	2.221(19)	3.0949(13)	177.1(16)
O(31)–H(31)···N(30A)	0.863(14)	1.908(14)	2.7673(12)	173.8(17)
N(50)–H(50B)···O(11B)	0.877(16)	2.266(17)	3.1423(12)	177.5(14)
O(51)–H(51)···N(50A)	0.865(14)	1.911(14)	2.7708(12)	172.8(17)

Überraschenderweise wird unter diesen Reaktionsbedingungen eine C-N-Bindungsspaltung vom zuvor eindeutig identifizierten Dialkanolamin zum Alkanolamin beobachtet. Es kann sich nicht um eine Verunreinigung des Edukts handeln. Dies ist besonders ungewöhnlich, weil solche Bindungen im Allgemeinen als sehr stabil gelten und nicht leicht zu spalten sind. Das Trialkanolamin wurde auf diesem Reaktionsweg nicht erhalten. In dem dazugehörigen ESI-MS Spektrum werden lediglich Massencuster für das Dialkanolamin detektiert.

### 3.2.2.6 Darstellung von *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin (3.11).

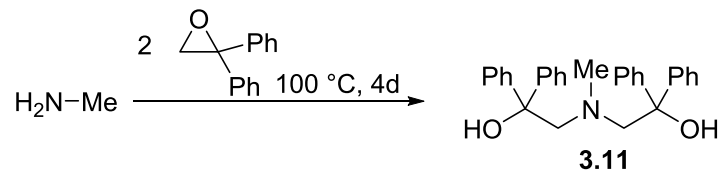
Neben der Darstellung des Trialkanolamins wird auf dem oben beschriebenen Weg das bereits bekannte *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{OH})_2$  dargestellt (Schema 6).<sup>[32]</sup> Das dazu nötige *N*-Methyliminodimethylacetat ist leicht in großen Mengen zugänglich.<sup>[33]</sup> Durch Verwendung eines großen Überschusses an Phenylmagnesiumbromid wird die Einführung von insgesamt vier Phenylgruppen gewährleistet. Das Produkt wird mittels Vakuumdestillation bei 100 °C und  $2.3 \cdot 10^{-3}$  mbar in einer Ausbeute von 30% als farbloses Öl erhalten.



**Schema 6:** Darstellung von *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin (3.11) aus *N*-Methyl-dimethyliminodiacetat.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt ein Singulett bei  $\delta$  2.34, welches den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet wird, ein Multiplett  $\delta$  3.18, welches den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet wird und komplexere Aufspaltungsmuster im aromatischen Bereich bei  $\delta$  7.08-7.27 und 7.40, welche den Phenylprotonen zugeordnet werden. Im dazugehörigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden Singuletts bei  $\delta$  27.7 ( $\text{NCH}_3$ ), 35.68 ( $\text{NCH}_2$ ), 62.2 ( $\text{CPh}_2$ ) sowie weitere im aromatischen Bereich bei  $\delta$  127 ( $\text{C}_o$ ), 129 ( $\text{C}_p$ ), 130 ( $\text{C}_m$ ) und 141 ( $\text{C}_i$ ) detektiert. Im ESI-Massenspektrum wird ein Massencuster bei  $m/z$  424.2 detektiert, welcher  $[\text{M}+\text{H}]^+$  zugeordnet wird. Eine weitere Darstellung geht direkt von Methylamin und Diphenyloxiran im Verhältnis 1:2 aus (Schema 7). Hierbei wird ebenfalls nach Vakuumdestillation ein farbloses Produkt erhalten. Dieses zeigt im ESI-Massenspektrum ebenfalls einen Massencuster bei  $m/z$  424.2. Diese

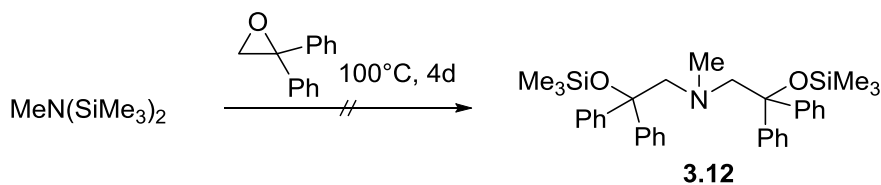
Reaktion dauert jedoch deutlich länger und das benötigte 1,1-Diphenyloxiran ist teuer oder anspruchsvoll über die COREY–CHAYKOWSKI- Reaktion<sup>[34]</sup> darzustellen.



**Schema 7:** Darstellung von *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2,2-phenylethyl)amin (**3.11**) aus Methylamin und Diphenyloxiran.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> von beiden Reaktionsprodukten sind identisch. Auf dem ersten Weg wird das Produkt aber lediglich in einer Ausbeute von etwa 30% erhalten, während auf dem zweiten Weg 50% erhalten werden.

Ein dritter Weg ist die Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Diphenyloxiran, welche direkt zu dem silylierten Liganden *N*-Methyl-bis(2-trimethylsilyloxy-2,2-phenylethyl)amin, MeN(CH<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3.12**) führen sollte (Schema 8).



**Schema 8:** Darstellung von *N*-Methyl-bis(2-trimethylsilyloxy-2,2-phenylethyl)amin **3.12**.

Das zugehörige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt aber eine Vielzahl von Signalen im Bereich 2.10-4.98 ppm. Im <sup>29</sup>Si{H}-NMR-Spektrum sind Signale bei -21.6, 12.4, 18.4, 20.8 und 226.1 ppm vorhanden. Dieser Ligand eröffnet viele Möglichkeiten neue Metallbicyclooctane (Kapitel 4-7) darzustellen. Die Synthesemethoden müssen jedoch hinsichtlich Ausbeute und auch Reaktionszeit optimiert werden.

#### 3.2.3. Synthesen und Strukturen von Trialkanolaminen

Die Verbindungsklasse der Triethanolamine (TEA) ist bereits länger bekannt. In den meisten Fällen handelt es sich um honigartige, blass gelbe Öle. Es sind jedoch viele Strukturen des einfachen Triethanolamins mit Alkali- und Erdkalimetallsalzen bekannt.<sup>[35]</sup> Die Komplexe wurden aus verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Aceton oder Diethylether kristallin erhalten.<sup>[37]</sup> In diesen Komplexen werden die

Kationen durch drei Sauerstoffatome eines Triethanolamins koordiniert, während das Anion, z.B. ein Chloridion, in keiner Wasserstoffbrückenbindungen involviert ist.

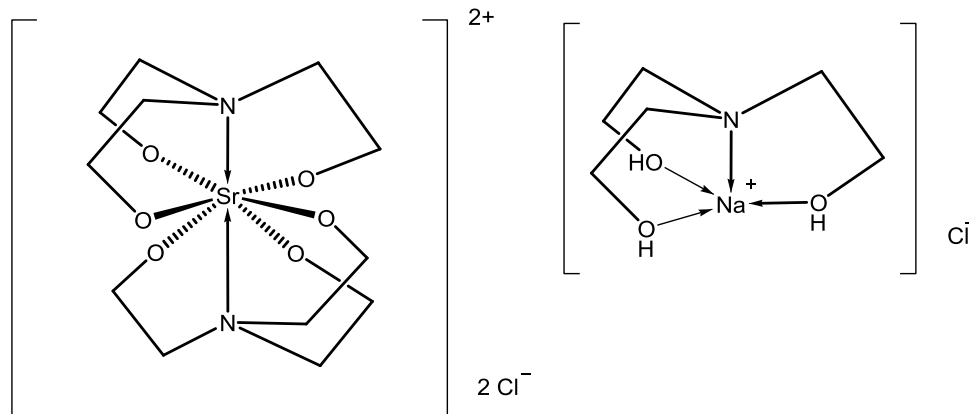
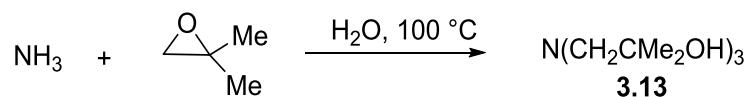


Abbildung 14: Triethanolamin-Metallkomplexe ohne Koordination des Gegenions.

### 3.2.3.1 Molekülstruktur von Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin·Diethylether (3.13)

In dieser Arbeit wurde ein weiteres Derivat des Triethanolamins  $N(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$  kristallin erhalten. Ausgehend von Ammoniak und *iso*-Butylenoxid wird durch Reaktion am Rückfluss Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.13**) nach literaturbekannter Vorschrift dargestellt.<sup>[15, 36]</sup>

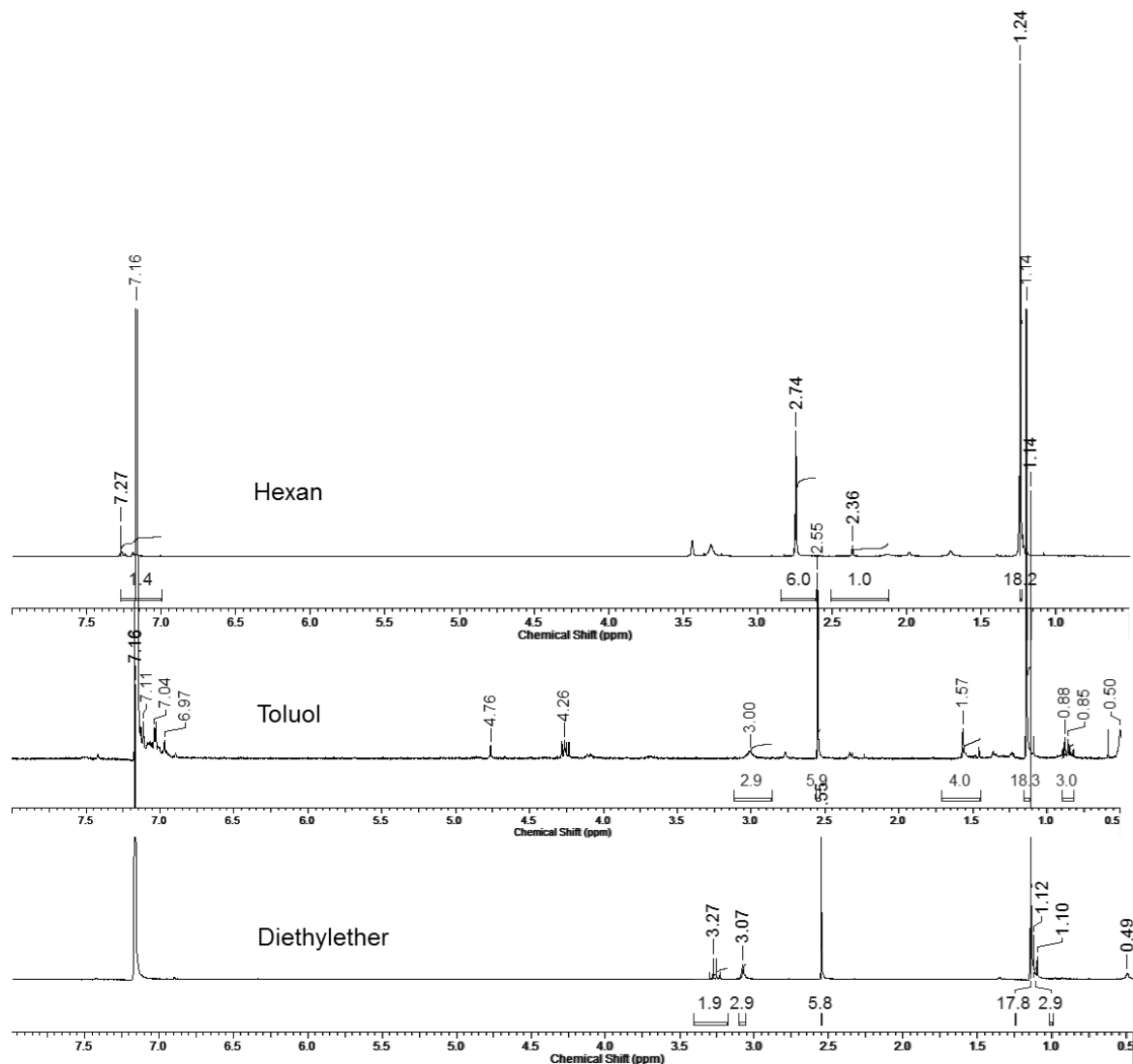


Schema 9: Darstellung von Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.13**).

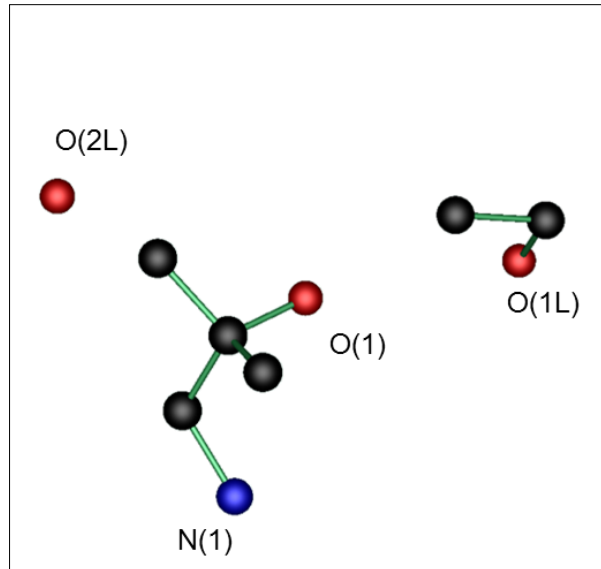
Die Verbindung **3.13** wurde von ZÖLLER in kristalliner Form aus Toluol erhalten.<sup>[15]</sup> Die Struktur war nicht vollständig lösbar. Weitere Kristalle wurden in der vorliegenden Arbeit aus Hexan und Ether erhalten. Hierbei kristallisiert stets das verwendete Lösungsmittel in den Hohlräumen des Wasserstoffbrückennetzwerks aus. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 15 gezeigt. Die Kristallstrukturen, die sowohl aus Toluol<sup>[15]</sup> als auch aus Hexan erhalten werden, weisen ungeordnete Moleküle an Toluol und Hexan auf und sind ansonsten gleich. Dadurch gelang die Strukturlösung nicht vollständig. Das Verhältnis von Ligand, Toluol und Wasser in den stark hygroskopischen Kristallen aus Toluol ist laut Elementaranalyse 3:1:4. In den Kristallen, welche aus Hexan erhalten werden, wird das Verhältnis zwischen Ligand und Hexan über ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als 2:1 bestimmt. Die erhaltene

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

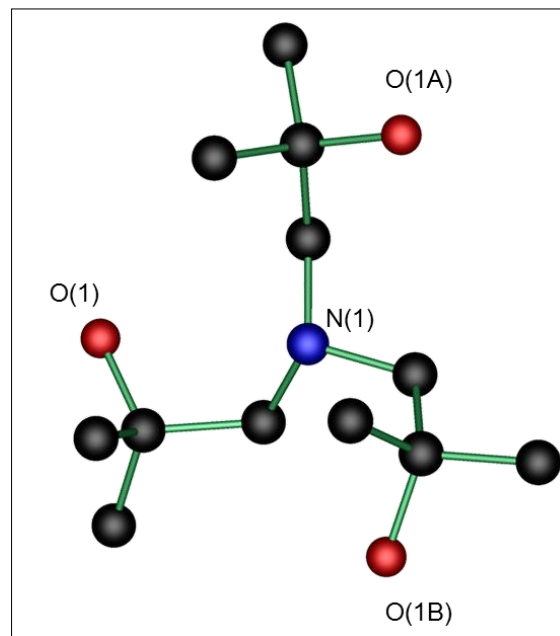
Elementaranalyse weist auf ein Ligand-Hexan-Verhältnis von 3:1 hin. Die Kristalle, welche aus Diethylether erhalten werden, beinhalten ebenfalls Lösungsmittelmoleküle in den Hohlräumen. Diese sind geordnet. Das Verhältnis des Triethanolamins zum Diethylether wird über das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenfalls als 2:1 bestimmt. Die Elementaranalyse bestätigt dieses Verhältnis. Die asymmetrische Zelle der Molekülstruktur von Verbindung **3.13** aus Diethylether ist in Abbildung 16 gezeigt. Das vollständige Triethanolamin ist in Abbildung 17 dargestellt. Das Koordinationsmuster über die Wasserstoffbrücken ist in Abbildung 18 gezeigt.



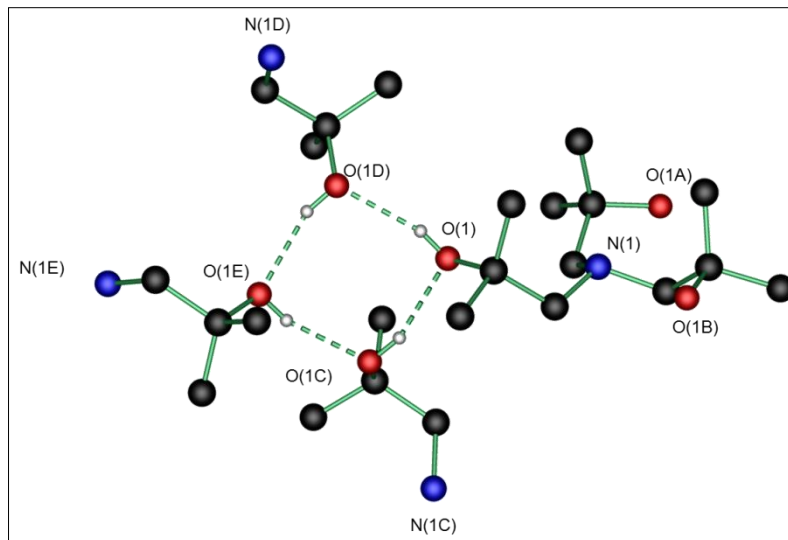
**Abbildung 15:** Darstellung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3.13** in Hexan (Oben), in Toluol (Mitte) und in Ether (Unten).



**Abbildung 16:** Asymmetrische Einheit und Atomnummerierung von Verbindung **3.13**. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlordnungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 17:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Triethanolamins **3.13**. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlordnungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecodes: A:  $-z+3/2, -x+1, y+1/2$ , B:  $-y+1, z-1/2, -x+3/2$ , C:  $-x+3/2, -y+1/2, z$ , D:  $-y+1, -x+1, -z+2$ , E:  $y+1/2, x-1/2, -z+2$ .

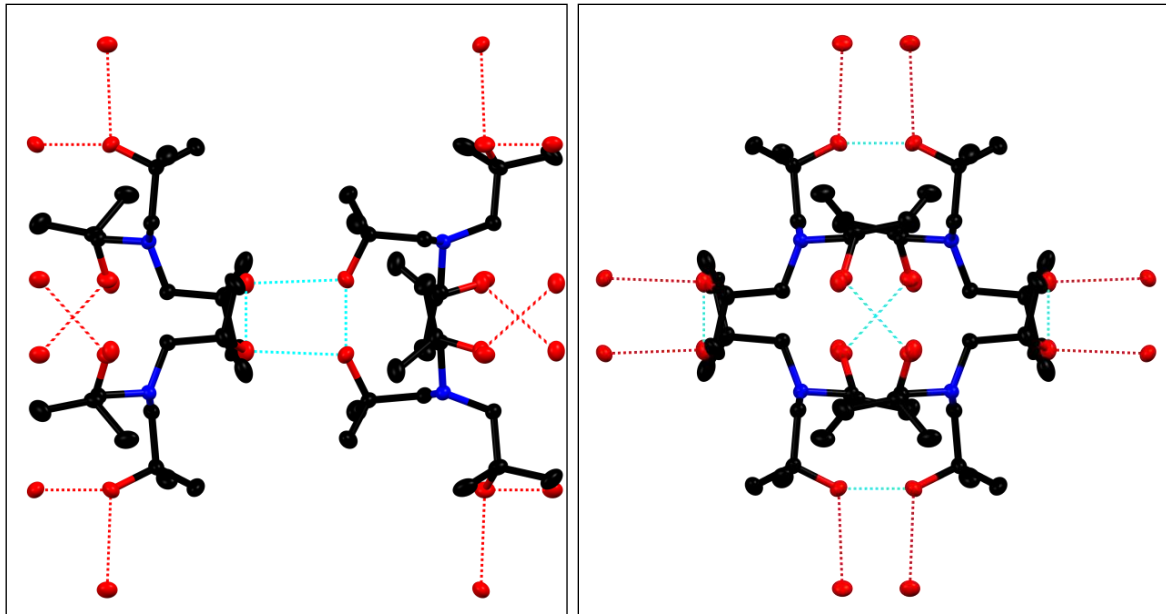


**Abbildung 18:** Wasserstoffbrückennetzwerk in Verbindung **3.13**. Alle Wasserstoffatome außer in Wasserstoffbrücken zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecodes: A:  $-z+3/2, -x+1, y+1/2$ , B:  $-y+1, z-1/2, -x+3/2$ , C:  $-x+3/2, -y+1/2, z$ , D:  $-y+1, -x+1, -z+2$ , E:  $y+1/2, x-1/2, -z+2$ .

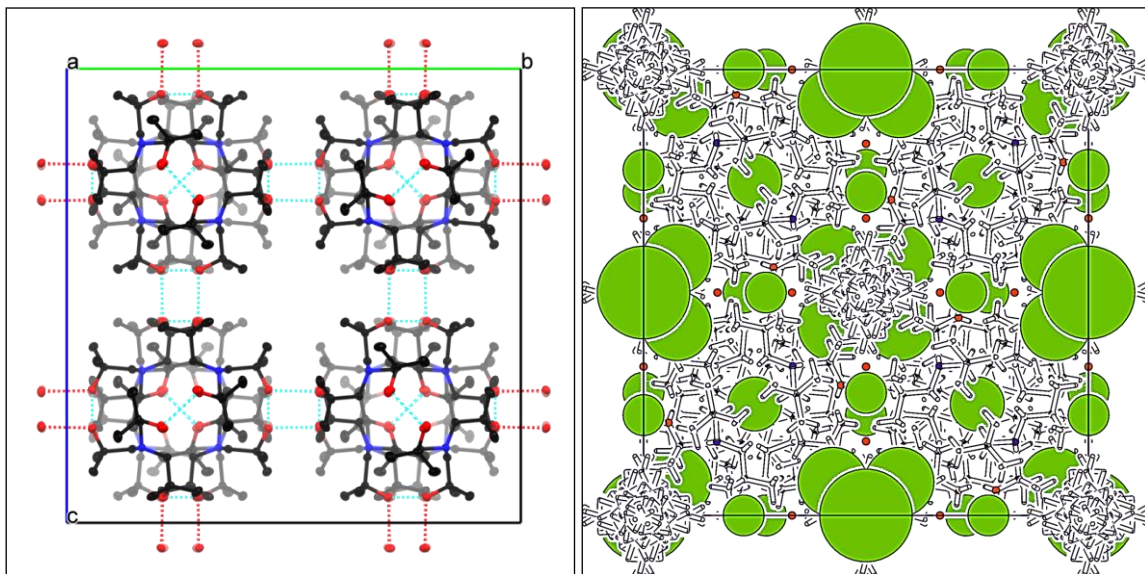
Die Graph-Set Analyse<sup>[24]</sup> des Netzwerks aus vier Molekülen wird mit  $R_4^4(8)$  angegeben. Hierbei werden die Netzwerke  $R_3^3(24)$  und  $R_4^4(32)$  verbunden (Abbildung **19**).

Verbindung **3.13** kristallisiert kubisch in der Raumgruppe F432 mit 32 Molekülen pro Elementarzelle. Die Elementarzelle selbst besteht aus acht der kantenverknüpften Käfige (Abbildung 20, links). Der Hohlraum zwischen diesen ist mit Ethermolekülen gefüllt. Für jedes Amin enthält die Molekülstruktur 1/16 Diethylether und 1/16 Wasser (Abbildung 20, rechts). Durch vier Wasserstoffbrücken entsteht ein Ring. Da die Protonen in den Wasserstoffbrücken nur halb besetzt sind, kann der Ring gegen den Uhrzeigersinn (Abbildung 18) oder auch im Uhrzeigersinn verlaufen. Über diesen Ring wird ein dreidimensionales Netzwerk gebildet.

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen



**Abbildung 19:** Netzwerk  $R_4^4$  (8) aus vier Molekülen (links) und Netzwerke aus drei bzw. vier Molekülen  $R_3^3$  (24) und  $R_4^4$  (32) (rechts) von Verbindung **3.13**·1/16 ( $C_4H_{10}O$ )·1/16 ( $H_2O$ ). Lösungsmittel und Protonen sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 20:** Elementarzelle von **3.13**·1/16 ( $C_4H_{10}O$ )·1/16 ( $H_2O$ ) mit Blickrichtung entlang der a-Achse (links). Lösungsmittel und Protonen sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Hohlräume (rechts)

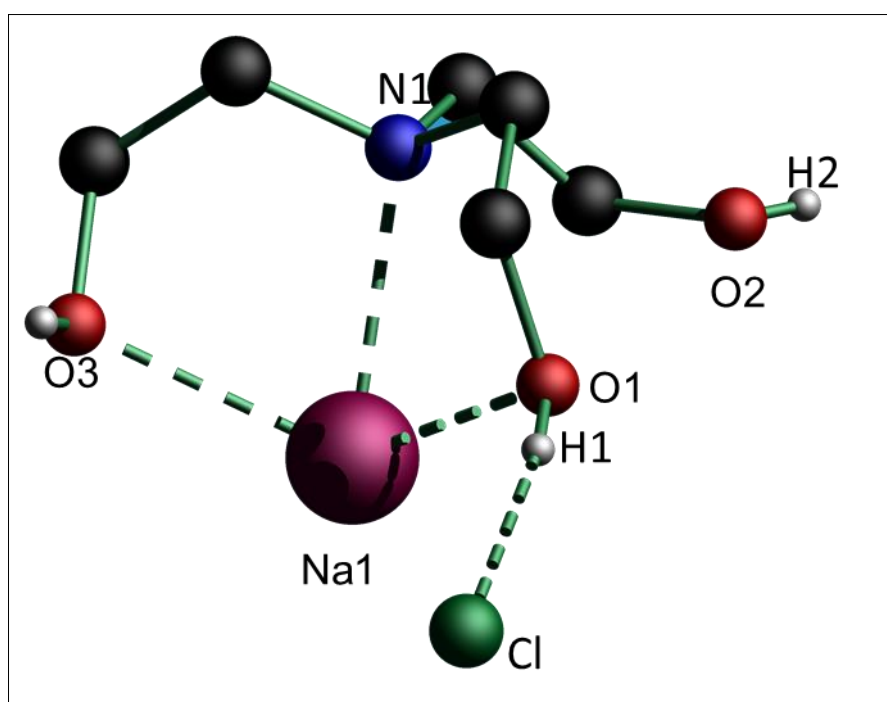
Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen in **3.13** sind in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung **3.13** in Wasserstoffbrückenbindungen.

D–H...A	d (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	∠(D–H...A)
O(1)–H(1)···O(1C)	0.81(3)	2.00(4)	2.779(5)	160(8)
O(1)–H(1)···O(1D)	0.862(18)	2.057(19)	2.9119(13)	163(6)

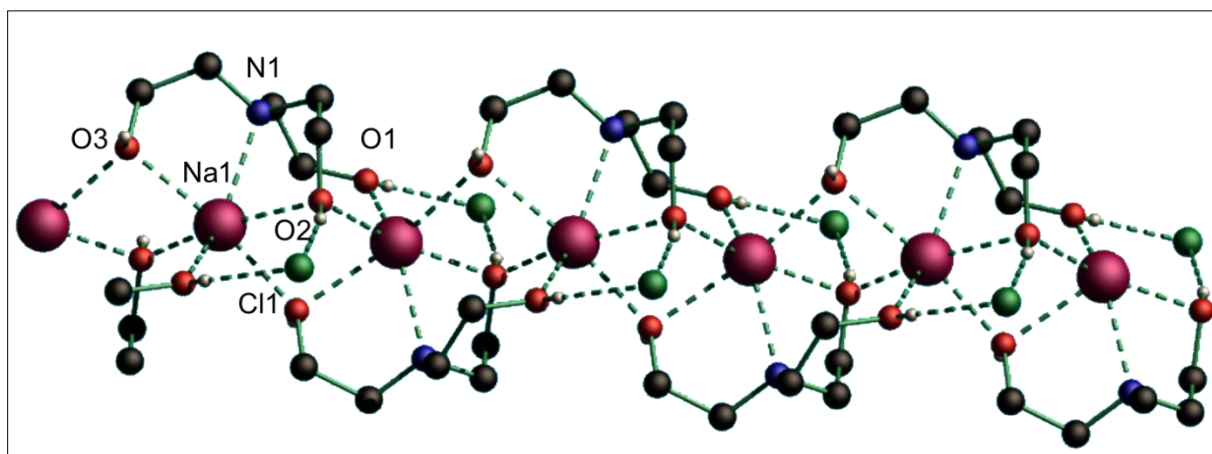
### 3.2.3.2 Molekülstruktur von Triethanolamin-Natriumchlorid in THF (3.14)

Bei der Kristallisation von Natriumchlorid mit Triethanolamin aus THF wurde ein bisher nicht bekanntes Koordinationsmuster erhalten. VERKADE erhielt aus einem vergleichbaren Versuch in Wasser ein Natriumkation, welches von drei Sauerstoffatomen eines Triethanolamins koordiniert wurde.<sup>[37]</sup> Das Natriumkation in **3.14** wird von zwei Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom eines Triethanolamins koordiniert. Ein zweites Triethanolamin koordiniert das Natriumkation über einen weiteren Sauerstoffdonor. Die Struktur von Verbindung **3.14** zeigt, dass durch Veränderung des Lösungsmittels Veränderungen des Koordinationsmusters herbeigeführt werden können, obwohl das Lösungsmittel selbst nicht kokristallisiert ist. Die Molekülstruktur der Wiederholungseinheit des Koordinationspolymers ist in Abbildung 21 gezeigt. Das Koordinationspolymer selbst ist in Abbildung 22 dargestellt.



**Abbildung 21:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.14** aus THF. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **3.14** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das Chloridanion ist ebenfalls an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, wodurch ein syndiotaktisches, eindimensionales Koordinationspolymer gebildet wird. Eine Graph-Set Analyse des Wasserstoffbrückenmuster ergibt  $C_2^1(5)$ .



**Abbildung 22:** Wasserstoffbrückenbindungen und Atomnummerierung in Verbindung **3.14**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecodes: A:  $-x+1, y-1/2, -z+1$ . B:  $-x+1, y+1/2, -z+1$ .

Relevante Winkel und Abstände von Verbindung **3.14** sind in Tabelle 12 gezeigt.

**Tabelle 12:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von Verbindung **3.14**.

Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /°			
Na(1)–O(2A)	2.355(3)	Na(1)–O(1A)	2.389(2)
Na(1)–O(1)	2.438(2)	Na(1)–O(3B)	2.463(2)
Na(1)–O(3)	2.495(2)	Na(1)–N(1)	2.533(2)
O(2A)–Na(1A)–O(1A)	100.48(9)	O(2A)–Na(1)–O(3B)	95.27(8)
O(1A)–Na(1)–O(3)	90.71(8)	O(1)–Na(1)–N(1)	71.76(8)
O(1)–Na(1)–O(3)	116.20(7)	O(3)–Na(1)–N(1)	71.76(8)
O(1)–Na(1)–C(11)	26.55(6)	O(3)–Na(1)–C(11)	91.99(8)
O(2A)–Na(1)–O(1)	88.25(9)	N(1)–Na(1)–C(11)	50.65(7)
		O(1A)–Na(1)–O(1)	165.04(8)

Eine vergleichbare, literaturbekannte Verbindung mit Natriumperchlorat, bei der ebenfalls das Anion in die Koordination mit eingebunden ist,<sup>[37]</sup> hat etwas längere Bindungen und kleinere Winkel. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in Verbindung **3.14** zwischen dem Kation und dem Anion keine Interaktion stattfindet.

Die relevanten Winkel und Abstände der Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 13 gezeigt.

**Tabelle 13:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken von Verbindung 3.14.

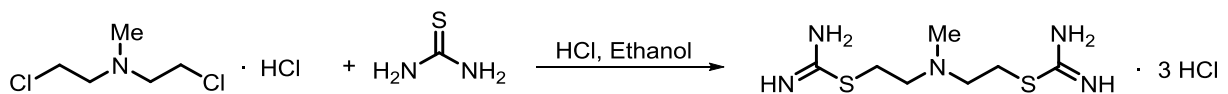
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(D–H···A)
O(1)–H(1)···Cl(1)	0.86(3)	2.21(3)	3.061(2)	169(3)
O(2)–H(2)···Cl(1A)	0.72(3)	2.44(3)	3.141(3)	165(4)
O(3)–H(3)···Cl(1B)	0.83(2)	2.33(2)	3.124(2)	161(2)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zeigt für alle Protonen breite Signale bei 2.57, 3.42 und 4.38 ppm mit einer Halbwertsbreite von 8 Hz. Die erhaltene Elementaranalyse weist auf 2·TEA·NaCl hin. Beim Versuch weitere Triethanolaminkomplexe mit Alkalimetallsalzen zu erhalten, wird stattdessen ein Triethanolamin-triethanolaminoxid-Komplex erhalten, welcher häufig als Nebenprodukt auftritt.<sup>[38,39]</sup>

### 3.2.4. Funktionalisierungen von Aminen

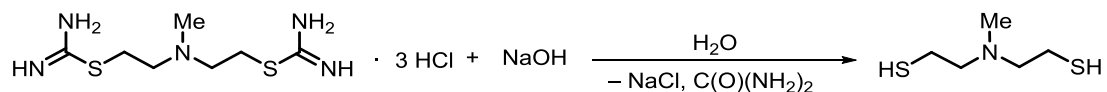
#### 3.2.4.1 Versuche zur Synthese von 2-Mercaptoethylaminen

Eine Methode zur Darstellung von 2-Mercaptoethylaminen wurde bereits von HARLEY-MASON 1946 vorgestellt. Hierbei wird zuerst *N*-Methyl-2,2'-isothioureido-diethylamin Trihydrochlorid aus *N*-Methyl-2,2'-dichlorodiethylamin·Hydrochlorid und Thioharnstoff dargestellt (Schema 10).<sup>[40]</sup>



**Schema 10 :** Darstellung von *N*-Methyl-2,2'-isothioureido-diethylamin·Trihydrochlorid.<sup>[40]</sup>

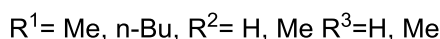
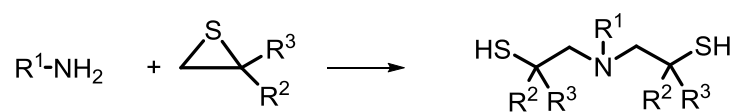
Aus dem Hydrochlorid wird durch basische Aufarbeitung mit NaOH das *N*-Methyl - 2,2'-Dimercaptodiethylamin erhalten (Schema 11).



**Schema 11 :** Darstellung von *N*-Methyl -2,2'-dimercaptodiethylamin.

Diese Methode ist sehr aufwendig, da zunächst *N*-Methyl-bis(chloroethyl)amin·Hydrochlorid, [MeHN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·Cl, dargestellt werden muss, welches aufgrund seiner Toxizität bedenklich ist. In Analogie zu den Diethanolaminen werden Thiirane

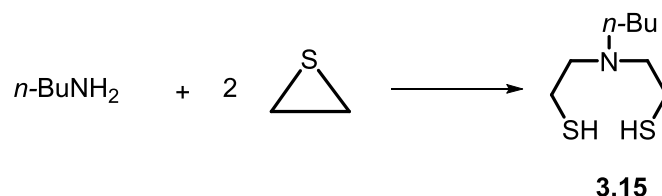
als Ausgangsverbindung verwendet (Schema 12). Zum einen wird Isobutylensulfid aus Isobutyleneoxid und Kaliumthiocyanat <sup>[41]</sup> dargestellt oder Ethylensulfid aus dem Handel erworben.



**Schema 12:** Versuche zur Synthese von Dithioethylaminen.

Das Isobutylensulfid wird mit Methylamin in Wasser zum Rückfluss erhitzt. Es resultiert ein Produktgemisch, welches mittels Destillation nicht aufgetrennt werden konnte. Die zweite Variante ist die Umsetzung von Ethylensulfid mit Methylamin in wenig Ethanol. Die Reaktion führt schlagartig zu einer schwerlöslichen Verbindung. Bei diesem handelt es sich um ein Polysulfid. Die Umsetzung in Toluol führt über 3 h ebenfalls zu einem Produktgemisch.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten Ethylensulfid mit *n*-Butylamin (Schema 13) führt, nachgewiesen mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, zum Produkt *N-n*-BuN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH)<sub>2</sub> **3.15**.



**Schema 13:** Synthese von Verbindung **3.15**.

Unter ESI-MS-Bedingungen wird ein Massencluster bei *m/z* 192.0 detektiert, welcher dem Disulfid zugeordnet wird. Des Weiteren ist ein Massenpeak bei *m/z* 160.1 sichtbar, welcher dem Zyklisierungsprodukt unter Abspaltung eines Schwefelatoms zugeordnet wird.

Die Umsetzung von drei Äquivalenten Ethylensulfid mit *n*-Butylamin führt unter ESI-MS Bedingungen zu Ammoniumsalzen wie *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH)<sub>3</sub><sup>+</sup>. Diesem Produkt wird im positiven Modus ein Massencluster bei *m/z* 265.1 zugeordnet. Die Ausbeute beträgt 37%. In Tabelle 14 sind die durchgeführten Versuche aufgeführt.

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

**Tabelle 14:** Edukt- und Zeitvariationen zur Darstellung der Dimercaptoaminen.

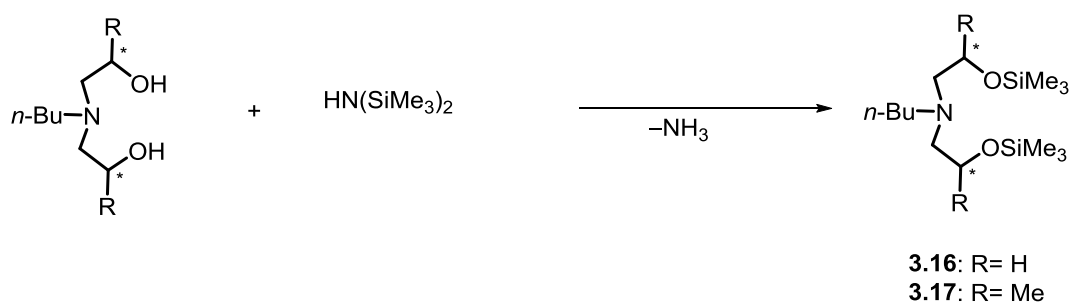
Amin	Äquivalente Amin	Äquivalente Ethylensulfid	Reaktionszeit in h	Ausbeute
<i>n</i> -Butylamin	1	2	2	37%
<i>n</i> -Butylamin	1	4	1	Polysulfid
<i>t</i> -Butylamin	1	2	2	Produktgemisch
<i>t</i> -Butylamin	1	4	2	Produktgemisch
Anillin	1	2	20	Kein Umsatz
Anillin	1	4	20	Kein Umsatz

Die Darstellung der 2-Mercaptoethylamine ausgehend von Oxiranen bedarf weiterer Optimierung.

#### 3.2.4.2 Darstellung von silylierten Diethanolaminen

Silylether stellen in der organischen Chemie eine weit verbreitete Schutzgruppe<sup>[42]</sup> dar. Neben dieser Funktion bilden sie auch eine Abgangsgruppe für Substitutionsreaktionen am Alkohol. Besonders elegant ist die Abspaltung von Trimethylsilylhalogeniden unter Knüpfung einer neuen Sauerstoff-Element-Bindung. Diese Art der Silylierung wurde bereits 1986 von FRID als Nebenreaktion bei der Darstellung von Germaniumverbindungen beschrieben.<sup>[43]</sup> Funktionalisierte, silylierte Aminoalkohole sind jedoch noch unbekannt.

Die Silylierung von *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.2**) wurde in Rahmen eines Praktikums im Arbeitskreis JURKSCHAT von HERBER beschrieben.<sup>[44]</sup> Die weiteren *n*-Butyl-substituierten Verbindungen *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3.16**) und *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeOSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3.17**) wurden ebenfalls durch Reaktion mit Hexamethyldisilazan in dieser Arbeit dargestellt (Schema 14).



**Schema 14:** Synthese von silylierten Diethanolaminen.

Die Verbindungen **3.16** und **3.17** wurden in mäßigen Ausbeuten von 26% bzw. 29% als farblose destillierbare Öle erhalten. Die Verbindungen wurden mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Methylprotonen sind im Vergleich mit dem Diethanolamin **3.1** kaum verschoben, während die  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ -Methylenprotonen der *n*-Butylgruppe leicht zum hohem Feld verschoben sind. Die  $\text{NCH}_2$ - und  $\text{OCH}_2$ -Protonen sind gegen Tieffeld verschoben. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterscheidet sich kaum von der analogen Diethanolaminverbindung.<sup>[45]</sup> Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Signal bei  $\delta$ 7.6. Mit fortschreitender Reaktionszeit bildet sich ein Zersetzungsprodukt, welches ein Signal im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$ 18.3 zeigt, welches aufgrund der Verschiebung auf eine silazepanartige Verbindung<sup>[46]</sup> hindeutet. Ein mögliches Produkt ist in Abbildung 23 gezeigt.

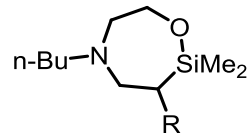
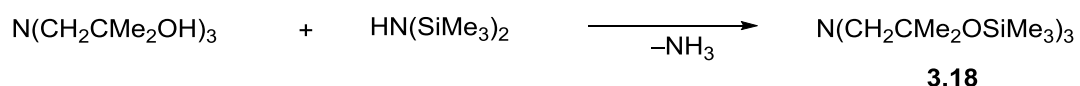


Abbildung 23: Mögliche silazepanartige Verbindung.

Ebenso sind weitere Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in der Nähe der Produktsignale vorhanden. Auch diese Verbindungen werden im Folgenden mit Metallsalzen zu bicyclooctan-artigen Verbindungen umgesetzt (Kapitel 6).

### 3.2.4.3 Darstellung von Tris(2-trimethylsilyloxy-2-methylpropyl)amin (**3.18**)

Analog zu den Dialkanolaminen (s.o.) wurde auch ein Trialkanolamin mit Hexamethyldisilazan umgesetzt. Tris-(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin wird mit sieben Äquivalenten Hexamethyldisilazan zu Tris(2-trimethylsilyloxy-2-methylpropyl)amin  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$  (**3.18**), umgesetzt (Schema 15).



Schema 15: Synthese von Tris(2-trimethylsilyloxy-2-methylpropyl)amin **3.18**.

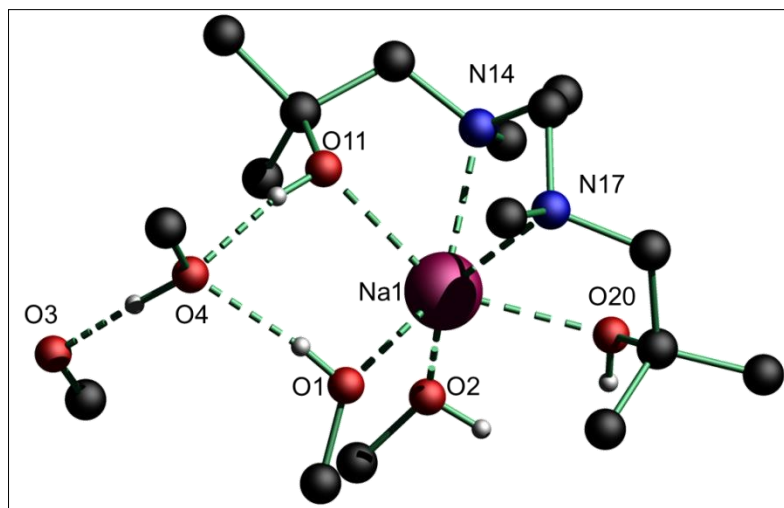
Das Produkt **3.18** wird als farbloses Öl erhalten, welches in sehr feinen Nadeln kristallisiert und bei 38 °C schmilzt. Die Verbindung wurde über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

Spektrum eindeutig identifiziert. Im Vergleich zum Startmaterial sind die Signale der Methylprotonen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum um etwa  $\Delta\delta 0.1$  ( $\delta$  1.14 zu 1.23 bzw. 2.55 zu 2.63) verschoben. Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta$  10.1 sichtbar. Im ESI-Massenspektrum wird ein Massencluster bei  $m/z$  450.3 detektiert, welcher  $[\text{M}+\text{H}]^+$  zugeordnet wird.

### 3.2.5 Synthesen und Strukturen von Dialkanoldiaminen

#### 3.2.5.1 Molekülstruktur von *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]ethylendiamin · NaOMe · 2 MeOH (3.19)

Aus der Reaktion von *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]ethylendiamin  $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}]_2$  mit Natriummethanolat wird der Komplex **3.19**,  $(\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}) \cdot \text{NaOMe} \cdot 2 \text{ MeOH}$  isoliert. Verbindung **3.19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 24 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel in den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 16 abgebildet.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.19**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

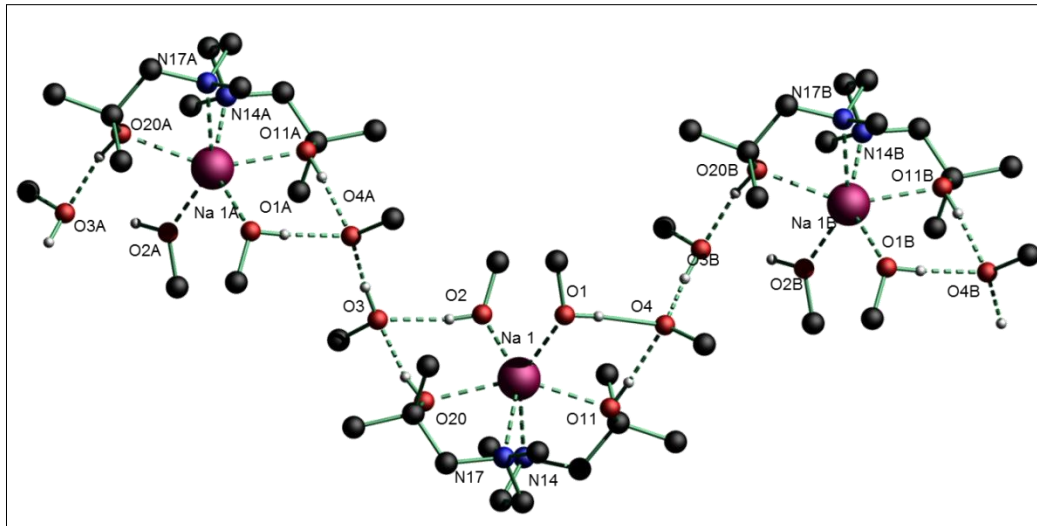
Das Natriumkation in Verbindung **3.19** ist hexakoordiniert, wobei ein einzelnes Dialkanolamin vier der sechs koordinativen Bindungsstellen besetzt, die anderen Liganden sind zwei Moleküle Methanol. Die Koordination erfolgt über insgesamt vier

Sauerstoffatome und zwei Stickstoffatome. Als Gegenion liegt ein Methanolation vor. Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen N(14) bzw. N(17) und dem Natriumkation Na(1) liegen bei 2.509 (3) und 2.515 (3) Å. Die Summe der VAN DER WAALS Radien von Stickstoff und Natrium liegt bei 2.76 Å.<sup>[47]</sup> Es handelt sich hierbei um koordinative Bindungen. Die Na(1)–O-Bindungsabstände sind mit 2.367(3) Å bis 2.438(2) Å geringer als die Summe der VAN DER WAALS Radien (2.66 Å). Die *trans*-Winkel reichen von 148.11(8)° bis 149.05(9)°, sodass die Struktur als stark verzerrt oktaedrisch bezeichnet wird. Aufgrund der Abwesenheit von Schweratomen kann die absolute Konfiguration der Stickstoffatome nicht bestimmt werden.

**Tabelle 15:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken von Verbindung **3.19**.

<b>Bindungslänge /Å und Bindungswinkel /° von 3.19</b>			
Na(1)–O(2)	2.367(3)	Na(1)–O(11)	2.404(2)
Na(1)–O(1)	2.417(3)	Na(1)–O(20)	2.438(2)
Na(1)–N(14)	2.509 (3)	Na(1)–N(17)	2.515(3)
O(1)–Na(1)–N(14)	149.05(9)	O(2)–Na(1)–N(17)	148.11(8)
O(11)–Na(1)–O(20)	148.72(8)		

Intermolekular bildet sich über ein Molekül Methanol ein syndiotaktisches, eindimensionales Polymer. Eine Graph-Set Analyse des Polymers ergibt  $C_6^6(22) R_3^2(16)$ . Die Struktur ist in Abbildung 25 gezeigt. Die Bindungswinkel der Wasserstoffbrückenbindungen bewegen sich um 170°. Die Donor- und Akzeptorbindungen unterscheiden sich um 1 Å und sind alle sehr ähnlich (Tabelle 16). Die Bindungslänge von 2.6 Å deutet auf eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung hin. Unerwarteterweise wird der Ligand selbst vom Methanolat nicht deprotoniert. Methanol hat einen  $pK_s$ -Wert von etwa 15.5<sup>[48]</sup> und damit weniger basisch als das Diethanolamin. Ähnliche Diethanolamin-Natriumkomplexe beinhalten geringere Donor-Akzeptor-Bindungslängen von 2.345(3)–2.427(3) Å.<sup>[49]</sup>



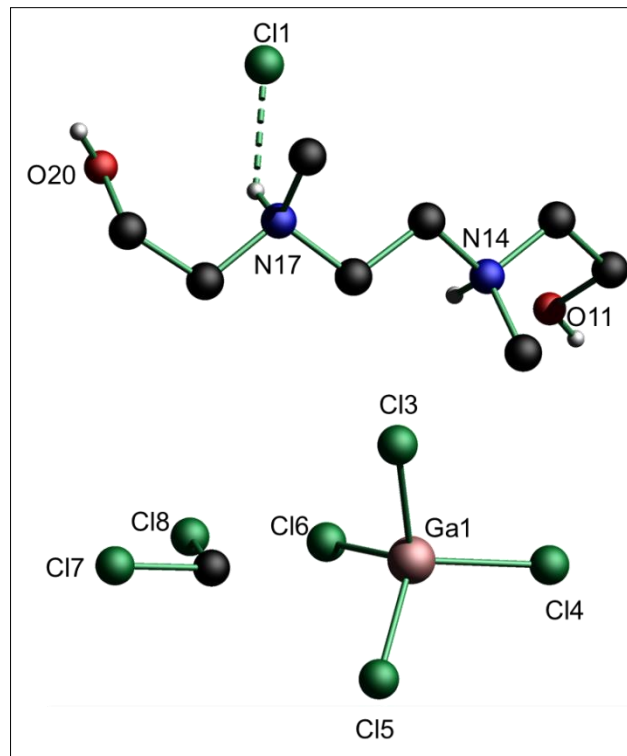
**Abbildung 25:** Wasserstoffbrückenbindungen und Atomnummerierung in **3.19**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

**Tabelle 16:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken von Verbindung **3.19**.

D–H $\cdots$ A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D–H}\cdots\text{A})$
O(11)–H(11) $\cdots$ O(4A)	0.85(4)	1.79(4)	2.632(3)	175(4)
O(20)–H(20) $\cdots$ O(3)	0.861(18)	1.781(19)	2.632(3)	169(3)
O(1)–H(1) $\cdots$ O(4A)	0.87(4)	1.78(4)	2.648(3)	172(4)
O(2)–H(2) $\cdots$ O(3)	0.84(3)	1.82(3)	2.653(3)	170(3)

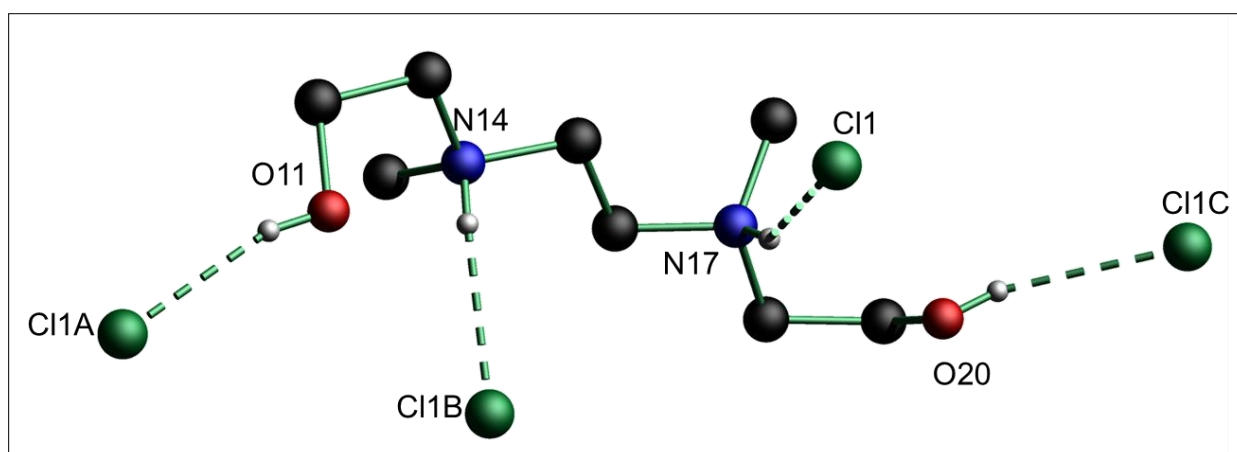
### 3.2.5.2 Darstellung von *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-ethyl)]-ethylendiamin - hydrochlorid-tetrachloridogallat·Dichlormethan (**3.20**)

Die Umsetzung von *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-ethyl)]-ethylendiamin mit Galliumtrichlorid in Dichlormethan führte zum Kokristallisat von *N,N'*-Dimethyldiethylen-bis(2-hydroxyethyl)diamin-hydrochlorid-tetrachloridogallat·Dichlormethan,  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{GaCl}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3.20**). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 gezeigt. Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk ist in Abbildung 27 abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 17 aufgeführt.



**Abbildung 26:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.20**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode: A:  $x, y, z-1$ . B:  $-x+1, -y+1, z+1/2$ . C:  $-x+1, -y+1, z-1/2$ .

Verbindung **3.20** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Beide Stickstoffatome N(14) und N(17) sind protoniert. Als Gegenionen liegen sowohl ein Chloridanion als auch ein Tetrachloridogallatanion vor. Sowohl das Dichlormethanmolekül als auch das Tetrachloridogallatanion sind an keiner Koordination beteiligt. Das Chloridanion hingegen ist stark in das Wasserstoffbrückennetzwerk eingebunden. Es liegen keine intramolekularen Wasserstoffbrücken vor, was auf die hohe Anzahl an Chloridionen zurückzuführen ist. Die Donor-Proton-Bindungen sind, ähnlich wie in Verbindung **3.19**, überall gleich. Die Abstände zwischen Protonen und dem Chlorid-Akzeptoratom sind ähnlich, wodurch das Chloratom nahezu ideal tetraedrisch koordiniert ist. Die Winkel in den Wasserstoffbrückenbindungen liegen alle bei etwa  $150 - 160^\circ$ . Die Bindungslänge von etwa  $3.1 \text{ \AA}$  deutet auf eher schwache Wasserstoffbrückenbindungen hin.



**Abbildung 27:** Wasserstoffbrücken und Atomnummerierung in Verbindung **3.20**. Alle Wasserstoffatome, die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Chloridanion ist tetraedisch von den Donoratomen umgeben. Eine Graph-Set Analyse des gebildeten Wasserstoffbrückenmusters wird als  $C_3^2$  bezeichnet.

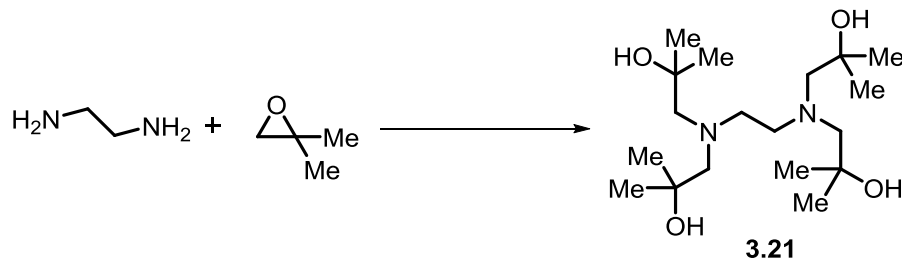
**Tabelle 17:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken in Verbindung **3.20**.

D–H···A	d (D–H)	d (H···A)	d (D···A)	∠(D–H···A)
O(11)–H(11A)···Cl(1A)	0.81(2)	2.32(3)	3.109(3)	164(4)
O(20)–H(20A)···Cl(1B)	0.82(2)	2.42(3)	3.129(3)	146(4)
N(14)–H(14)···Cl(1C)	0.86(3)	2.34(3)	3.161(3)	158(3)
N(17)–H(17)···Cl(1)	0.87(3)	2.39(3)	3.154(3)	147(3)

### 3.2.5.3 Darstellung und Kristallstruktur von *N,N'*-Tetra(2-hydroxy-2-methylpropyl)ethyldiamin (**3.21**)

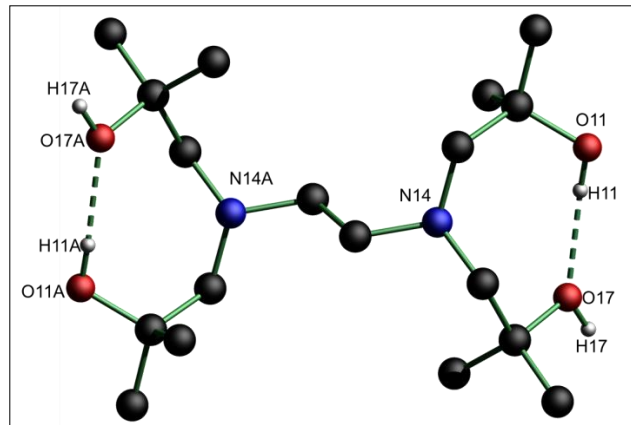
Ausgehend von den einfach zugänglichen Ethyldiamin und Isobutylenoxid wird *N,N'*-Tetra(2-hydroxy-2-methylpropyl)ethyldiamin,  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OH})_2)_2$  (**3.21**) dargestellt.<sup>[50]</sup> Eine Darstellung von weiteren Derivaten ist durch Reduktion von EDTA mit einem Überschuss eines Grignard-Reagenzes analog zur Darstellung von Verbindung **3.11** möglich. Die Umsetzung erfolgt bei 90 °C über einen Zeitraum von 72 h in einem J-YOUNG<sup>®</sup>-Gefäß ohne weiteres Lösungsmittel. Verbindung **3.21** wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (Schema 16).

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

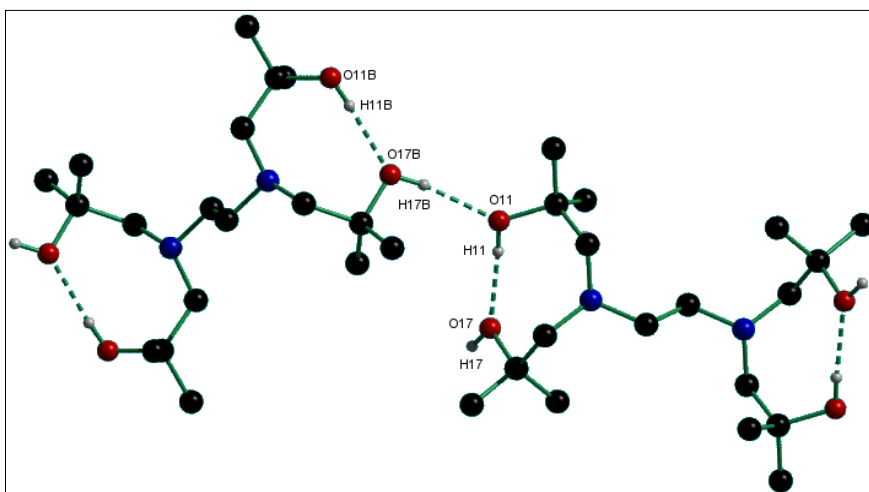


**Schema 16:** Darstellung von Verbindung **3.21**.

Verbindung **3.21** ist ein sechszähliger Ligand, welcher über vier Alkohol- und zwei Aminfunktionen verfügt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 28 gezeigt. Eine Darstellung der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken ist in Abbildung 29 gezeigt.



**Abbildung 28:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **3.21**. Alle Wasserstoffatome, welche nicht in Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode: A:  $x+1, y+1, z$ .



**Abbildung 29:** Wasserstoffbrückenbindung und Atomnummerierung von Verbindung **3.21**. Alle Wasserstoffatome die nicht in Wasserstoffbrücken eingebunden sind, wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode B:  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

Verbindung **3.21** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. In der Molekülstruktur ist eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen  $O(11)-H(11)\cdots O(17)$  mit einem  $O(11)-H(11)\cdots O(17)$ -Abstand von  $2.7902(14)$  Å vorhanden. Der  $O(11)-H(11)-O(17)$ -Winkel beträgt  $167.7(15)^\circ$ . Die intermolekulare  $O(17A)-H(17A)\cdots O(11)$ -Wasserstoffbrücke weist einen Proton-Akzeptor-Abstand von  $2.057(19)$  Å auf. Die Struktur von Verbindung **3.21** ist durch intra- und intermolekulare O–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet. Letztere führen zur Bildung eines eindimensionalen Polymers. Eine Graph-Set Analyse des Koordinationspolymers ergibt  $C_9^2(11)R_6^2(8)$ . Relevante Bindungslängen und –winkel in den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

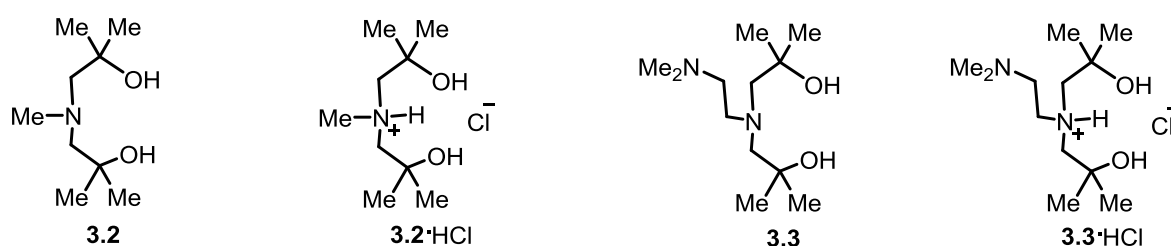
**Tabelle 18:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° in Wasserstoffbrücken in Verbindung **3.21**.

D–H...A	d (D–H)	d (H...A)	d (D...A)	$\angle(D-H\cdots A)$
O(11)–H(11)...O(17)	0.850 (18)	1.954 (18)	2.7902 (14)	167.7 (15)
O(17A)–H(17A)...O(11)	0.862 (18)	2.057 (19)	2.9119 (13)	171.1 (16)

Verbindung **3.21** ist gut in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol und bedingt in *iso*-Propanol und Chloroform löslich. Schlecht löslich ist Verbindung **3.21** in Toluol, Dichlormethan, Aceton, Diethylether, Acetonitril, *n*-Hexan, *n*-Heptan und Ethylacetat. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die für Verbindung **3.21** erwarteten vier Singuletts bei  $\delta$  1.19, 2.57, 2.75 und 3.32. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt vier Singuletts bei  $\delta$  28.0, 51.9, 68.8, 71.1. Die erhaltene Elementaranalyse entspricht den berechneten Werten. Das ESI-MS-Spektrum weist einen Massencluster bei  $m/z$  349 auf, welcher  $[\text{M}+\text{H}]^+$  zuzuordnen ist.

### 3.3 Zusammenfassung

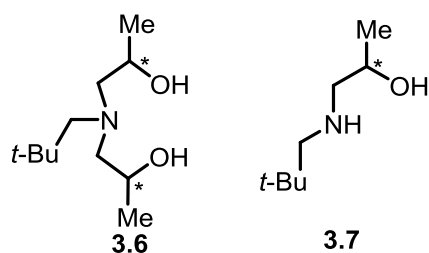
In diesem Kapitel dieser Arbeit wurde eine neue Darstellungsmethode von Dialkanolaminverbindungen am Beispiel von *N-n*-Butyl-bis(2-hydroxy-propyl)amin untersucht. Hierbei wurde die Umsetzung von Propylenoxid und *n*-Butylamin unter dem Einfluss von Ultraschall studiert. Es hat sich ergeben, dass die bisherige Methode unter Verwendung eines J-Young<sup>®</sup>-Gefäßes und Druck weiterhin die besten Ausbeuten ergibt. Aufgrund der deutlich kürzeren Reaktionszeit kann die Ultraschallmethode in Zukunft dennoch eine wertvolle Alternative zur Darstellung von Alkanolaminliganden darstellen. Insbesondere die Bildung von sekundären Aminoalkoholen verläuft sehr schnell. Diese können im Anschluss weiter funktionalisiert werden. Es wurde ebenfalls versucht, Bis(2-mercaptoethyl)amine durch eine neue Synthesemethode darzustellen. Diese Versuche waren nicht erfolgreich. Es wurde die Bildung von quartären Ammoniumsalzen beobachtet. Das Produkt wurde nur im ESI-Massenspektrum beobachtet. Bekannte Dialkanolaminverbindungen wie *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.2**) oder *N*-Dimethylaminoethyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.3**) wurden erstmals als messbare Einkristalle erhalten und die Molekülstrukturen wurden denen ihrer Hydrochloridaddukte gegenübergestellt (Schema 17).



**Schema 17:** Vergleich von Dialkanolaminen mit ihren Hydrochloriden.

Vom bereits bekannten Triethanolamin-Natriumchlorid-Addukt (**3.14**) wurden aus THF Kristalle erhalten, die eine neuartige Kettenstruktur zeigen. Weitere Kettenstrukturen wurden auch bei *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]-ethyldiamin·NaOMe·2 MeOH (**3.19**), sowie *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-ethyl)]-ethyldiamin-hydrochlorid-tetrachloridogallat-Dichlormethan (**3.20**) erhalten. Sie weisen ebenfalls eine Kettenstruktur auf. Die neuen Liganden *N*-Diphenylphophanoxyethyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.5**), *N-neo*-Pentyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.6**), *N-neo*-Pentyl-(2-hydroxy-2-

methylpropyl)amin (**3.7**), 2-Hydroxy-2,2-phenylethylamin (**3.10**) und *N,N*-Tetra(2-hydroxy-2-methylpropyl)-ethylendiamin (**3.21**) wurden dargestellt und einkristallin erhalten.



**Schema 18:** Verbindung **3.6** und Verbindung **3.7**.

Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin-Diethylether (**3.13**) wurde einkristallin in einer interessanten Hohlraumstruktur erhalten. Silylierte Dialkanolamine und Trialkanolamine **3.18-3.20** wurden ebenfalls dargestellt. Diese ermöglichen im Folgenden neue Wege zur Darstellung von Metallverbindungen.

#### 3.4 Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[51]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% in D<sub>2</sub>O, <sup>31</sup>P) kalibriert. Für die <sup>13</sup>C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.06 ppm, CDCl<sub>3</sub>: 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC-Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932 der Firma Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Ionisationsmassenspektren (ESIMS) wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol (c = 0.1 mg/ml) als mobile Phase. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden von ABCR und Fisher Scientific erworben.

#### Allgemeine Darstellungsvorschrift der Diethanolaminliganden

Methode A:

Die primären Amine werden mit 3-7 Äquivalenten der Oxirane und einem katalytischen Tropfen Wasser 3-7 d unter gelindem Rückfluss erhitzt. Nicht reagiertes Oxiran wird abdestilliert und für weitere Reaktionen verwendet. Bei Verwendung von Aminlösungen in Wasser wird die wässrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und destilliert. Bei Verwendung von reinen Edukten wird direkt destilliert.

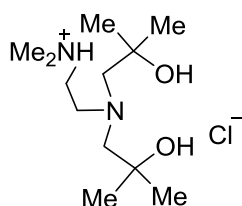
Methode B:

Die primären Amine, die nicht in einem Lösungsmittel gelöst sind, werden mit entsprechenden Oxiranen in ein J-Young<sup>®</sup>-Gefäß gefüllt und auf maximal 100 °C über einen Zeitraum von 3 d erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt destillativ. Achtung: Bei dieser Methode sollte stets ein Sprengschild verwendet werden und die Ansätze sollten nicht zu groß gewählt werden.

Methode C:

Die primären Amine werden mit 3-7 Äquivalenten der Oxirane und einem katalytischen Tropfen Wasser zwischen 1-20 h im Ultraschallbad belassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der 1. Methode.

**3.4.1 Darstellung von  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$  (3.3a)**



Zu *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (0.20 g, 0.84 mmol) wird *in-situ* generiertes HCl aus  $\text{SbCl}_3$  hinzugegeben: Es wird quantitativ das Hydrochlorid des Liganden (0.220 g, 0.83 mmol, >99%) erhalten.

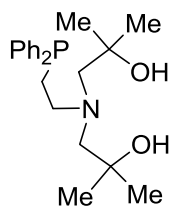
**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 1.22 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.62 (s, 6 H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.75 (s, 2 H,  $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ). **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (361.75 g/mol): C 47.84, H 9.59, N 9.11; gefunden 47.8, H 9.3, N 10.2.

**3.4.2 Darstellung von  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ <sup>[28]</sup>**

Cäsiumhydroxid-Monohydrat (1.94 g, 23.8 mmol) wird in DMF (50 ml) gelöst und entgast und 4 h mit Molsieb 4 Å gerührt. Triphenylphosphan (2.22 g, 11.91 mmol) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  hinzugegeben. Nach etwa 3 h wird zu der tiefroten Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  entgastes 2-Chlorethylammoniumchlorid (1.381 g, 11.91 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung 34 h gerührt. Es wird entgastes Wasser dazugegeben und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Das Produkt (1.82 g, 67% d.Th., 7.6 mmol) enthält Tetraphenyldiphosphan.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.01 (q,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$  Hz, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.48 (q,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ) 7.69 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ) 7.52 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -20.8 (Produkt), -16.0 ( $(\text{Ph})_2\text{P}$ ).

### 3.4.3 Darstellung von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)_2$ (3.5)

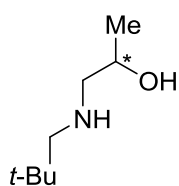


2-Diphenylphosphanylethylamin (1.26 g, 5.5 mmol) wird mit Isobutylenoxid (3.95 g, 54.7 mmol) in ein J-Young<sup>®</sup>-Gefäß gegeben und 3 d bei 120 °C gerührt. Das Produkt (0.63 g, 1.6 mmol, 29 % d. Th) wird in Form von farblosen, trüben Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 209 °C aus einem Dichlormethan/Ether Gemisch erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.13 (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.68 (br.s, 2 H,  $\text{OH}$ ), 2.54 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 3.01 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.48 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 7.52 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{H}_{\text{o,p}}$ ), 7.74 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{H}_m$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 68.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 71.4 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 129.1 (s,  $\text{C}_m$ ), 131.1 (s,  $\text{C}_o$ ), 132.2 (s,  $\text{C}_i$ ), 211.4 (s,  $\text{C}_p$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 32.9.  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121.5,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 30.9. **ESI-MS:** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  390.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

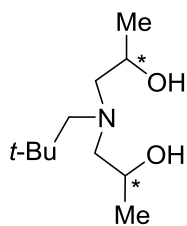
### 3.4.4 Darstellung und Kristallstruktur von $t\text{-BuCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMe})_2$ (3.6) und $t\text{-BuCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CHMe})$ (3.7)

Zu *neo*-Pentylamin (1.0 g, 11.47 mmol) wird Propylenoxid (4.0 g, 68.84 mmol) gegeben und 72 h bei 45 °C gerührt. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Propylenoxid destillativ entfernt. Das Produktgemisch wird bei 0.3 mbar destilliert.



In der ersten Fraktion wird das einfach substituierte Produkt **3.6** (0.46 g, 3.17 mmol, 28% d.Th.) bei 52 °C (0.3 mbar) destilliert und als blockförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 31 °C (1013 mbar) erhalten.

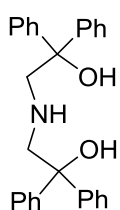
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.8 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 6 Hz, 3 H, C(CH<sub>3</sub>)), 2.17 (komplexes Muster, 4 H, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 3.61 (dq <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 9 Hz, 6 Hz, 1 H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 21.2 (s, CCH<sub>3</sub>), 28.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 58.6 (s, NCH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 62.4 (s, NCH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>OH), 65.7 (s, CHCH<sub>3</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, MeOH/MeCN): *m/z* 178.1 [M+H+MeOH]<sup>+</sup>, 240.9 [M+H+MeCN]<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>NO (145.24 g/mol): C, 66.16; H, 13.19; N, 9.64; gefunden C 64.9, H 12.7, N 9.4.



Nach Abkühlen kristallisiert Produkt **3.7** (1.54 g, 7.6 mmol, 66% d.Th.) nadelförmig mit einem Schmelzpunkt von 55 °C aus.

**<sup>1</sup>H-NMR**(300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 0.80 (s, 4.5 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.84 (s, 4.5 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.07 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 3 H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.05 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 3 H, C(CH<sub>3</sub>)), 2.2 (komplexes Muster, 6 H, NCH<sub>2</sub>), 3.70 (br. s., 2 H, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 21.1 (s, CCH<sub>3</sub>), 21.4 (s, CCH<sub>3</sub>), 29.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 58.6 (s, NCH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 62.4 (s, NCH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>OH), 65.7 (s, CHCH<sub>3</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 204.3 [M+H]<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (203.32 g/mol): C, 64.98; H, 12.39; N, 6.89; gefunden C, 64.4; H, 12.0; N, 6.8.

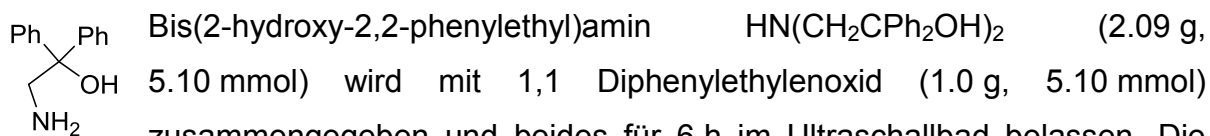
### 3.4.5 Darstellung von HN(CH<sub>2</sub>CPh<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (3.8)



2-Aminoacetophenon (10.0 g, 0.04 mol) wird zu Phenylmagnesiumbromid, dargestellt aus Bromphenol (24.7 g, 0.16 mol) und Magnesium (4.97 g, 0.20 mol), portionsweise zugegeben. Es ergibt sich ein öliger Feststoff, der nach Hydrolyse mit Wasser dreimal mit Ether extrahiert wird. Die kombinierten Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es resultiert ein brauner Feststoff, welcher durch Sublimation gereinigt wird. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (2.52 g, 0.01 mol, 16% d.Th.) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.91 (s, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 7.03 (komplexes Muster, 8 H, H<sub>arom</sub>), 7.44 (komplexes Muster, 12 H, H<sub>arom</sub>), 8.83 (s, 1 H, NH).

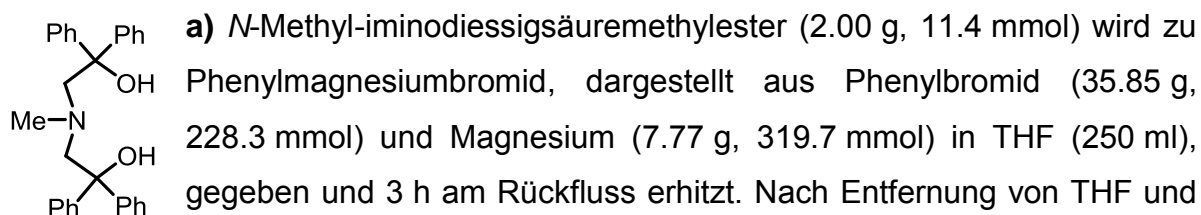
### 3.4.6 Versuche zur Darstellung von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{OH})_3$ (3.9) und $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CPh}_2\text{OH}$ (3.10)



zusammengegeben und beides für 6 h im Ultraschallbad belassen. Die zunächst festen Verbindungen bilden im Ultraschallbad ein gelbliches Öl. Nach Abkühlen bildet sich ein gelblicher Feststoff, der mit Ether gewaschen wird. Das Produkt wird nicht erhalten. Stattdessen wird (2-Hydroxy-2,2-phenylethyl)amin mit einem Schmelzpunkt von 104 °C isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 3.41 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ) 7.24 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ) 7.33 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ) 7.46 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.12 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 51.0 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 56.85 (s,  $\text{CPh}_2$ ), 126.18 (s,  $\text{C}_p$ ) 126.94 (s,  $\text{C}_o$ ) 127.46 (s,  $\text{C}_m$ ) 128.24 (s,  $\text{C}_i$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  214.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 410.2  $[(\text{HOCPH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^+$ , 606.3  $[(\text{HOCPH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$ , 689.3  $[(\text{HOCPH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}+\text{Cl}_2\text{CH}]^+$ . **ESI-MS** (negativer Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  409.3  $[\text{M}-\text{H}]^-$ .

### 3.4.7 Darstellung von $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{OH})_2$ (3.11)

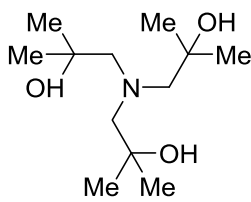


Phenylmagnesiumbromid, dargestellt aus Phenylbromid (35.85 g, 228.3 mmol) und Magnesium (7.77 g, 319.7 mmol) in THF (250 ml), gegeben und 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung von THF und Zugabe von Diethylether (150 ml) wird mit Wasser hydrolysiert (150 ml), die Phasen getrennt, die wässrige Phase dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Vakuumdestillation (100 °C,  $2.3 \cdot 10^{-3}$  mbar) wird das Produkt als farbloses Öl (1.45 g, 3.42 mmol, 30% d.Th.) erhalten.

**b)** Methylamin (0.25 g, 8.04 mmol) wird mit Diphenyloxiran (3.16 g, 16.1 mmol) zusammengegeben und 4 h bei 100 °C erwärmt. Nach Vakuumdestillation (100 °C,  $2.3 \cdot 10^{-3}$  mbar) wird das Produkt als farbloses Öl (1.7 g, 4.01 mmol, 50% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.34 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.18 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.25 (komplexes Muster, 20 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.12 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.6 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 35.7 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 62.2 (s,  $\text{CPh}_2$ ), 127.2 ( $\text{C}_o$ ), 128.8 ( $\text{C}_p$ ), 130.0 ( $\text{C}_m$ ), 141.4 ( $\text{C}_i$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  424.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### 3.4.8 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_3\text{OH})_3$ in Toluol, Hexan und Ether (3.13)



Tris-(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin wird in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst und die erhaltenen Kristalle untersucht.

Aus Toluol:

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.24 (s, 18 H,  $\text{CCH}_3$ ) 2.36 (s, 1 H,  $\text{CH}_3_{\text{Toluol}}$ ), 2.74 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.31 (s, 3 H, OH), 7.21 (m, 1.4 H,  $\text{H}_{\text{arom. Toluol}}$ ). **Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot 0.25$  Toluol-Wasser: C 60.19, H 11.39, N 5.10; gefunden C 59.9, H 11.6, N 5.1.

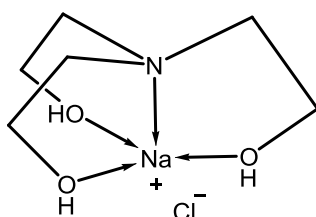
Aus Hexan:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.88 (komplexes Muster, 3 H,  $\text{CH}_3_{\text{Hexan}}$ ), 1.14 (s, 18 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.57 (s, 4 H,  $\text{CH}_2_{\text{Hexan}}$ ), 2.55 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.00 (s, 3 H, OH). **Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot 0.33$  Hexan C 64.16, H 12.18, N 5.34; gefunden C 63.9, H 12.0, N 5.5.

Aus Ether:

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 1.11 (komplexes Muster, 3 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3_{\text{Ether}}$ ), 1.14 (s, 18 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.55 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ) 3.07 (s, 3 H, OH), 3.27 (q,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2_{\text{Ether}}$ ). **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot 0.5$  Ether: C 62.18, H 11.93, N 5.18; gefunden C 62.1, H 11.9, N 5.3.

### 3.4.9 Darstellung von Triethanolamin·Natriumchlorid in THF (3.14)

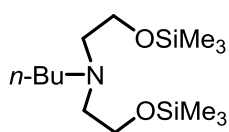


Zu Natriumchlorid (2.46 g, 0.04 mol) in THF (150 ml) wird Triethanolamin (3.14 g, 0.02 mmol) getropft. Nach Entfernen eines Teils des Lösungsmittels wird ein farbloser, kristalliner Feststoff (1.12 g, 5.39 mmol, 13% d.Th) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 2.57 (br. s (FWHM 8 Hz), 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.42 (br. s., (FWHM 8 Hz), 6 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.38 (br. s., (FWHM 8 Hz), 3 H,  $\text{OH}$ ).

**Elementaranalyse** berechnet (%) für  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot \text{NaCl}$  (356.82 g/mol): C 40.39, H 8.47, N 7.85; gefunden C 40.0, H 8.9, N 7.4.

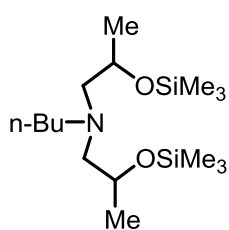
### 3.4.10 Darstellung von $n\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)_2$ (3.16)



Zu *N-n*-Butyl-bis(2-hydroxyethyl)amin (10.00 g, 0.06 mol) wird Hexamethyldisilazan (30.03 g, 0.19 mol) gegeben und die Reaktionsmischung 4 d zusammen erhitzt. Destillation der dunkelroten Lösung ( $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) ergibt Verbindung **3.16** als leicht gelbliches Öl (5.06 g, 27% d.Th.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.13 (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 0.89 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.47 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.73 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.70 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.1 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 20.4 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 29.5 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 56.0 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 59.0 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 61.2 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (60.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.62. **ESI-MS** (positive Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  306.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{Si}_2$  (305.60 g/mol): C 55.0, H 11.5, N 4.6; gefunden C 54.2, H 11.2, N 5.4.

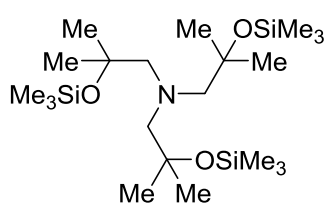
### 3.4.11 Darstellung von $n\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{CHMeOSiMe}_3)_2$ (3.17)



Zu *N-n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (10.00 g, 0.05 mol) wird Hexamethyldisilazan (25.58 g, 0.16 mol) gegeben und die Reaktionsmischung 4 d bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird destilliert ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) und es wird ein leichtgelbliches Öl (5.06 g, 0.02 mmol, 29% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 0.13 (s, 18 H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.92 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.11 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.48 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.80 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{CHCH}_3$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  606.3  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

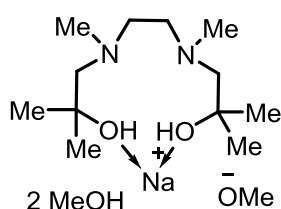
### 3.4.12 Darstellung von $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$ (3.18)



Zu  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_3$  (5.0 g, 0.02 mol) wird Hexamethyldisilazan (24.2 g, 0.15 mol) gegeben und die Reaktionsmischung 4 d erhitzt. Die Lösung verfärbt sich bräunlich und wird ( $100^\circ\text{C}$ ,  $2.3 \cdot 10^{-3}$  mbar) destilliert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von  $38^\circ\text{C}$  (5.06 g, 0.01 mol, 52% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.18 (s, 27 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.23 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.63 (s, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.9 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 70.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 76.7 (s,  $\text{NCH}_2$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (59.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.1. **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  450.3  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 378.2  $[\text{M}-\text{SiMe}_3+\text{H}]^+$ , 306.2  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}+2\text{H}]^+$ .

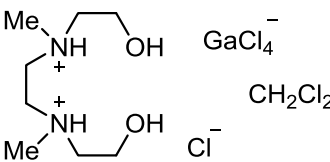
### 3.4.13 Darstellung des $[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}]_2 \cdot 2 \text{MeOH} \cdot \text{NaOMe}$ -Komplex (3.19)



$[\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}]_2$  (400 mg, 1.7 mmol) wird mit Natriummethanolat, dargestellt aus Natrium (90 mg, 1.7 mmol) in THF/Methanol (20 ml), zum Rückfluss erhitzt. Das farblose Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Verbindung **3.19** (610 mg, 1.6 mmol, 93% d.Th.) kristallisiert aus einem gelben Öl mit einem Zersetzungspunkt von  $150^\circ\text{C}$  aus.

**ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  232.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

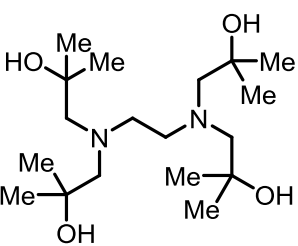
3.4.14 Darstellung von  $\{[\text{CH}_2\text{NH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2\}\text{ClGaCl}_4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.20)


 $\text{GaCl}_4^-$   $\text{Cl}^-$

Zu  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  (23 mg, 0.13 mmol) in Dichlormethan (1 ml) wird Galliumtrichlorid (23 mg, 0.13 mmol) in Dichlormethan (1 ml) dazugetropft und das Reaktionsgemisch bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Nach zwei Wochen wird das Produkt in Form thermolabiler, farbloser Kristalle (5 mg, 0.01 mmol, 7% d.Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 0.90 (s, 2 H, OH), 1.27 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.59 (s, 4 H  $\text{OCH}_2$ ), 2.20 (s,  $\text{NCH}_3$ , 6 H).

3.4.15 Darstellung von  $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2]_2$  (3.21)


 $\text{GaCl}_4^-$   $\text{Cl}^-$

Ethylendiamin (5.0 g, 82.3 mmol) wird mit Isobutylenoxid (28.8 g, 399 mmol) 72 h in einem J-Young<sup>®</sup>-Gefäß bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Das überschüssige Isobutylenoxid wird im Vakuum entfernt. Die Verbindung wird als farbloser kristalliner Feststoff aus Toluol (27.9 g, 80.1 mmol, 97%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.14 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.19 (s, 24 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.57 (s, 8 H,  $\text{CCH}_2\text{N}$ ), 2.75 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.32 (s, 4 H, COH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 51.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 68.8 (s, COH), 71.1 (s,  $\text{CCH}_2\text{N}$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  349.3  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

#### 3.5 Kristallographie

Die Röntgenbeugung an Einkristallen der Verbindungen **3.2** und **3.4** wurde auf einem Gerät vom Typ XcaliburS CCD Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 110(1) K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[52]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97 verwendet. Atomstreuaktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP, Mercury 3.1.1 und Diamond 3.0<sup>[53]</sup> erstellt. Aufgrund der Abwesenheit von Schweratomen kann die absolute Konfiguration der Stickstoffatome in Verbindung **3.5** nicht bestimmt werden. Bei dem in Verbindung **3.8** von CheckCif detektierten zusätzlichen Inversionszentrum handelt es sich um eine Pseudosymmetrie, da im Falle von  $P\bar{1}$  mehrere Ligandenarme fehlgeordnet wären. In Verbindung **3.14** sind noch 400 Å freies Volumen 29 e<sup>-</sup> Restelektronendichte, in der sich wahrscheinlich noch zusätzliches Wasser befindet. Die Protonen des Wassermoleküls können nicht gefunden werden, da sie nur zu 1/48 besetzt sind. Die Protonen H1 und H1' sind nur zur Hälfte besetzt.

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

**Tabelle 19:** Kristalldaten zu den Aminoalkoholen **3.2**, **3.3**, **3.3-HCl**.

<b>Strukturbezeichnung</b>	<b>3.2</b>	<b>3.3</b>	<b>3.3-HCl</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Molgewicht/ g/mol</b>	175.27	387.55	268.82
<b>Kristallsystem</b>	<i>Orthorhombisch</i>	<i>Orthorhombisch</i>	<i>Monoklin</i>
<b>Kristallgröße/ mm</b>	0.40 x 0.19 x 0.06	0.50 x 0.26 x 0.24	0.22 x 0.10 x 0.05
<b>Raumgruppe</b>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	<i>Pbca</i>	<i>C12/c1</i>
<b>a/Å</b>	14.152(2)	8.5266(3)	11.1459(8)
<b>b/Å</b>	9.8983(16)	8.6052(3)	10.7133(8)
<b>c/Å</b>	15.9939(19)	15.9495(6)	26.6520(17)
<b>α/°</b>	90	90	90
<b>β/°</b>	90	90	90.590(8)
<b>γ/°</b>	90	90	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	2240.5(5)	2850.20(19)	3182.3(4)
<b>Z</b>	8	8	8
<b>P<sub>calc</sub> / Mg/m<sup>3</sup></b>	1.039	1.083	1.122
<b>μ /mm<sup>-1</sup></b>	0.072	0.073	0.236
<b>F(000)</b>	784	1040	1184
<b>θ-Winkel/°</b>	2.42-25.50°	2.55-25.50	2.64-25.49
<b>h, k, l Werte</b>	-14 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 5, -19 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 24	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -32 ≤ l ≤ 32
<b>gemessener Reflexe</b>	7121	15461	7741
<b>Vollständigkeit zu θ<sub>max</sub>/ %</b>	100.0	100.0	98.8
<b>Unabhängige Reflexe</b>	3753	2654	2937
<b>R(int)</b>	0.0360	0.0356	0.0239
<b>Fixierungen</b>	1	0	0
<b>Verfeinerungsparameter</b>	233	159	172
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	0.673	0.819	1.137
<b>R<sub>1</sub>-(F) [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0370	0.0353	0.0365
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0648	0.0837	0.0937
<b>Max/min Peak e<sup>-</sup>/ Å<sup>3</sup></b>	0.126 und -0.124	0.122 und -0.178	0.240 und -0.232

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

Tabelle 20: Kristalldaten zu Salzaddukten 3.4-3.6.

Strukturbezeichnung	3.4	3.5	3.6
Summenformel	$C_6H_{15}ClNaO_3$	$C_{16}H_{43}N_2NaO_6$	$C_9H_{24}Cl_7GaN_2O_2$
Molgewicht/ g/mol	207.63	382.51	510.17
Kristallsystem	<i>Monoklin</i>	<i>Orthorhombisch</i>	<i>Orthorhombisch</i>
Kristallgröße/ mm	0.40 x 0.19 x 0.06	0.25 x 0.25 x 0.16	0.37 x 0.32 x 0.18
Raumgruppe	$P2_1$	$Pna21$	$Pna2_1$
a/Å	7.7981(10)	15.8883 (11)	19.6513(6)
b/Å	7.2249(8)	9.8339 (8)	11.6919(3)
c/Å	8.9956(11)	15.1764 (16)	9.0685(3)
$\alpha$ /°	90	90	90
$\beta$ /°	110.380(14)	90	90
$\gamma$ /°	90	90	90
V/ Å <sup>3</sup>	475.09(10)	2371.2 (4)	2083.59(11)
Z	2	4	4
$\rho_{calc}$ / Mg/m <sup>3</sup>	1.451	1.071	1.626
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.417	0.095	2.221
F(000)	784	848	1032
$\theta$ -Winkel/°	2.42–25.46°	2.44–27.49	2.708–25.467
h, k, l Werte	$-4 \leq h \leq 9,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-10 \leq l \leq 10$	$-20 < h < 18$ $-12 < k < 11$ $-19 < l < 12$	$-23 \leq h \leq 23,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-10 \leq l \leq 10$
gemessener Reflexe	3110	6575	38801
Vollständigkeit zu $\theta_{max}$ / %	100.0	99.0	99.9
Unabhängige Reflexe	1719	3753	3857
R(int)	0.0349	0.0406	0.0482
Fixierungen	1	2	3
Verfeinerungsparameter	121	248	203
GOOF (F <sup>2</sup> )	0.702	0.808	0.874
R <sub>1</sub> -(F) [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0315	0.0373	0.0213
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0.0412	0.0652	0.0388
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.196 und -0.182	0.171 und -0.141	0.453 und -0.372

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

**Tabelle 21:** Kristalldaten zu Ethanolaminen 3.7-3.9.

<b>Strukturbezeichnung</b>	<b>3.7</b>	<b>3.8</b>	<b>3.9</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> NO
<b>Molgewicht/ g/mol</b>	348.52	203.32	145.24
<b>Kristallsystem</b>	<i>Monoklin</i>	<i>Triklin</i>	<i>Monoklin</i>
<b>Kristallgröße/ mm</b>	0.38 x 0.21 x 0.16	0.50 x 0.13 x 0.09	0.23 x 0.22 x 0.08
<b>Raumgruppe</b>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P1</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<b>a/Å</b>	6.0491 (3)	10.1460(7)	12.1589(12)
<b>b/Å</b>	19.9486 (9)	11.1082(8)	5.8885(4)
<b>c/Å</b>	8.8661 (5)	12.0539(9)	13.0812(10)
<b>α/°</b>	90	104.329(6)	90
<b>β/°</b>	107.072 (5)	91.035(6)	95.511(9)
<b>γ/°</b>	90	91.615(6)	90°
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	1022.74 (9)	1315.29(16)	932.25(13)
<b>Z</b>	2	4	4
<b>P<sub>calc</sub> / Mg/m<sup>3</sup></b>	1.132	1.027	1.035
<b>μ /mm<sup>-1</sup></b>	0.078	0.069	0.067
<b>F(000)</b>	388	456	328
<b>θ-Winkel/°</b>	2.61–25.49	2.63-25.50	2.708-25.467
<b>h, k, l Werte</b>	-7 < h < 7 -22 < k < 24 -10 < l < 10	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14, -7 ≤ k ≤ 6, -15 ≤ l ≤ 15
<b>gemessener Reflexe</b>	9560	20278	7021
<b>Vollständigkeit zu θ<sub>max</sub>/ %</b>	99.9	99.9	99.9
<b>Unabhängige Reflexe</b>	1912	9789	1729
<b>R(int)</b>	0.0356	0.0395	0.0346
<b>Fixierungen</b>	0	11	0
<b>Verfeinerungs- parameter</b>	117	532	99
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	0.097	1.013	1.065
<b>R<sub>1</sub>-(F) [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0345	0.0678	0.0477
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0795	0.1568	0.1195
<b>Max/min Peak e-/ Å<sup>3</sup></b>	0.161 und -0.180	0.403 und -0.242	0.587 und -0.160

### 3. Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

Tabelle 22: Kristalldaten von 3.14 und 3.21.

Strukturbezeichnung	14	21
Summenformel	$C_{12.25}H_{27.75}NO_{3.12}$	$C_{14}H_{15}NO$
Molgewicht/ g/mol	240.60	213.27
Kristallsystem	<i>Kubisch</i>	<i>Triklin</i>
Kristallgröße/ mm	0.22 x 0.20 x 0.08	0.30 x 0.11 x 0.06
Raumgruppe	<i>F432</i>	<i>P<math>\bar{1}</math>/n</i>
a/Å	24.4456(2)	5.5900(2)
b/Å	24.4456(2)	13.2157(5)
c/Å	24.4456(2)	23.2081(8)
$\alpha$ /°	90	87.539(3)
$\beta$ /°	90	85.961(3)
$\gamma$ /°	90	86.216(3)
V/ Å <sup>3</sup>	14608.4(4)	1705.27(11)
Z	32	6
$P_{\text{calc}}$ / Mg/m <sup>3</sup>	0.875	1.246
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.062	0.614
F(000)	4288	684
$\theta$ -Winkel/°	2.356-25.484	3.354-74.146
h, k, l Werte	-29<=h<=29	-6 ≤ h ≤ 6,
	-29<=k<=29	-14 ≤ k ≤ 16,
	-29<=l<=29	-28 ≤ l ≤ 28
gemessener Reflexe	48332	16365
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ / %	99.6	99.1
Unabhängige Reflexe	1163	6629
R(int)	0.0776	0.0179
Fixierungen	9	3
Verfeinerungsparameter	76	469
GOOF (F <sup>2</sup> )	1.993	1.006
R <sub>1</sub> (-F) [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0613	0.0361
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0.2238	0.09534
Max/min Peak e-/ Å <sup>3</sup>	0.876 und -0.202	0.306 und -0.273

### 3.6 Literatur

- [1] a) C. G. Freeman; M. J. McEwan, R. F. C. Claridge; L. F. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *8*, 77–78. b) R. A. Beecroft, R. S. Davidson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1985**, *2*, 1069–1072.
- [2] M. Sun, C.-Y. Hong, C.-Y. Pan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20581–20584.
- [3] a) F. Pani, A. Gaunand, R. Cadours, C. Bouallou, D. Richon, *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, *42*, 353–359. b) S. v. Loo, E. P. v. Elk, G.F. Versteeg, *J. Petr. Sci. Eng.*, **2007**, *55*, 135–145.
- [4] X. -L. Cheng, Z.-R. Huang, X.-Q. Luo; Q. -F. Sun, *Cor. Pro.*, **2007**, *28*, 420–421.
- [5] K. K. S. Hwang, C.-Z. Yang, S. L. Cooper, *Polym. Eng. Sci.* **1981**, *21*, 1027–1036.
- [6] H. Reiff, H. Wigger, M. Gehling, K. -H. Passon, DE 4433437 A1.
- [7] Product Safety Assessment DOW™ *N-Methyldiethanolamine*. **2004**, 1–6.
- [8] T. Mehler, W. Behnen, J. Wilken, J. Martens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 185–188.
- [9] S. Wallbaum, J. Martens, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1992**, *3*, 1475–1504.
- [10] J. Clayden, N. Greeves, *Organic Chemistry*, **2012**, Oxford University Press, Oxford.
- [11] M. J. O'Neil, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, **2006**, Whitehouse Station, New Jersey, USA.
- [12] J. Buddrus: *Grundlagen der Organischen Chemie*, **2011**, de Gruyter Verlag, Berlin.
- [13] A. A. Naiini, V. G. Young, J. G. Verkade, *Polyhedr.* **1996**, *16*, 2087–2092.
- [14] T. Berends, *Dissertation* **2010**, TU Dortmund.
- [15] T. Zöllner, *Dissertation*, **2014**, TU Dortmund.
- [16] Y. Hong, S.-D. Mun, J. Lee, Y. Do, Y. Ki, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 1945–1951.
- [17] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zoeller, D. Schollmeyer, G. Bradtmoeller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *21*, 3463–3473.
- [18] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zoeller, D. Schollmeyer, G. Bradtmoeller, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *19*, 3191–3199.
- [19] G. Drefahl, M. Hartmann, A. Skurk, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1011–1015.
- [20] W. Eschweiler, *Just. Lieb. Ann. Chem.*, **1894**, *279*, 39–44.

- [21] A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Muegge, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, *488*, 45–48.
- [22] R. Pallach, *Bachelorarbeit*, **2014**, TU Dortmund.
- [23] D. Bandyopadhyay, S. Mukherjee,; L. C. Turrubiarres, B. K. Banik, *Ultrason. Chem.*, **2012**, *19*, 969–973.
- [24] a) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. -L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, *34*, 1555–1573, b) J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Acta Cryst.*, **1999**, *B55*, 1030–1043.
- [25] V. Abeyawarathan, *Masterarbeit*, **2010**, TU Dortmund.
- [26] *Kompaktlexikon der Biologie*, **2001**, *Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg*.
- [27] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533–3539.
- [28] M. T. Honaker, B. J. Sandefur, J. L. Hargett, A. L. McDaniel, R. N. Salvatore *Tetr.Lett.*, **2003**, *44*, 8373–8377.
- [29] C. Dietz, *Dissertation*, **2014**, TU Dortmund.
- [30] T. Zöller, *Persönliche Mitteilung*.
- [31] S. J. Pike, M. De Poli, W. Zawodny, J. Raftery, S. J. Webb, J. Clayden, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 3168–3176.
- [32] G. Wittig, M. Rieber, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1949**, *562*, 177–186.
- [33] L. Iovkova-Berends, M. Seiger, T. Westfeld, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *34*, 5836–5842.
- [34] P. Haiss, K. -P. Zeller *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 7748–7754.
- [35] M. G. Voronkov, A. I. Albanov, T. N. Aksamentova, S. N. Adamovich, N. N. Chipanina, R. G. Mirskov, T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, M. Yu. Litvinov *Russ. J. Gen. Chem.*, **2009**, *79*, 2339–2346.
- [36] S.-D. Mun, J. Lee, S. H. Kim, Y. Hong, Y.-H. Ko, Y. K. Shin, J. H. Lim, C. S. Hong, Y. Do, Y. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3519–3525.
- [37] A. A. Naiini, J. Pinkas, W. Plass, V. G. Young, Jr., J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2137–2141.
- [38] T. Kemmitt, G. J. Gainsford, P.J. Steel, J. Wikaira, *Acta Cryst.*, **2002**, *E 58*, o851-o85.
- [39] L. W. Jones, G. R. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47*, 2966–2973.
- [40] J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 320–322.

- [41] H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2672–2674.
- [42] a) A. Itoh, T. Kodama, S. Maeda, Y. Masak, *Tetrahed. Lett.*, **1998**, *39*, 9461–9464. b) C. Yu, B. Liu and Lo. Hu., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 4281–4285. c) B. P. Bandgar, S. P. Kasture, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 1101–1104. d) W. Ke, D. M. Whitfield, *Carbohydr. Res.*, **2004**, *339*, 2841–2850.
- [43] V. F. Mironov, T.K. Gar, N.Yu. Khromova, O.D. Frid, *J. Gen. Chem.USSR*, **1986**, *56*, 566–568.
- [44] U. Herber, *Forschungspraktikum*, **2012**, TU Dortmund.
- [45] E. Liepins, J. Popelis, I. Birgele, I. Urtane, G. Zelchan, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *201*, 113–121.
- [46] B. Nguyen, *Dissertation*, **2009**, Julian Maximillian-Universität Würzburg.
- [47] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Vaero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 5806–5812.
- [48] <http://analogo.de/wp-content/uploads/2014/08/KATA-LOGO-Chemie-pKs-und-pKb-Werte-einiger-wichtiger-Verbindungen.pdf>, 21.08.2015.
- [49] M. Gock, B. Wiedemann, C. Dietz, C. Bai, M. Lutter, V. Abeyawarathan, K. Jurkschat, *Organomet.*, **2013**, *32*, 4262–4269.
- [50] B. Wiedemann, *Bachelorarbeit*, **2012**, TU Dortmund.
- [51] W. L. F. Amarego; C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- [52] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**. *A64*, 112–122.
- [53] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.

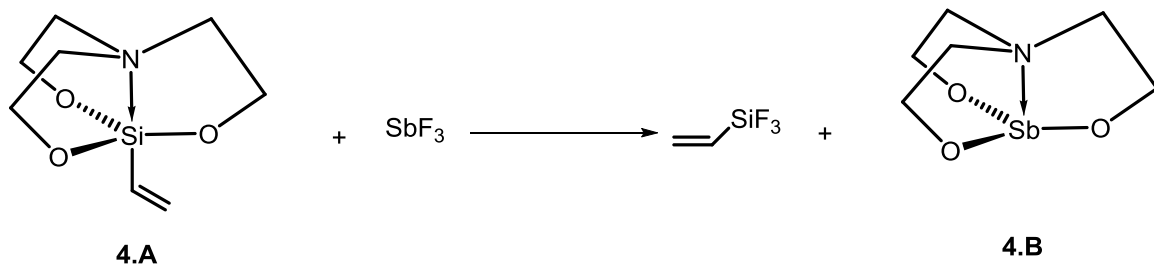


## 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

### 4.1 Einleitung

Im Vergleich zu den bereits gut erforschten Zinnverbindungen sind bei den entsprechenden Antimonverbindungen strukturelle und chemische Ähnlichkeiten und Unterschiede zu erwarten. Diese Eigenschaften sollten näher untersucht werden (siehe Kapitel 6).

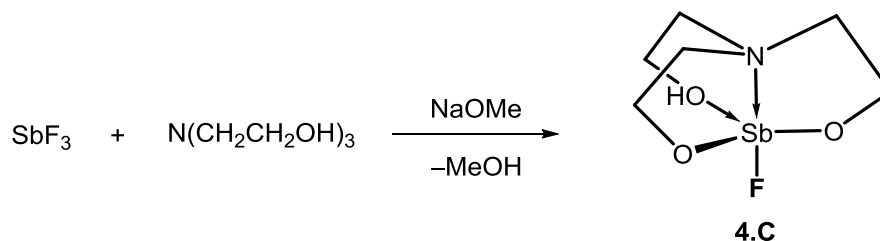
Erstmals wurde die Synthese von Stibatranen 1966 von MÜLLER durch die Umsetzung von Antimontrifluorid mit Organosilatranen  $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) über eine Transmetallierung vorgestellt (Schema 1).<sup>[1]</sup>



**Schema 1:** Synthese des Stibatrans **4.B** durch eine Austauschreaktion<sup>[1]</sup> von Silicium und Antimon.

Bei dieser Transmetallierung wird die Stabilität der Si–F-Bindung zur Bildung des Stibatrans ausgenutzt. Jedoch wurden von MÜLLER keine analytischen Daten für die Verbindung **4.B** angegeben.

Im Jahre 2001 wurde von VORONKOV das Pseudostibatran 1-Fluorido-5-(2'-hydroxyethyl)-2,8-dioxa-6-aza-1-stibabicyclooctan,  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbF}$  (**4.C**) synthetisiert und charakterisiert (Schema 2).



**Schema 2:** Synthese von Verbindung **4.C**.

Diese Struktur wird als Pseudostibatran bezeichnet. Ein Stibatran besitzt drei kovalente Bindungen zwischen einem Element und dem Antimonzentrum sowie eine transannuläre Wechselwirkung.<sup>[2]</sup> Die Verbindung **4.C**, welches in der Grundstruktur

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

ein Stibatricyclooctan ist, besitzt zwei kovalente und eine koordinative Sb–O-Bindung und die charakteristische transannuläre N→Sb-Wechselwirkung.

Andere Stibatrandeivate wurden von der Arbeitsgruppe um DAVIDOVICH durch Reaktion von Antimon(III)salzen mit Nitrilotriessigsäure (Abbildung 1 **4.D**) in Gegenwart von Basen erzeugt.<sup>[3]</sup>

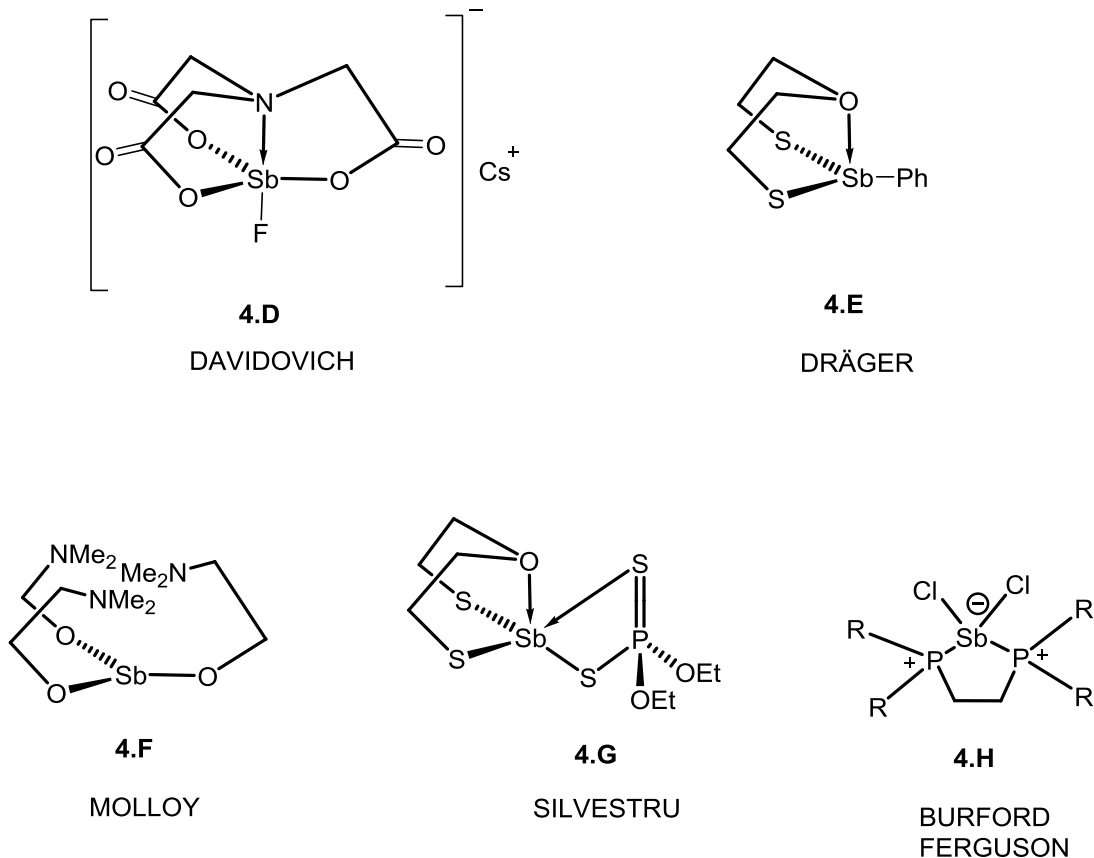


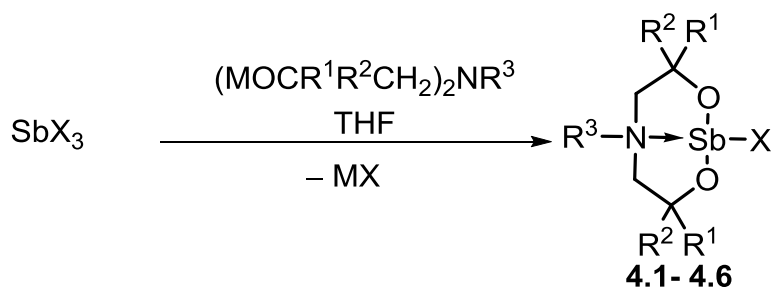
Abbildung 1: Strukturell ähnliche Antimonverbindungen.<sup>[3-9]</sup>

Strukturell ähnliche Antimonaminoalkoxide und –aminothiolate (Abbildung 1; **4.F**) wurden von MOLLOY durch Umsetzung von Antimontriethanolat mit Alkanolaminen oder von Antimontrichlorid mit Natriumsalzen von Aminoethanthiolen erhalten.<sup>[4]</sup> Die schwefelhaltigen Oxadithiastiboctane und deren Koordinationsverbindungen (Abbildung 1, **4.E**, **4.G**) wurden von DRÄGER<sup>[5]</sup> und auch von SILVESTRU dargestellt.<sup>[6]</sup> Neben diesen wurden auch zahlreiche Verbindungen mit einer zusätzlichen Donorfunktion dargestellt,<sup>[7]</sup> von denen einige Chiralität aufweisen.<sup>[8]</sup> Neben den Glutathionkomplexen des Antimons, welche von BURFORD dargestellt und mittels ESI-MS charakterisiert wurden<sup>[9]</sup>, wurden auch vielfältige Phosphankomplexe mit Stibenium- (Abbildung 1, **4.H**) und Stibinideniumkationen<sup>[10]</sup> dargestellt. Ausgehend

von Organoantimonverbindungen wurden von BREUNIG Distibine dargestellt<sup>[11]</sup> und auch tetraedische Strukturen mit mehreren Antimonzentren<sup>[12]</sup>, sind möglich. Generell wurden vielfach Verbindungen mit Bindungen zwischen unterschiedlichen Pnictogenen synthetisiert.<sup>[13]</sup> Koordinationsverbindungen können durch Umsetzung mit Wolframhexacarbonyl,<sup>[14]</sup> durch Reaktion mit Alkalimetallen und Aminen,<sup>[15]</sup> oder mit Platinverbindungen<sup>[16]</sup> erhalten werden. Trotz der Vielzahl der genannten Verbindungen sind anorganische Alkanolaminverbindungen des Antimons wenig erforscht.

## 4.2 Kenntnisstand - Vorarbeiten aus Masterarbeit

Aufbauend auf den Arbeiten von VORONKOV<sup>[19]</sup> über Nitritotriessigsäureverbindungen des Antimons und des Bismuts wurden in der Masterarbeit<sup>[17]</sup> Stibabicyclooctanverbindungen nach folgender Synthese dargestellt (Schema 3).

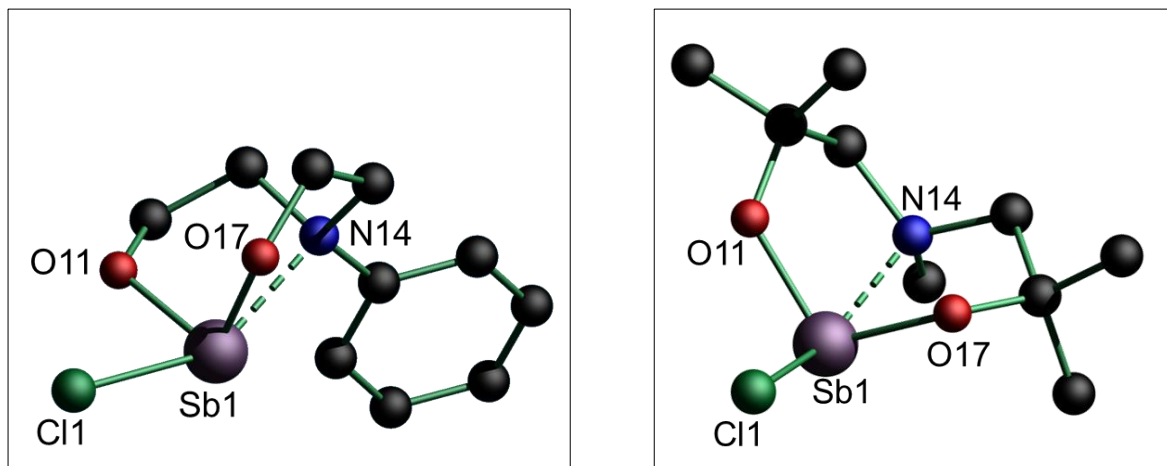


- 4.1: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, M = Na, X = Cl, 66%
- 4.2: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Me, M = Na, X = Cl, 65%
- 4.3: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = *n*-Butyl, M = Na, X = Cl, 93%
- 4.4: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ph, M = Na, X = Cl, 87%
- 4.5: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, M = Na, X = Cl, 60%, M = Li, X = Cl, 76%
- 4.6: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me, M = Na, X = F, 83%

**Schema 3:** Synthese von Stibabicyclooctanen 4.1-4.6.

Von den dargestellten Verbindungen wurden von 4.4 und 4.5 geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 2) erhalten.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Abbildung 2:** Molekülstrukturen und Atomnummerierung von Verbindung **4.4** (links) und **4.5** (rechts). Alle Wasserstoffatome und der geringer besetzte Teil der Fehlordnung wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

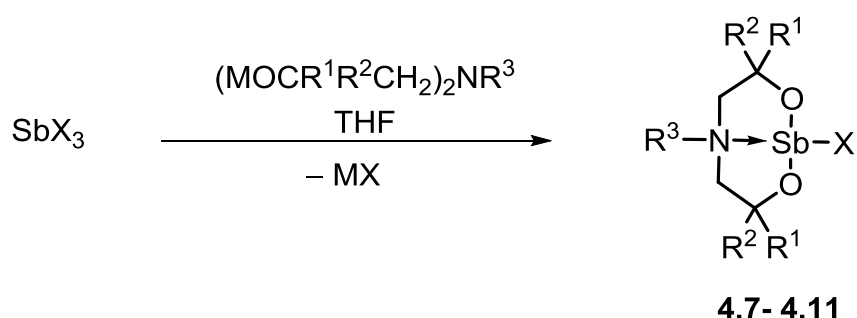
In dieser Arbeit wurde aufgrund der besseren Löslichkeit von Natriumdiethanolaminsalzen in THF mit Natriummethanolat als Deprotonierungsreagenz gearbeitet. Ein Ziel dieser Arbeit war der Beweis der Hypothese, dass isoelektronische Systeme wie  $\text{Sb(III)}^+$  und  $\text{Sn(II)}$  ähnliche Strukturen bilden.

Die Umsetzung von Verbindung **4.5** mit dem stark hygroskopischen Antimon(V)chlorid ergab das Cokristallisat eines Triorganoammoniumtetrachloridostibats mit dem Antimontrichlorid. Diese Verbindung wurde bereits in Kapitel 3 diskutiert und wird im weiteren Verlauf der Arbeit vergleichend verwendet.<sup>[17]</sup>

### 4.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.3.1 Darstellung weiterer Stibabicyclooctane

Die strukturellen Unterschiede und Ähnlichkeiten zwischen Sb(III) und Sn(II) und Sn(IV) sind weiterhin von Bedeutung. Innerhalb dieser Arbeit werden weitere Stibabicyclooctanverbindungen nach bereits vorgestellter Methode (Schema 3) dargestellt (Schema 4).



**4.7:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = *n*-Butyl, M = Na, X = Cl, 83%

**4.8:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = *n*-Butyl, M = Na, X = F, 69%

**4.9:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = *n*-Butyl, M = Na, X = Cl, 81%

**4.10:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = *n*-Butyl, M = Na, X = F, 71%

**4.11:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = *neo*-Pentyl, M = Na, X = Cl, 72%

**Schema 4:** Darstellung neuer Stibabicyclooctanverbindungen **4.7-4.11**.

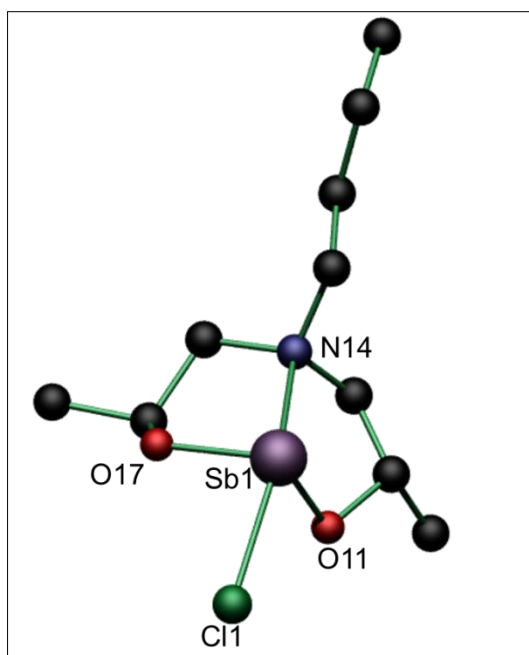
Alle Verbindungen sind gut in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Dichloromethan, Aceton, Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid löslich.

Die analogen Fluorido-substituierten Verbindungen werden ebenfalls durch Fluorierung der analogen Chlorido-Verbindungen mit AgF oder KF erhalten. Hierbei spielt es eine sehr große Rolle, dass die Fluorierungsmittel absolut wasserfrei sind.<sup>[17]</sup>

##### 4.3.1.1 Festkörperstrukturen der Stibabicyclooctane

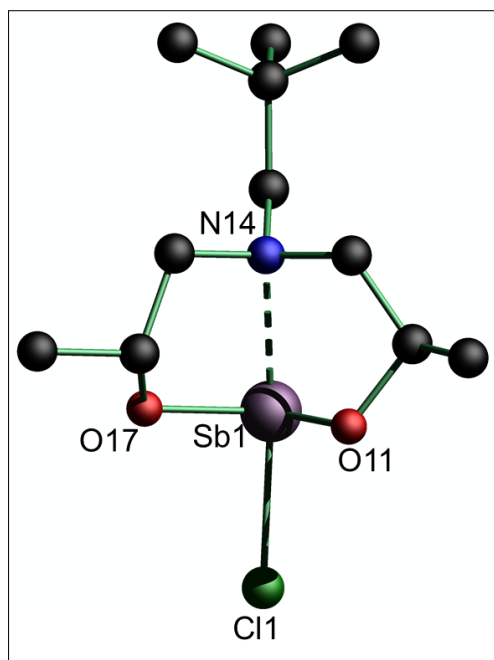
Durch Rekristallisation von 1-Fluorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetra-methyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbF (**4.8**), 1-Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbCl (**4.9**); 1-Fluorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbF (**4.10**) und 1-Chlorido-5-*neo*-pentyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-

dioxa)-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan  $t\text{-BuCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeO})_2\text{SbCl}$  (**4.11**) in heißem Toluol werden feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle erhalten, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Von Verbindung **4.8** und **4.10** werden messbare Kristalle erhalten, wobei jedoch aufgrund der großen Flexibilität der *n*-Butylgruppe außer dem Antimonatom kein Atom lokalisiert wurde. Verbindungen **4.9** (Abbildung 3) und **4.11** (Abbildung 4) werden als Diastereomerengemische erhalten. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zum Vergleich sind ebenfalls Verbindungen **4.4** und **4.5** aufgeführt.



**Abbildung 3:** Die Verbindung wird als Diastereomerengemisch erhalten mit zwei verschiedenen Molekülstrukturen **4.9a** und **4.9b** in der Elementarzelle. Hier ist **4.9a** gezeigt. Alle Wasserstoffatome und der geringer besetzte Teil der Fehlordnung wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Abbildung 4:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung 4.11. Die Verbindung wird als Diastereomeregemisch erhalten. Es wird nur eine fehlgeordnete Molekülstruktur erhalten. Alle Wasserstoffatome und der geringer besetzte Teil der Fehlordnung wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

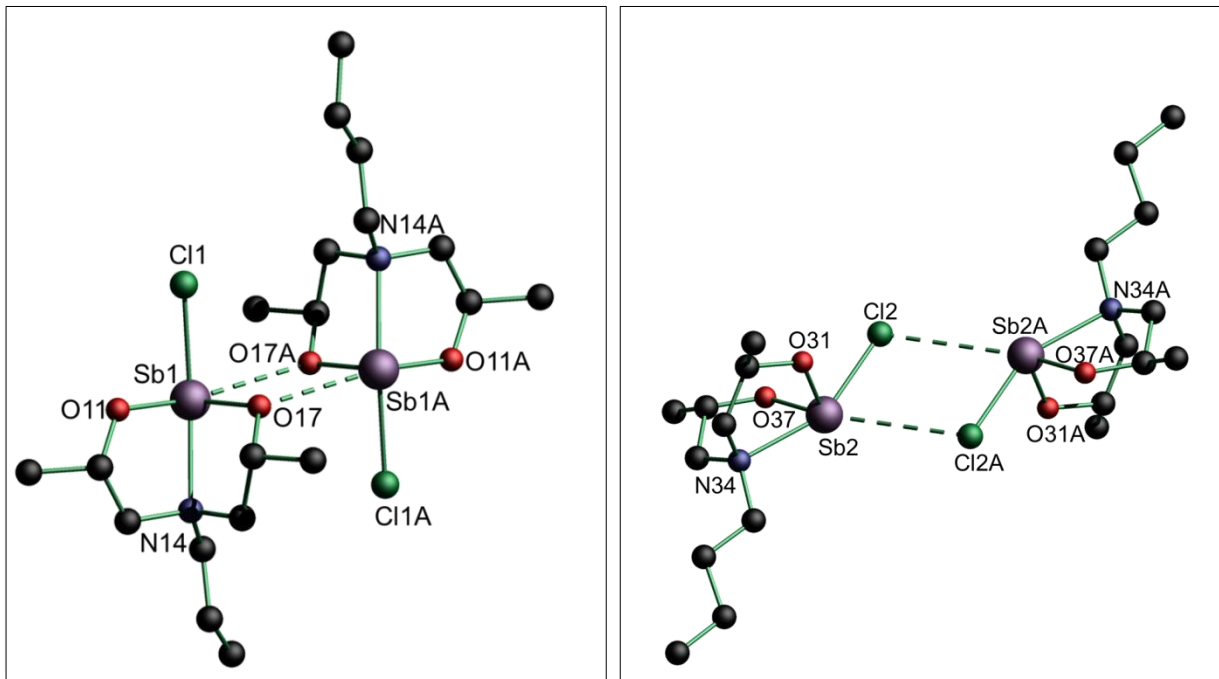
**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 4.4, 4.5, 4.9 und 4.11.

Ausgewählte Bindungslängen / Å und Winkel /° von 4.4, 4.5, 4.9 und 4.11					
	4.4	4.5	4.9a	4.9b	4.11
Sb(1)–O(11)	1.955(10)	1.949(3)	1.9784(19)	1.963(2)	1.965(2)
Sb(1)–O(17)	1.972(9)	1.970(3)	1.9725(18)	1.968(2)	1.975(2)
Sb(1)–O(11A)	-	-	2.930(2)	-	3.054(2)
Sb(1)–N(14)	2.469(14)	2.380(4)	2.415(2)	2.422(2)	2.417(3)
Sb(1)–Cl(1)	2.476(6)	2.4726(15)	2.5204(8)	2.4760(7)	2.4872(9)
Sb(2)–Cl(2A)	-	-	-	3.630	-
O(11)–Sb(1)–O(17)	100.5(4)	102.23(14)	99.10(8)	101.29(10)	98.91(10)
O(17)–Sb(1)–O(11A)	-	-	164.754(69)	-	166.79(8)
O(11)–Sb(1)–O(11A)	-	-	70.213(69)	-	67.88(9)
O(11)–Sb(1)–N(14)	76.9(5)	78.43(13)	76.13(8)	76.13(8)	77.30(9)
O(17)–Sb(1)–N(14)	76.3(4)	76.60(12)	77.25(8)	77.25(8)	76.89(9)
O(11A)–Sb(1)–N(14)	-	-	-	-	98.93(7)
O(11)–Sb(1)–Cl	88.2(4)	85.91(10)	85.30(6)	87.52(6)	89.53(7)
O(17)–Sb(1)–Cl	84.0(4)	87.37(9)	87.38(6)	87.52(6)	86.66(7)
N(14)–Sb(1)–Cl	152.5(4)	154.50(9)	153.49(6)	155.09(6)	156.87(7)

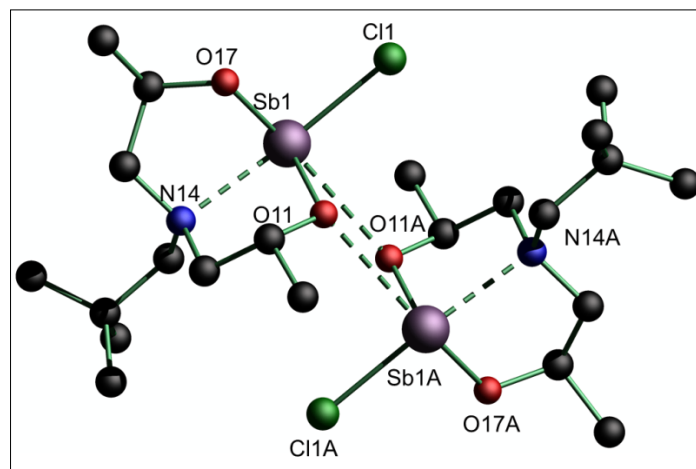
Verbindung **4.9** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle, während Verbindung **4.11** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Das Metallzentrum ist in beiden Fällen tetrakoordiniert und die Geometrie um das Antimonatom entspricht einer Wippenstruktur bzw. pseudo-trigonalen Bipyramide unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares. In beiden Fällen befinden sich das Stickstoffatom N(14) und das Chloratom Cl(1) in den axialen Positionen, während die Sauerstoffatome O(11) und O(17) sowie das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen einnehmen. Der längste Sb(1)–O(11/17)-Abstand wird bei Verbindung **4.9** mit 1.9784(19) Å beobachtet, der kürzeste Abstand wird hingegen bei Verbindung **4.5** mit 1.949(3) Å beobachtet. Der Unterschied der Bindungslängen zwischen den Verbindungen ist jedoch insgesamt klein und sie liegen im typischen Bereich für Sb–O-Einfachbindungen.<sup>[18]</sup> Die Sb(1)–Cl(1)-Abstände liegen zwischen 2.476(6) und 2.5204(8) Å und sind damit länger als eine theoretisch berechnete Sb–Cl-Einfachbindung.<sup>[18]</sup> Dies ist auf die Koordination des Stickstoffatoms an das Antimonatom zurückzuführen, was zur Bildung einer Drei-Zentren-vier-Elektronenbindung (3Z-4e-Bindung) führt. Dies gilt ebenso für die Sb(1)–N(14)-Bindung, welche 2.380(4) bis 2.469(14) Å beträgt. Diese Abstände sind länger als die in der Literatur publizierten Werte (2.305–2.406 Å) für koordinative Sb–N-Bindungen.<sup>[3,19,20]</sup> Die intramolekularen O–Sb–O-Winkel betragen für alle Verbindungen etwa 100°. Das freie Elektronenpaar zeigt sich hier durch die Stauchung der Winkel von 120°, wie sie in einer trigonalen Bipyramide zu erwarten wären. Die O(11/17)–Sb(1)–Cl(1)-Winkel hingegen entsprechen mit 85.30(6) bis 89.53(7)° in etwa den zu erwartenden 90°. Die O(11/17)–Sb(1)–N(14)-Winkel weichen hingegen mit einer Spannweite von 76.13(8) bis 78.43(13)° deutlich von 90° ab. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Stibabicyclooctanen **4.4** und **4.5** wird in den Verbindungen **4.9** und **4.11** eine Dimerisierung unter Bildung von Vierringen beobachtet. Diese wird sowohl über lange Sb(1)–O(11A/17A)-Bindungen (in **4.9a**: 2.930(2) Å und **4.11**: 3.054(2) Å) als auch über eine Sb(2)–Cl(2A)-Koordination (nur in **4.9b**: 3.630 Å) realisiert (Abbildung 5 und Abbildung 6). Die Sb(1)–O-Abstände sind mit etwa 3 Å deutlich größer als die intramolekularen Sb(1)–O(11/17)-Bindungslängen mit 1.949–1.979 Å, liegen aber dennoch innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (3.52 Å)<sup>[18]</sup>. Die Sb(2)–Cl(2A)-Abstände befinden sich

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

ebenfalls am oberen Ende, aber noch innerhalb der VAN-DER-WAALS-Radien (3.81 Å)<sup>[18]</sup>. Dies zeigt, dass eine zweite 3Z-4e-Bindung am Antimonatom unter Verlängerung der in *trans*-Position befindlichen Sb–O-Bindung durch einen intermolekularen Donor realisierbar<sup>[3,19,20]</sup> ist (vgl. Kapitel 4.3.2. und 4.3.3). Interessanterweise kommen beide Formen der Dimerisierung in Verbindung **4.9** vor. Dies zeigt, dass der energetische Unterschied zwischen beiden Formen gering ist. Bei den übrigen Stibabicyclooctanen wird keine Dimerisierung über die Sb–Cl-Bindung beobachtet.



**Abbildung 5:** Molekülstrukturen und Atomnummerierung der beiden Koordinationsisomere **4.9a** (links) und **4.9b** (rechts). Alle Wasserstoffatome und die geringer besetzte Fehlordnung wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode: A:  $-x, 1-y, -z$ .



**Abbildung 6:** Dimerisierung von Verbindung **4.11** über einen Sb–O–Sb–O–Vierring. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlordnungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode A:  $-x, -y+1, -z$ .

#### 4.3.1.2 Spektroskopische Daten der Stibabicyclooctane

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **4.7** zeigt ein Triplett bei  $\delta 0.86$  ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz) und wird den  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Die Singuletts bei  $\delta 0.99$  und  $1.01$  werden den  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Das komplexe Muster bei  $\delta 1.30$  entspricht den  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta 2.30$  wird den  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen zugeordnet. Das Triplett bei  $\delta 2.32$  ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz) wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **4.8** zeigt ein Triplett bei  $\delta 0.77$  ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz) und wird den  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Das Multipllett bei  $\delta 0.92$  entspricht den  $\text{CH}_2$ -Protonen. Den  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen werden die Signale bei  $\delta 1.11$  und  $1.30$  zugeordnet. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta 1.91$  und das breite Singulett bei  $\delta 2.21$  wird den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet. Das Multipllett bei  $\delta 2.32$  wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt ein Signal bei  $\delta 14.1$ , welches dem  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet wird. Das Signal bei  $\delta 26.9$  wird dem  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Kohlenstoffatom zugeordnet. Dem quartären Kohlenstoffatom entspricht das Signal bei  $\delta 59.1$ . Die Resonanzen der  $\text{NCH}_2$ -Kohlenstoffatome werden bei  $\delta 66.8$  und  $76.1$  beobachtet. Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt ein Singulett bei  $-88.0$  ppm. Im ESI-Massenspektrum sind Massencluster bei  $m/z 336.1$  und  $693.3$  beobachtbar, welche  $[\text{M}-\text{F}]^+$  bzw.  $[\text{M}_2-\text{F}]^+$  zugeordnet werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **4.9** zeigt ein Triplett für die  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Protonen bei  $\delta 0.71$  ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz), während das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta 1.08$  den  $\text{HCCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird. Das scharfe Signal bei  $\delta 1.36$  wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Protonen und das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta 1.74$  den  $\text{NCH}_2\text{CH}$ -Protonen zugeordnet. Im ESI-Massenspektrum von Verbindung **4.9** werden Massencluster bei  $m/z 306.2$  und  $654.6$  beobachtet, welche  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  sowie dem Dimer  $[\text{M}_2-\text{Cl}]^+$  zugeordnet werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **4.11**, dargestellt in Abbildung 7, zeigt zwei Signale bei  $\delta 0.61$  und  $0.63$ , welche den  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet werden. Daher sind Diastereomere vorhanden. Ein Singulett bei  $\delta 0.86$  wird den

$\text{NCH}_2(\text{CH}_3)_3$ -Protonen zugeordnet. Die Singulett bei  $\delta$  1.10 und 1.12 werden den  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Das Singulett bei  $\delta$  2.29 wird den  $\text{HCCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  1.89 wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -Protonen zugeordnet. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt ein Signal bei  $\delta$  22.7, welches den  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet wird, eins bei  $\delta$  29.6, welches den  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet wird, ein weiteres bei  $\delta$  34.8, welches den  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet wird, eins bei 65.4, welches den  $\text{HCCH}_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet wird, sowie Signale bei  $\delta$  73.7 und 78.1, welche den  $\text{NCH}_2$ -Protonen bzw.  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen zugeordnet werden.

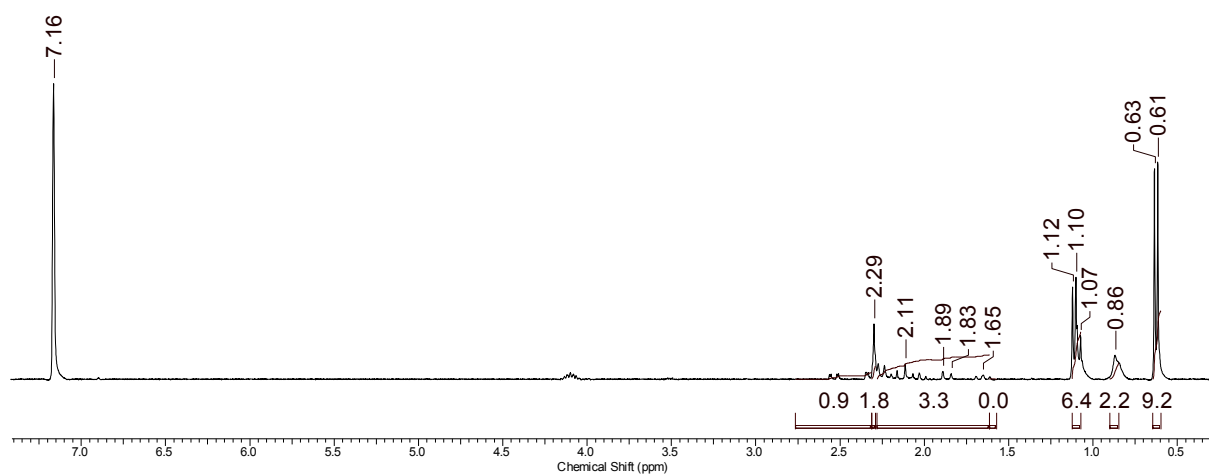


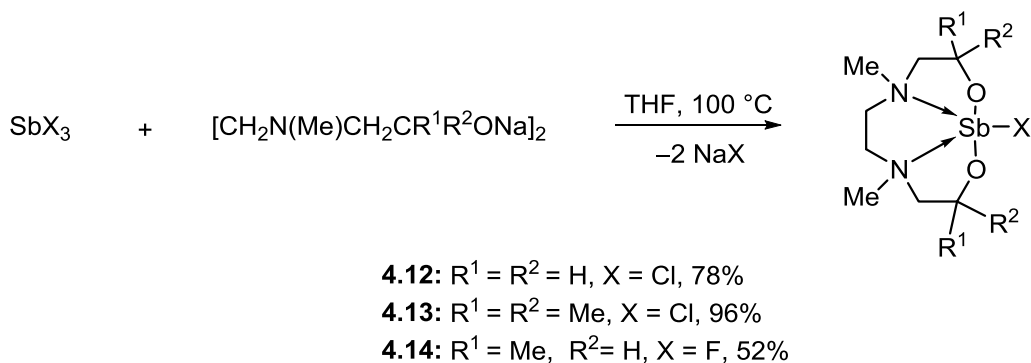
Abbildung 7:  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum von Verbindung 4.11 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencuster bei  $m/z$  323.0, welcher  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  zugeordnet wird. Ein Massencuster für ein Dimer wird nicht gefunden.

#### 4.3.2 Einführung eines zusätzlichen Donors im Ring – Darstellung von Stibatricycloundecanen

Da, wie in Verbindung 4.9 und 4.11 beobachtet, die Möglichkeit einer zweiten Koordination unter Bildung einer 3Z-4e-Bindung am Antimonatom besteht, wird ein zweiter Donor in den Liganden eingebaut. Hierbei werden verschiedene Liganden mit keiner, einer oder zwei Methylgruppen an den Positionen 3 und 9 dargestellt und untersucht (Schema 5).

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

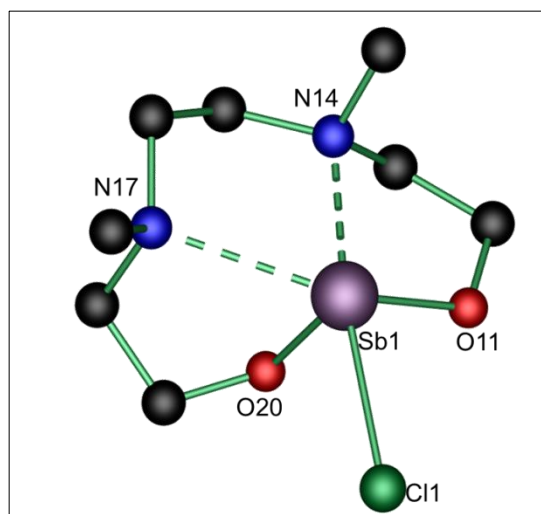


**Schema 5:** Darstellung der Stibabicycloundecane **4.12-4.14**.

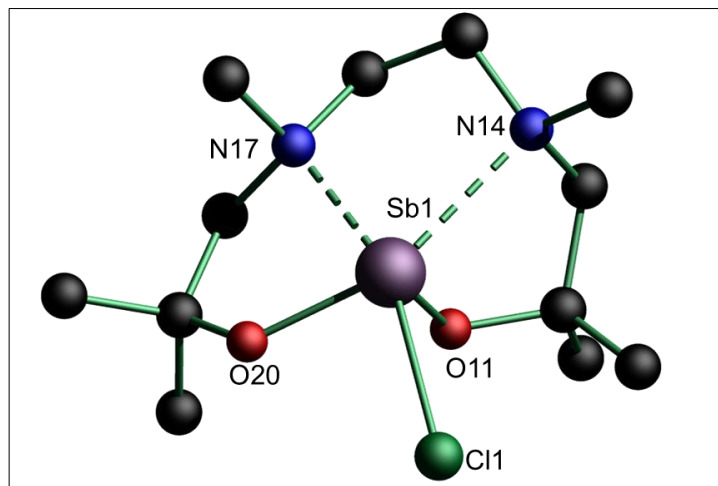
Es werden die Verbindung 1-Chlorido-*N,N'*-5,8-dimethyl-(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-stiba(II)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>undecan,  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (**4.12**), 1-Chlorido-*N,N'*-5,8-dimethyl-3,3,10,10-tetramethyl-(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-stiba(II)tricyclo-[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>-undecan,  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (**4.13**) und 1-Fluorido-*N,N'*-5,8-dimethyl-3,10-dimethyl-(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-stiba(II)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>undecan,  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CHMeO})_2\text{SbF}$  (**4.14**) erhalten.

##### 4.3.2.1 Festkörperstrukturen der Stibabicycloundecane

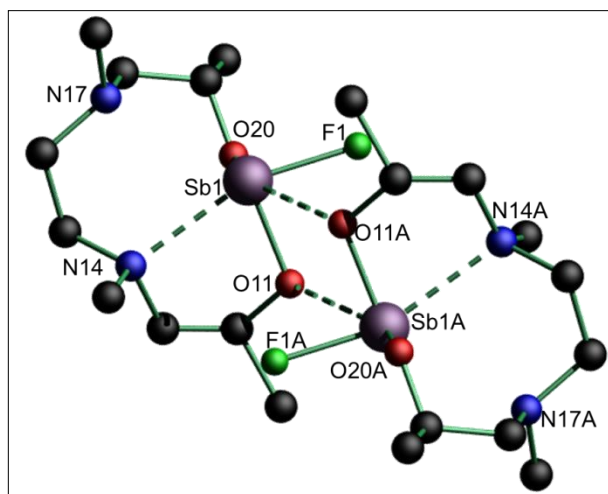
Die Verbindungen **4.12** – **4.14** sind farblose Feststoffe, welche aus heißem Toluol in kristalliner Form erhalten werden. Die Strukturen sind in den Abbildung 8 bis Abbildung 10 gezeigt.



**Abbildung 8:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **4.12**. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlordnungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **4.13**. Es sind zwei nur geringfügig unterschiedliche Moleküle in der Elementarzelle vorhanden. Es ist nur **4.13a** von beiden abgebildet. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlbindungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **4.14** gezeigt als Dimer. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlbindungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode A:  $x+1, -y+1, -z$

Das Chloridostibatricycloundecan **4.13** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, die sich geringfügig unterscheiden (**4.13a** und **4.13b**). Das Chloridostibatricycloundecan **4.14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit zeigt sowohl das *R,S*-Enantiomer als auch das *S,R*-Enantiomer. Das Fluoridostibatricycloundecan **4.15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Antimonatome in den Verbindungen **4.12-4.14** sind pentakoordiniert. Unter Einbeziehung des stereochemisch aktiven

Elektronenpaars am Antimonatom ergibt sich jeweils eine verzerrte, trigonal-bipyramidale Geometrie.

Die Sb(1)–Cl(1)-Abstände in **4.12** (2.6416(4) Å) und **4.13** (2.639(2) / 2.742(2) Å) sind in etwa gleich groß, aber verglichen mit den Chloridostibabicyclooctanen **4.4**, **4.5**, **4.9** und **4.11** (2.46–2.52 Å) größer. Der Sb(1)–F-Abstand in **4.14** (1.9988(18) Å) ist vergleichbar zum Fluoridostibabicyclooctan (1.98 Å). Wie in den Stibabicyclooctanen besetzen das Halogen- und das N(14)-Atom die axialen Positionen und die Sauerstoffatome O(11) und O(20) die äquatorialen Positionen. Die Koordination des zweiten Stickstoffatoms an das Antimonatom überkappt eine der Seitenflächen der hypothetischen trigonalen Bipyramide. In Übereinstimmung mit dem VSEPR-Modell, bestätigen die Abweichungen des X–Sb(1)–N(14)-Winkels vom idealen Winkel von 180° mit 159.75(3)° (**4.12**), 167.15(18)° / 164.37(19)° (**4.13**) und 157.91(8)° (**4.14**) die stereochemische Aktivität des Elektronenpaares am Antimonatom. Die Sb(1)–O(11)-Abstände (1.9791(11) Å (**4.12**), 1.966(7) / 1.988(7) Å (**4.13**), 1.977(2) Å (**4.14**)) und die Sb(1)–O(20)-Abstände (1.9686(10) Å (**4.12**), 1.969(6) / 1.971(7) Å (**4.13**), 1.975(2) Å (**4.14**)) unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die Sb(1)–N(14)-Abstände in **4.12** (2.6391(13) Å) und in **4.13** (2.385(8) / 2.345(7) Å) sind vergleichbar zu den Chloridostibabicyclooctanen und ebenfalls kürzer als in den bekannten Komplexen **4.D** mit Sb–N-Koordinationen.<sup>[19,20]</sup> Der Sb(1)–N(14)-Abstand in Verbindung **4.13** ist allerdings länger als die typischen Sb–N-Bindungslängen (2.406(7) Å). Allerdings ist er wiederum vergleichbar zu den dargestellten Chloridostibabicyclooctanen **4.9** und **4.11**. Die O(20)–Sb(1)–O(11)-Winkel sind bei allen drei Verbindungen sehr klein (**4.12** 92.21(5)°, **4.13** 87.9(3)°/89.9(3)°, **4.14** 90.76(9)°) und deutlich entfernt vom idealen Winkel 120° einer trigonalen Bipyramide. Sie entsprechen eher einem Oktaeder, was auf die zusätzliche intermolekulare Koordination des Sauerstoffatoms O(11A) zurückzuführen ist. Dadurch kommt es zur Dimerisierung unter Bildung eines Sb(1)–O(11)–Sb(1A)–O(11A)-Vierrings. Dies zeigt, dass hier der stärkere, weil Lewis-acidere Donor, dem Stickstoffatom N(17) vorgezogen wird. Der Sb(1)–N(17)-Abstand ist in Verbindung **4.14** dadurch auch etwas länger als in den Verbindungen **4.12** und **4.13**. Der Sb(1)–O(11A)-Abstand ist mit 3.330(2) Å weitaus länger als die übrigen Sb(1)–O-Abstände.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von **4.12–4.14**.

<b>Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 4.12–4.14</b>				
	<b>4.12</b>	<b>4.13a</b>	<b>4.13b</b>	<b>4.14</b>
	X = Cl	X = Cl	X = Cl	X = F
Sb(1)–X	2.6416(4)	2.639(2)	2.742(2)	1.9988(18)
Sb(1)–O(11)	1.9791(11)	1.966(7)	1.988(7)	1.977(2)
Sb(1)–O(20)	1.9686(10)	1.969(6)	1.971(7)	1.975(2)
Sb(1)–N(14)	2.3687(13)	2.385(8)	2.345(7)	2.514(3)
Sb(1)–N(17)	2.6391(13)	2.625(7)	2.613(8)	2.881(3)
Sb(1)–O(11)A	-	-	-	3.330(2)
O(20)–Sb(1)–O(11)	92.21(5)	87.9(3)	89.9(3)	90.76(9)
O(20)–Sb(1)–X	91.08(3)	86.38(19)	86.2(2)	87.26(9)
O(11)–Sb(1)–X	84.84(3)	90.2(2)	86.62(18)	83.94(8)
O(20)–Sb(1)–N(14)	86.45(5)	88.3(3)	90.6(3)	86.05(9)
O(11)–Sb(1)–N(14)	75.19(5)	77.9(3)	78.1(3)	75.13(9)
X–Sb(1)–N(14)	159.75(3)	167.15(18)	164.37(19)	157.91(8)
O(20)–Sb(1)–N(17)	71.62(4)	71.5(2)	71.7(3)	67.36(8)
O(11)–Sb(1)–N(17)	143.94(4)	143.4(3)	143.8(2)	135.62(9)
X–Sb(1)–N(17)	126.19(3)	117.29(19)	121.65(18)	130.02(8)
N(14)–Sb(1)–N(17)	71.89(5)	71.8(2)	71.4(3)	65.64(8)
O(20)–Sb(1)– O(11)A	-	-	-	157.70(8)
O(11)–Sb(1)– O(11)A	-	-	-	79.27(8)
F(1)–Sb(1)–O(11)A	-	-	-	72.00(7)
N(14)–Sb(1)–O(11)A	-	-	-	110.12(7)
N(17)–Sb(1)–O(11)A	-	-	-	132.73(7)

#### 4.3.2.2 Spektroskopische Daten der Stibabicycloundecane

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **4.12** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  1.56, 2.1 und 3.29, welche den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2^-$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2^-$  und  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen der Methylengruppen zugeordnet werden und ein Singulett bei 2.29, welches den  $\text{NCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird.

Das ESI-Massenspektrum von Verbindung **4.12** weist einen Massencluster bei  $m/z$  295.0 auf, der  $[M-Cl]^+$  zugeordnet wird. Eine passende Elementaranalyse wurde nicht erhalten. Ein möglicher Grund ist die Hygroskopie der Verbindung.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum in  $DMSO-d_6$  von Verbindung **4.13**, dargestellt in Abbildung 11, zeigt zwei Singulets gleicher Intensität bei  $\delta$  1.22 und 1.30, welche den  $CCH_3$ -Protonen zugeordnet werden. Die Sichtbarkeit von zwei Signalen zeigt, dass die  $N \rightarrow Sb$ -Koordination kinetisch inert auf der NMR-Zeitskala ist. Die  $NCH_3$ -Protonen sind hingegen chemisch und magnetisch äquivalent und zeigen ein breites Singulett bei  $\delta$  2.58. Die  $NCH_2$ -Protonen weisen ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  2.85 auf. Das  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektrum in  $DMSO-d_6$  zeigt insgesamt fünf Signale. Das Signal bei  $\delta$  32.0 wird dem  $NCH_3$ -Kohlenstoffatom zugeordnet. Bei dem Signal bei  $\delta$  32.4 handelt es sich um die  $C(CH_3)_2$ -Kohlenstoffatome. Das Signal bei  $\delta$  43.7 wird den  $NCH_2CH_2$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die  $NCH_2CMe_2O$ -Kohlenstoffatome werden dem Signal bei  $\delta$  55.7 zugeordnet. Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom wird bei  $\delta$  73.5 beobachtet.

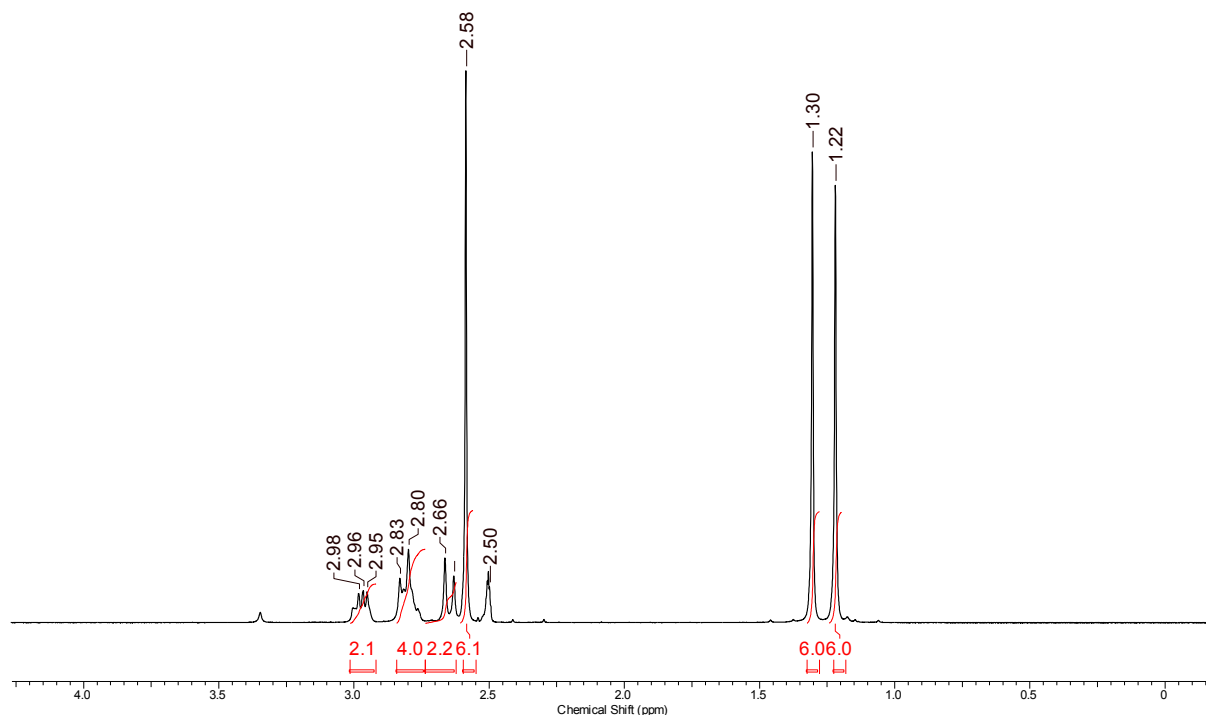


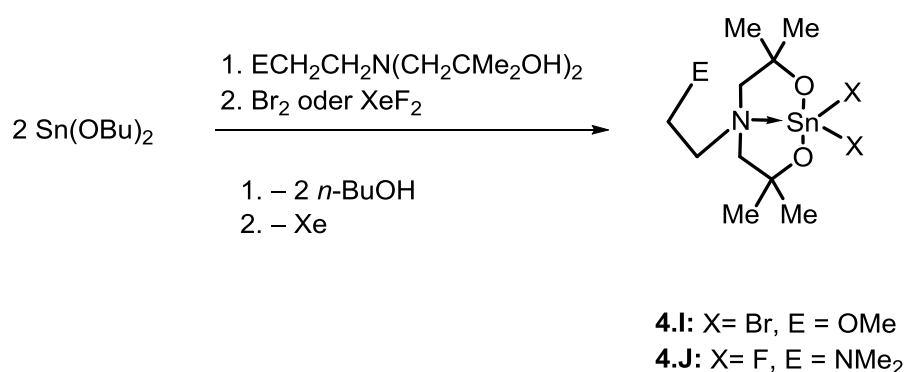
Abbildung 11:  $^1H$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4.13** in  $DMSO-d_6$ .

Verbindung **4.14** weist aufgrund des von vornherein nicht diastereomerenreinen Liganden ein sehr komplexes  $^1H$ -NMR- als auch  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum auf. Im

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden für die  $\text{CCH}_3$ -Protonen zwei Signale bei  $\delta$  1.16 und 1.18 detektiert. Bei  $\delta$  2.02 wird ein komplexes Aufspaltungsmuster beobachtet, welches den  $\text{CH}$ -Protonen zugeordnet wird. Die  $\text{NCH}_3$ -Protonen zeigen ein Singulett bei  $\delta$  2.11. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  2.33 wird den  $\text{NCH}_2\text{CHCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Protonen wird das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  3.54 zugeordnet. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist komplex. Es sind aufgrund der verschiedenen Isomere mehrere Signale im gleichen Bereich vorhanden. Die Signale im Bereich um 20.3 ppm werden den  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die  $\text{NCH}_3$ -Kohlenstoffatome werden dem Signal bei  $\delta$  43.1 zugeordnet. Das Signal um  $\delta$  55.5 wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet, während das Signal bei  $\delta$  65.0 den  $\text{NCH}_2\text{CHMe}$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet wird. Dem  $\text{CHMe}$ -Kohlenstoffatom hingegen wird das Signal bei  $\delta$  77.0 zugeordnet. Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta$  -77.1. Im negativen Modus des ESI-Massenspektrums sind Massencluster bei  $m/z$  411.0 und 527.0 sichtbar, welche  $[\text{M}+\text{CH}_2\text{Cl}_2+2\text{H}]^-$  bzw.  $[\text{M}+\text{L}-\text{F}]^-$  zugeordnet werden.

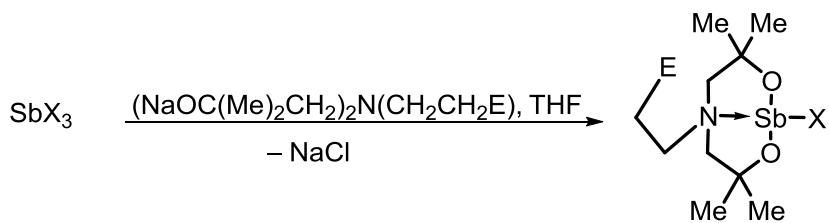
#### 4.3.3 Einführung einer zusätzlichen exozyklischen Donorfunktion

In Analogie zu den im Schema 6 gezeigten Zinnverbindungen werden entsprechende Antimonderivate **4.15-4.20** ebenfalls dargestellt (Schema 7).



**Schema 6:** Darstellung von Skorpionatverbindungen **I** und **J** des Zinns.<sup>[21]</sup>

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**4.15:**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $E = \text{OMe}$ , 87%

**4.16:**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $X = \text{F}$ ,  $E = \text{OMe}$ , 72%

**4.17:**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $E = \text{NMe}_2$ , 84%

**4.18:**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $X = \text{F}$ ,  $E = \text{NMe}_2$ , 78%

**4.19:**  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $E = \text{CH}_2\text{CN}$ , 98%

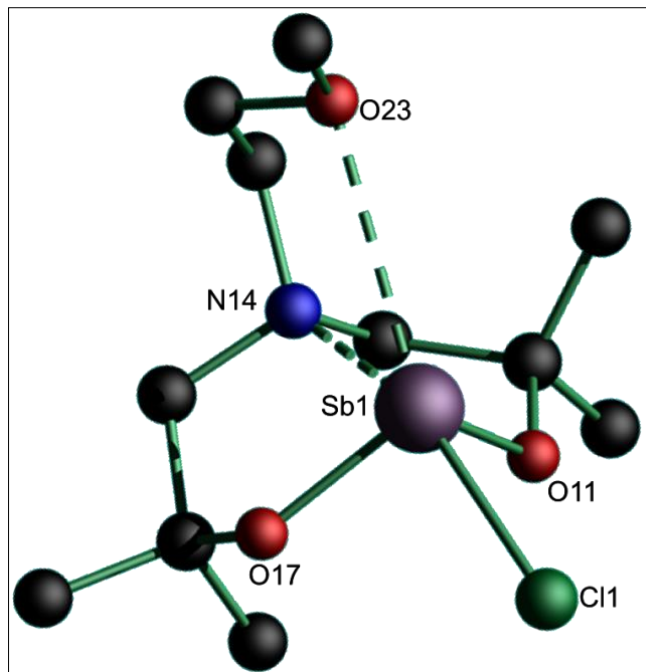
**4.20:**  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $X = \text{F}$ ,  $E = \text{CH}_2\text{CN}$ , 91%

**Schema 7:** Darstellung von Skorpiotatverbindungen **4.15-4.20**.

Von 1-Chlorido-5-methoxyethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan,  $(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (**4.15**) 1-Chlorido-5-dimethylaminoethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan,  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (**4.17**); 1-Fluorido-5-dimethylaminoethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan,  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbF}$  (**4.18**) und 1-Chlorido-5-butyronitril-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan,  $(\text{NC}(\text{CH}_2)_3)\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (**4.19**) werden durch Umkristallisation aus Toluol Kristalle erhalten, welche für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

#### 4.3.3.1 Festkörperstrukturen der Pseudostibatrane und Vergleich mit analogen Zinnverbindungen

Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 12 - Abbildung 18 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 am Ende dieses Kapitels aufgeführt. In diesem Abschnitt werden diese Verbindungen mit ihren zinnanalogen Verbindungen nacheinander verglichen.

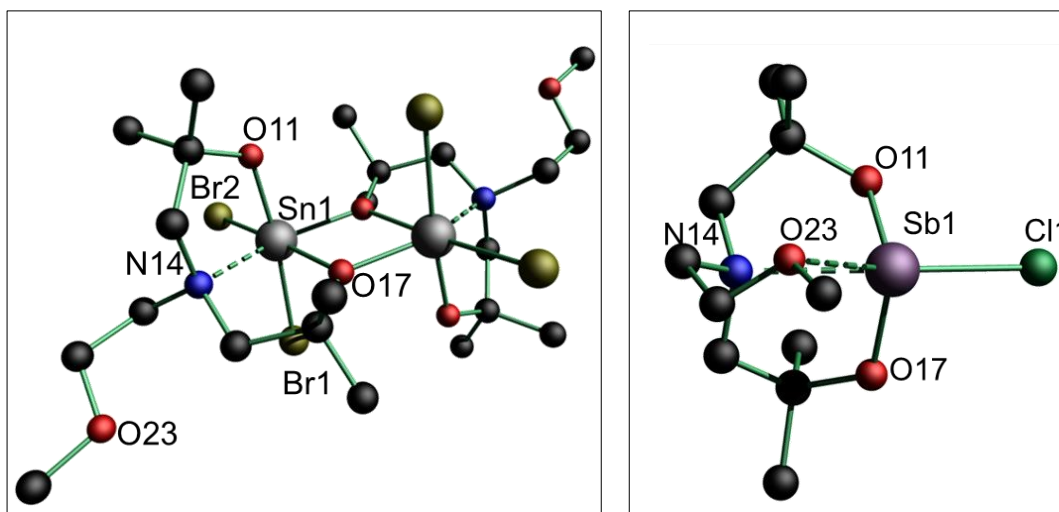


**Abbildung 12:** Molekülstruktur von Verbindung **4.15**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **4.15** kristallisiert monoklin der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Verbindung **4.15** ist propellerartig aufgebaut. Das Antimonatom ist pentakoordiniert. Die Geometrie um das Antimonatom entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide und wie bei den bereits vorgestellten Verbindungen befinden sich das N(14)- und das Cl(1)-Atom in der axialen Ebene. Der Sb(1)–N(14)-Abstand entspricht mit 2.483(2) Å den bekannten Abständen der Stibabicyclooctane ohne zusätzlichen Donor (vgl. 4.3.1.1, 2.38 bis 2.47 Å) und ist größer als die Abstände, welche für die koordinierenden Stickstoffatome in den Stibabicycloundecanen beobachtet werden. Dieser Abstand ist aber kleiner als der Abstand der nichtkoordinierenden Stickstoffatome in den Stibabicycloundecanen. Dies deutet darauf hin, dass durch die zusätzliche O(23)–Sb(1)-Koordination die ebenfalls koordinative N(14)–Sb(1)-Bindung geschwächt wird. Der Sb(1)–Cl(1)-Abstand von 2.5045(7) Å ist länger als in den Stibabicyclooctanen ohne zusätzliches Donoratom (vgl. **4.5** (2.48) Å), aber kürzer als in den Stibabicycloundecanen (vgl. **4.12**, **4.13** 2.65 Å). Somit wird auch die zweite axiale Bindung durch die zusätzliche Koordination verlängert, aber nicht so stark wie in den Verbindungen **4.12** und **4.13**. Der Cl(1)–Sb(1)–N(14)-Winkel ist mit 151.93(5)° vergleichbar zu Verbindung **4.5** (152.5(4)°). Der Sb(1)–O(23)-Abstand ist mit 3.1183(18) Å sehr lang, aber noch innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (3.58 Å)<sup>[18]</sup>. Der

O(11)–Sb(1)–O(17)-Winkel ist mit  $102.25(7)^\circ$  vergleichbar zu der analogen Verbindung **4.5** ohne zusätzliches Donoratom ( $102.25(7)^\circ$ ). Dies gilt auch für den O(17)–Sb(1)–N(14)-Winkel (**4.15**  $77.16(7)^\circ$ , **4.5**  $76.3(4)^\circ$ ) und den O(11)–Sb(1)–N(14)-Winkel (**4.15**  $75.06(7)^\circ$ , **4.5**  $76.3(4)^\circ$ ). Diese Verbindung ist somit strukturell sehr ähnlich zu Verbindung **4.5**.

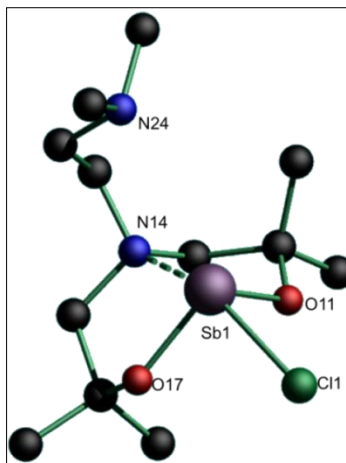
Die Verbindung **4.15** ist deutlich unterschiedlich zur vergleichbaren Sn(IV)-Verbindung **4.1**<sup>[21]</sup> (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Vergleich von  $\text{LSnBr}_2$  (**4.1**)<sup>[21]</sup> Symmetriecode A:  $-x+1, -y, -z+2$  (links) mit Verbindung **4.15** (rechts). Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Es ist deutlich sichtbar, dass in Verbindung **4.15** das Methoxysauerstoffatom deutlich zum Antimonatom zugewandt ist und koordiniert, während in der analogen Zinnverbindung das OMe-Sauerstoffatom gänzlich vom Metallzentrum wegzeigt. Stattdessen wird eine Dimerisierung unter Vierringbildung über die Sauerstoffatome O(11) und O(11A) beobachtet.

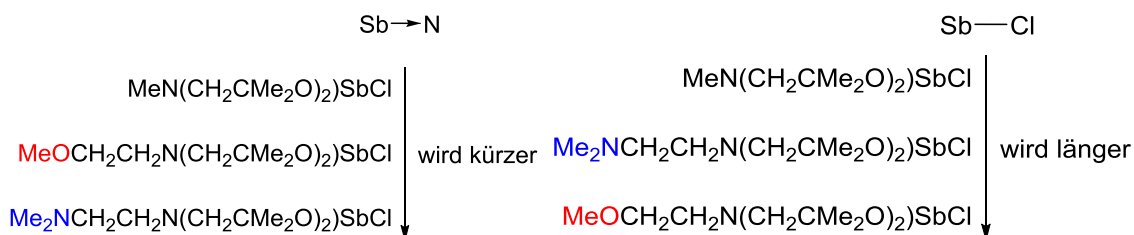
Verbindung **4.17** ist ebenfalls eine Skorpionatverbindung, welche in diesem Fall eine  $\text{NMe}_2$ -Gruppe als Donor beinhaltet. Verbindung **4.17** ist in Abbildung 14 gezeigt. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 angegeben.



**Abbildung 14:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **4.17**. Alle Wasserstoffatome und Fehlbindungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

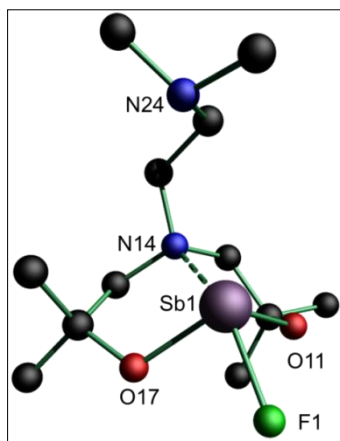
Verbindung **4.17** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Der Sb(1)–Cl(1)-Abstand ist mit 2.4860(7) Å etwas größer als bei Verbindung **4.5**, welche kein zusätzliches Donoratom besitzt (2.476(6) Å), aber kürzer als bei Verbindung **4.15** (2.5045(7) Å). Der Sb(1)–N(14)-Abstand ist mit 2.486(2) Å vergleichbar zu Verbindung **4.15**. Die Sb(1)–O(11/17)-Bindungen sind mit 1.9645(16) Å bzw. 1.9823(17) Å ebenfalls vergleichbar zu Verbindung **4.15**. Der Sb(1)–N(24)-Abstand liegt bei 3.3713(21) Å und befindet sich somit knapp außerhalb der Länge von 3.3 Å, bei der man von einer Koordination sprechen kann. Die Winkel um das Antimon sind vergleichbar mit Verbindung **4.15**. Der O(17)–Sb(1)–N(14)-Winkel ist mit 74.98(7)° etwas kleiner als bei Verbindung **4.15** (77.16(7)°). Auch der Cl(1)–Sb(1)–N(14)-Winkel ist mit 149.04(6)° kleiner. Dies ist ein Hinweis auf stärkere intramolekulare Bindungen innerhalb des Achtrings.

Die beiden chloridhaltigen Skorpionatverbindungen **4.15** und **4.17** werden mit der strukturell ähnlichen Verbindung **4.5** hinsichtlich ihrer Sb–N und Sb–Cl-Bindungslänge verglichen. Abbildung 15 zeigt die Verbindungen sortiert nach der Sb–N und Sb–Cl-Bindungslänge.



**Abbildung 15:** Trends der Sb–N- bzw. Sb–Cl-Abstände.

Die Reaktion von Verbindung **4.17** mit Fluorierungsmitteln ergibt das entsprechende Fluoridostiban **4.18**. Die Verbindung wird durch Umkristallisieren aus heißem Toluol kristallin erhalten. Die Kristallstruktur von Verbindung **4.18** ist in Abbildung 16 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 angegeben.

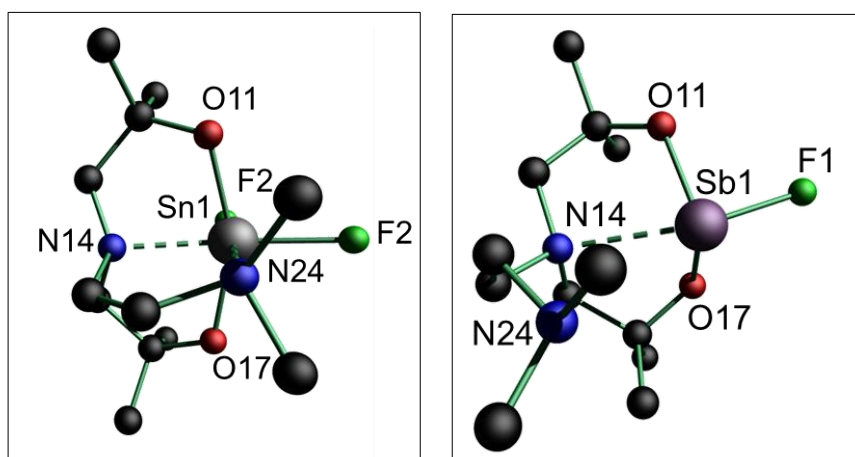


**Abbildung 16:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **4.18**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **4.18** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in einer Elementarzelle. Der Sb(1)–F(1)-Abstand liegt mit 1.9843(19) Å im erwarteten Bereich.<sup>[20]</sup> Die Sb(1)–O(11)- bzw. Sb(1)–O(17)-Abstände ist mit 1.986(2) Å bzw. 1.9667(19) Å vergleichbar mit den bereits vorgestellten Skorpionatverbindungen. Der Abstand zwischen Sb(1) und N(24) ist mit 3.5269(26) Å zu groß, um von einer Koordination zu sprechen.

Der Vergleich zwischen der analogen  $\text{LSnF}_2$ -Verbindung **4.J** und der  $\text{LSb(III)F}$ -Verbindung **4.18** in der Seitenansicht in Abbildung 17 zeigt, dass auch hier das Donorverhalten umgekehrt ist. Während in Verbindung **4.J** der Stickstoff-Donor des zusätzlichen Henkels senkrecht über dem Zinnatom steht und es koordiniert (2.2628(5) Å), orientiert sich in Verbindung **4.18** das Stickstoffatom N(24) vom Antimon-Zentrum weg.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Abbildung 17:** Vergleich von  $\text{LSn(IV)F}_2$  <sup>[21]</sup> **4.J** (links) und  $\text{LSb(III)F}$  **4.18** (rechts). Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlbindungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Insgesamt lässt dieser, sowie der in Abbildung 13 gezeigte Vergleich, den Schluss zu, dass beim Antimon die Unterschiede zwischen Hyperkoordination und keiner Koordination geringer ausfallen als bei den analogen Zinnverbindungen **4.I** und **4.J**. Dies wird durch DFT-Rechnungen an den Antimonverbindungen unterstützt.

Die DFT-Rechnungen wurden mit Gaussian<sup>[22]</sup> durchgeführt. Das reine BP86<sup>[23]</sup> Funktional, das hybridische B3LYP<sup>[24]</sup> Funktional und das dispersive wB97xD<sup>[25]</sup> Funktional mit einem Basissatz von def2-TZVP<sup>[26]</sup> wurden für die Geometrie Optimierung benutzt. Die resultierenden Sb–E-Abstände für **4.15** und **4.17** sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3:** DFT-Rechnungen zu den Pseudostibatränen **4.15** und **4.17**.

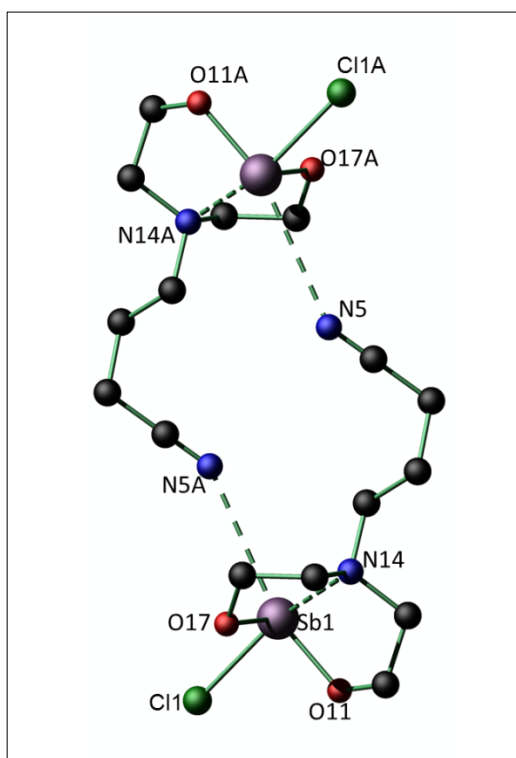
Berechnete und experimentelle Sb–E-Abstände in Å					
Basissatz		Experimentell	BP86	B3LYP	wB97xD
<b>4.15</b>					
koord.	Sb–O	3.1183(18)	3.3595	3.3695	3.3380
nicht koord.	Sb–O	-	3.3602	3.3696	3.3380
<b>4.17</b>					
koord.	Sb–N	-	3.4193	3.3714	3.4248
nicht koord.	Sb–N	3.3713(21)	3.4193	3.4792	3.3806

Sowohl die Optimierung ausgehend von der Struktur mit zusätzlichen Donor→Sb-Koordination als auch ohne Letztere führen zur gleichen Struktur, die eine schwache Koordination zeigt. Auffällig ist, dass bei der OMe-substituierten Verbindung **4.15** bei

allen Funktionalen ein längerer Abstand gefunden wird als im Festkörper (3.1183(18) Å). Der kürzeste Abstand wird bei dem dispersiven Funktional wB97xD erhalten. Bei allen drei Funktionalen ist der Abstand in der optimierten Struktur unabhängig vom gewählten Ausgangspunkt. Dies bedeutet, dass der kürzere Abstand im Festkörper wahrscheinlich durch Packungseffekte erhalten wird. Der berechnete Sb–N-Abstand in **4.17** ist stark abhängig vom gewählten Funktional. Bei der Optimierung mit dem B3LYP Funktional ausgehend von einer koordinierten Startstruktur wird ein Sb–N Abstand von 3.3714 Å erhalten, der in etwa dem Abstand im Festkörper (3.3713(21) Å) entspricht. Die übrigen erhalten Abstände sind größer.

Die Reaktion von *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxyethyl)amin mit  $\text{SbCl}_3$  ergab unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Schema 7) das entsprechende Pseudostibatran  $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  **4.19**.

Kristalle der Verbindung, welche zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden aus heißem Toluol erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt.



**Abbildung 18:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Dimers von Verbindung **4.19**. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlorderungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode A: 2–x, 1–y, 1–z.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

Verbindung **4.19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der Sb(1)–Cl(1)-Abstand ist mit 2.5075(7) Å vergleichbar zu den anderen Antimon-Verbindungen. Auch die Sb(1)–O(11)- bzw. der Sb(1)–O(17)-Abstände sind mit 1.9741(16) Å bzw. 1.9750(16) Å ähnlich wie bei den übrigen Stibabicyclooctanen. Nur der Sb(1)–N(14)-Abstand ist mit 2.421(2) Å kürzer. Das Nitril-Stickstoffatom koordiniert nicht das Antimonatom desselben Moleküls. Dieser Abstand beträgt 6.3937(24) Å. Der intermolekulare N(5A)-Sb(1)-Abstand beträgt 3.4260(23) Å. So entsteht das in Abbildung 18 gezeigte Dimer.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von **4.15**, **4.17**, **4.18**, **4.19**.

<b>Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 4.15, 4.17, 4.18, 4.19.</b>				
	<b>4.15</b>	<b>4.17</b>	<b>4.18</b>	<b>4.19</b>
	X = Cl	X = Cl	X = F	X = Cl
Sb(1)–X	2.5045(7)	2.4860(7)	1.9843(19)	2.5075(7)
Sb(1)–O(11)	1.9828(16)	1.9645(16)	1.986(2)	1.9741(16)
Sb(1)–O(17)	1.9673(17)	1.9823(17)	1.9667(19)	1.9750(16)
Sb(1)–N(14)	2.483(2)	2.486(2)	2.530(3)	2.421(2)
Sb(1)...E	3.1183(18)	3.3713(21)	3.5269(26)	6.3937(24)
O(17)–Sb(1)–O(11)	102.25(7)	103.33(8)	101.83(9)	99.59(7)
O(17)–Sb(1)–X	88.11(5)	84.19(5)	85.52(8)	83.89(5)
O(11)–Sb(1)–X	85.12(5)	86.38(5)	84.47(8)	88.38(6)
O(17)–Sb(1)–N(14)	77.16(7)	74.98(7)	75.65(8)	77.16(7)
O(11)–Sb(1)–N(14)	75.06(7),	76.67(7)	73.91(9)	78.15(7)
X–Sb(1)–N(14)	151.93(5)	149.04(6)	147.40(8)	154.42(5)

#### 4.3.3.2 Spektroskopische Daten zu den Pseudostibatranen

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in DMSO- $d_6$  von Verbindung **4.15** zeigt jeweils ein Singulett bei  $\delta$  1.26 und 1.29, welches den  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird. Die Dubletts bei  $\delta$  2.92 und 3.10 ( $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14$  Hz) werden den  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Die gemessene Kopplung ist größer als bei den vorher diskutierten Verbindungen (7 Hz). Dies deutet auf eine geminale Kopplung hin. Das gebildete AB-System weist einen deutlichen Dacheffekt auf. Die beobachtete geminale Kopplung weist auf die Diastereotopie der beteiligten Protonen hin. Dies unterstützt die Annahme, dass der

Methoxy-Donor das Antimonatom koordiniert. Das Singulett bei 3.28 ppm wird den  $\text{OCH}_3$ -Protonen zugeordnet sowie das komplexe Aufspaltungsmuster bei 3.63 ppm den verbrückenden  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta 27.4$ , welches den  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet wird, sowie Signale bei  $\delta 30.0$ ,  $32.2$  und  $67.0$ , welche den verbrückenden  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatomen, den  $\text{NCH}_2$ -Kohlenstoffatomen sowie dem quartären Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Die Resonanz des  $\text{OCH}_3$ -Kohlenstoffatoms wird bei  $\delta 68.8$  beobachtet. Die Identität der Verbindung wurde über eine Elementaranalyse bestätigt.

Ausgehend von  $\text{SbF}_3$  wird auf dem etablierten Weg die fluorhaltige Verbindung  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbF}$  (**4.16**) dargestellt. Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die gleichen, leicht breiteren Signale wie auch Verbindung **4.15**. Verbindung **4.16** weist ein  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal in  $\text{CDCl}_3$  bei  $\delta -91.5$  auf. Im ESI-Massenspektrum wird im positiven Modus ein Massencluster bei  $m/z 338.0$  beobachtet, welcher dem Kation  $[\text{M}-\text{F}]^+$  zugeordnet wird.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4.17** zeigt keine klaren Aufspaltungsmuster. Das breite Singulett bei  $\delta 1.22$  wird den  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Die Signale zwischen  $\delta 2.26$  und  $2.89$  werden den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet. Alle Signale erscheinen stark verbreitert. Eine Kopplung ist nicht auszumachen. Die Resonanz bei  $\delta 2.61$  ist wiederum ein scharfes Singulett, welches den  $\text{NCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{DMSO}-d_6$  zeigt ein Signal bei  $\delta 29.0$ , welches den  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatome zugeordnet wird. Das Signal bei  $\delta 45.5$  wird dem  $\text{NCH}_3$ -Kohlenstoffatom zugeordnet. Die  $\text{CH}_2\text{CMe}_2$ -Kohlenstoffatome werden der Resonanz bei  $\delta 69.9$ , die  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatomen dem Signal bei  $\delta 71.0$  zugewiesen. Aufgrund geringer Intensität wurde das Signal der quartären Kohlenstoffatome nicht beobachtet. Im ESI-MS wird im positiven Modus ein Massencluster bei  $m/z 351.0$  gefunden, welches  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  zugeordnet wird. Die Elementaranalyse wird passend für  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Sb} \cdot 0.167$  Toluol erhalten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{DMSO}-d_6$  von Verbindung **4.18** zeigt ein breites Singulett bei  $\delta 1.58$ , welches den  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugewiesen wird. Das scharfe Singulett bei  $\delta 2.55$  wird den  $\text{NCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei

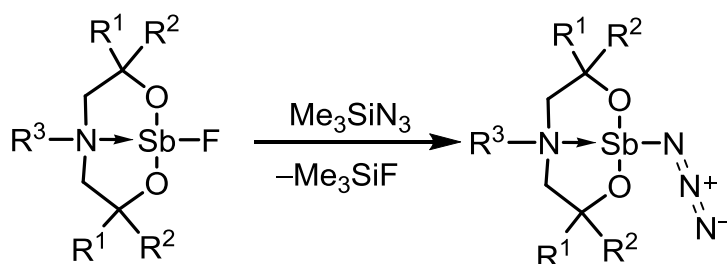
$\delta$ 2.90 ist den  $CCH_2$ -Protonen zuzuordnen, während das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta$ 3.36 den  $CH_2CH_2$ -Protonen zuzuordnen ist. Das  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektrum in  $DMSO-d_6$  zeigt ein Signal bei  $\delta$ 28.0, welches den  $CCH_3$ -Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Das Signal bei  $\delta$ 30.6 wird den  $NCH_2CCH_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet. Das Signal bei  $\delta$ 45.5 wird den  $NCH_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet. Das Signal bei  $\delta$ 70.6 wird den  $NCH_2CH_2$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert. Im ESI-Massenspektrum wird im positiven Modus ein Massencluster bei  $m/z$  351.0 beobachtet, welches  $[M-Cl]^+$  zugeordnet wird.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum in  $C_6D_6$  weist Verbindung **4.19** ein Quintett bei  $\delta$ 1.83 ( $^3J(^1H-^1H) = 7$  Hz) für die  $NCCH_2CH_2$ -Protonen auf. Den  $NCCH_2CH_2$ -Protonen wird das Triplet bei  $\delta$ 2.49 ( $^3J(^1H-^1H) = 7$  Hz) zugeordnet. Die  $OCH_2$ - und  $NCH_2$ -Protonen bilden ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta$ 2.65 bzw. 3.66. Im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum in  $C_6D_6$  wird den  $NCCH_2CH_2$ -Kohlenstoffatomen das Signal bei  $\delta$ 13.9 zugeordnet. Genauso verhält es sich auch bei  $NCH_2CH_2O$ -Kohlenstoffatomen, die bei einem Signal von  $\delta$ 53.8 zusammenfallen. Den  $NCH_2$ -Kohlenstoffatomen wird das Signal bei  $\delta$ 61.9 zugeordnet. Dem  $NC$ -Kohlenstoffatom wird das Signal bei  $\delta$ 124.9 zugeordnet. Im ESI-Massenspektrum werden Massencluster bei  $m/z$  290.9 und 463.1 beobachtet, welche  $[M-Cl]^+$  und  $[M-Cl+L]^+$  zugeordnet werden.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Fluorderivats **4.20** in  $C_6D_6$  zeigt ein Quintett bei 0.99 ppm mit einer Kopplung von  $^3J(^1H-^1H) = 7$  Hz für die  $NCCH_2CH_2$ -Protonen. Den  $NCCH_2$ -Protonen wird das Triplet bei 1.42 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J(^1H-^1H) = 7$  Hz zugeordnet. Die  $NCH_2$ -Protonen bilden bei 1.8 ppm ein komplexes Aufspaltungsmuster, ebenso wie die  $OCH_2$ -Protonen bei 3.05 ppm. Im Vergleich zur Chlorverbindung **4.19** sind die Signale hochfeldverschoben. Das  $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektrum in  $C_6D_6$  zeigt ein Signal bei  $-83.79$  ppm. Im ESI-MS-Spektrum wird ein Massencluster bei  $m/z$  291.0 beobachtet, der  $[M-F]^+$  zugeordnet wird sowie ein Massencluster bei  $m/z$  601.0, welcher  $[M_2-F]^+$  zugeordnet wird.

## 4.3.4 Darstellung der Azid-substituierten Stibabicyclooctanen

Die Reaktion der Fluoridostibabicyclooctane **4.6**, **4.7**, **4.14**, **4.16**, **4.18** und **4.20** (s. 4.3.1 und 4.3.3) mit Trimethylsilylazid ergibt die entsprechenden Azidostibabicyclooctane **4.21-4.26**. Die Reaktion wird ohne Lösungsmittel durchgeführt und verläuft innerhalb von Minuten vollständig. Alle Verbindungen sind wie die von SCHULZ dargestellten Organoantimondiazide<sup>[27]</sup>, aber im Gegensatz zu seinen Triaziden<sup>[28]</sup> und einfachen und basenstabilisierten Polyaziden<sup>[29]</sup>, druck- und hitzestabil.



**4.21:**  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$ , 98%

**4.22:**  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = n\text{-Butyl}$ , 97%

**4.23:**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = n\text{-Butyl}$ , 85%

**4.24:**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ , 93%

**4.25:**  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ , 68%

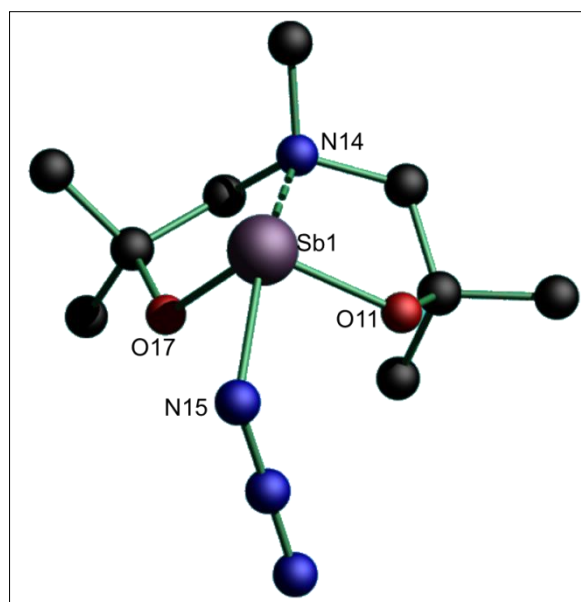
**4.26:**  $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , 93%

**Schema 8:** Darstellung der Azidverbindungen **4.21-4.26**.

Die Triebkraft der Reaktion ist die Entstehung des Trimethylfluorsilans, welches aus der Reaktionsmischung entweicht und somit das Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt. Kristalle von  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$  **4.21**,  $n\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$  **4.23**,  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$  **4.24** sowie  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$  **4.26** wurden nach Umkristallisieren aus Chloroform oder Benzol erhalten und die Molekülstrukturen sind in Abbildung 19, Abbildung 20, Abbildung 22 und Abbildung 23 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 gezeigt. Die Verbindung  $n\text{-BuN}(\text{CH}_2\text{CHMeO})_2\text{SbN}_3$  **4.22** wird in Form farbloser, kristalliner Nadeln erhalten.

## 4.3.3.1 Festkörperstrukturen der Azid-substituierten Stibabicyclooctanen

Verbindung **4.21** kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $P3_2$  mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. In jeder Elementarzelle sind zwei leicht unterschiedliche Moleküle enthalten. Die Molekülstruktur von Verbindung **4.21** ist in Abbildung 19 gezeigt. Ebenso wie die Eduktverbindung **4.5** ist Verbindung **4.21** monomer. In Bezug auf die Bindungslängen ist Verbindung **4.21** nur unwesentlich unterschiedlich zur Ausgangsverbindung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



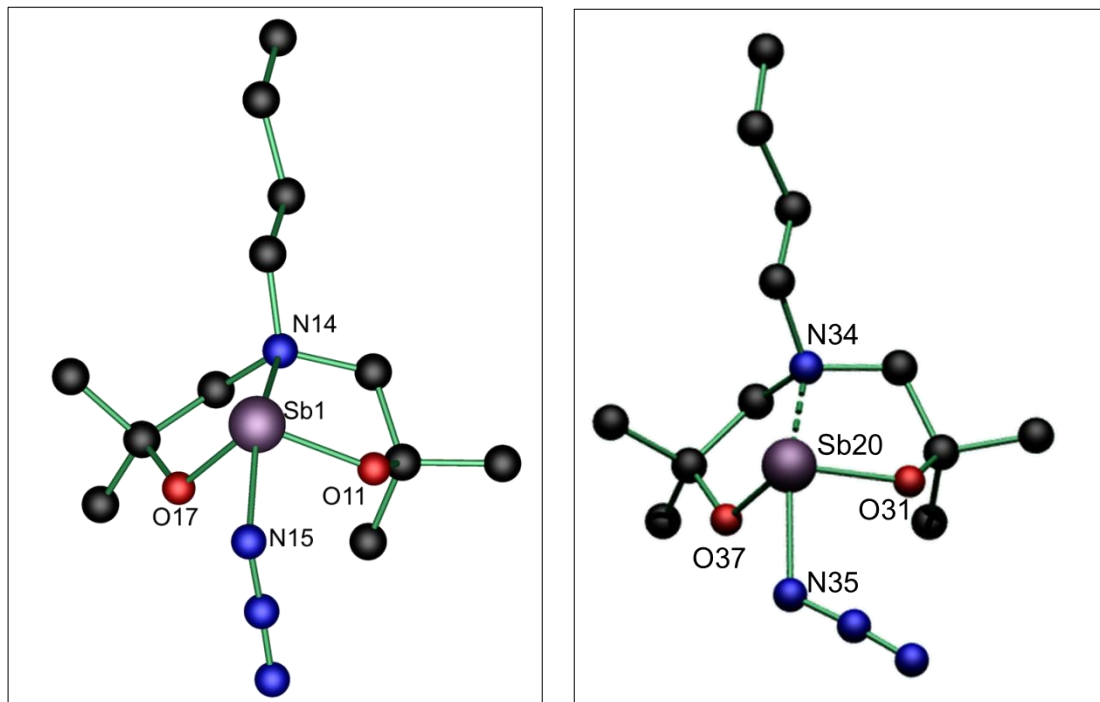
**Abbildung 19:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von **4.21a**. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlorderungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. **4.21b** ist ein nur unwesentlich unterschiedliches Isomer und ist nicht gezeigt.

Die Sb(1)–O(11/17)-Bindungen sind mit 1.980(5) bzw. 1.961(5) Å nahezu identisch zur Ausgangsverbindung (1.949(3) / 1.970(3) Å). Dies gilt ebenfalls für den Vergleich der Sb(1)–N(14)-Abstände (2.385(7) bzw. 2.382(7) Å) mit dem Ausgangsmaterial **4.5** (2.380(4) Å). Der Sb(1)–N(15)<sub>Azid</sub>-Abstand von 2.161(8) Å ist im Vergleich mit den koordinativen Bindungen kurz. Die Azidgruppe befindet sich in *trans*-Anordnung zur *N*-Methylgruppe.

Strukturell sehr ähnlich zu Verbindung **4.21** ist Verbindung **4.23**, die anstelle der kurzen Methylgruppe eine *n*-Butylgruppe am Stickstoffatom besitzt. Auch hier befinden sich kristallographisch zwei leicht unterschiedliche Moleküle in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 20 gezeigt. Verbindung **4.23**

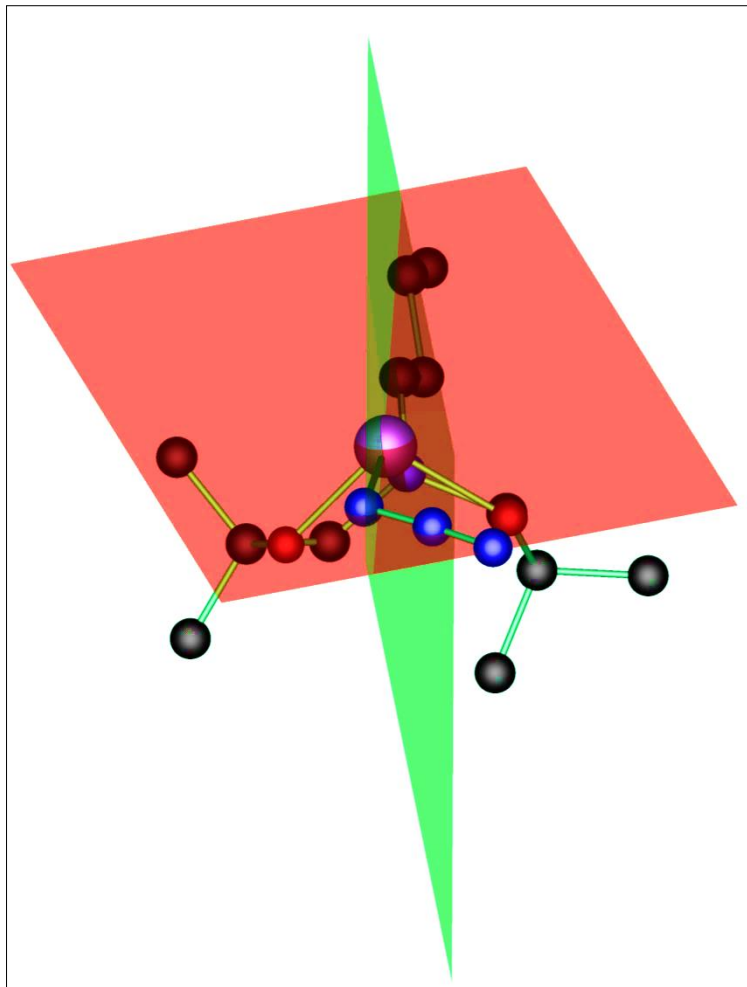
#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



**Abbildung 20:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Molekül **4.23a** (links) und **4.23b** (rechts). Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlorderungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich beide Moleküle des Stibabicyclooctans sowie 1.5 Benzolmoleküle, welche nicht dargestellt sind.

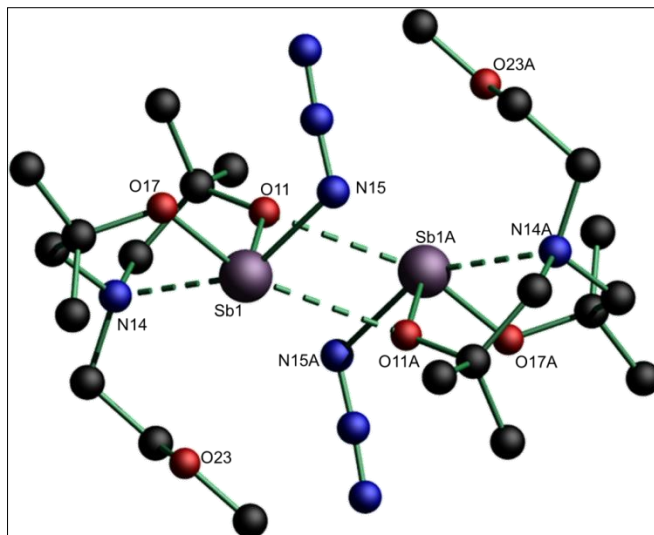
Bei **4.23a** ist die Azidgruppe in der gleichen Ebene wie die *n*-Butylgruppe, ähnlich wie bei Verbindung **4.21**, bei **4.23b** befindet sich die Azidgruppe in einer Ebene etwa senkrecht zur *n*-Butylgruppe (Abbildung 21). Der Winkel zwischen den Ebenen beträgt  $85.375(3)^\circ$ .



**Abbildung 21:** Ebenen durch C(17)–N(14)–Sb(1) und N(15)–N(16)–N(17) in Verbindung **4.23b**.

Die Sb(1)–O(11/17)-Abstände sind mit 1.9829(19) /1.9786(19) Å bzw. 1.9786(19) /1.9680(15) Å im gleichen Bereich wie bei den übrigen Stibabicyclooctanen. Die Sb(1)–N(14)-Koordination ist mit 2.440(2) /2.410(2) Å ebenfalls vergleichbar zu den halogensubstituierten Verbindungen **4.9** und **4.11**. Der N(14)–Sb(1)–N(15)-Winkel ist mit 151.88(8)/148.47(9)° ebenfalls im gleichen Bereich wie die entsprechenden Winkel zu den Halogeniden.

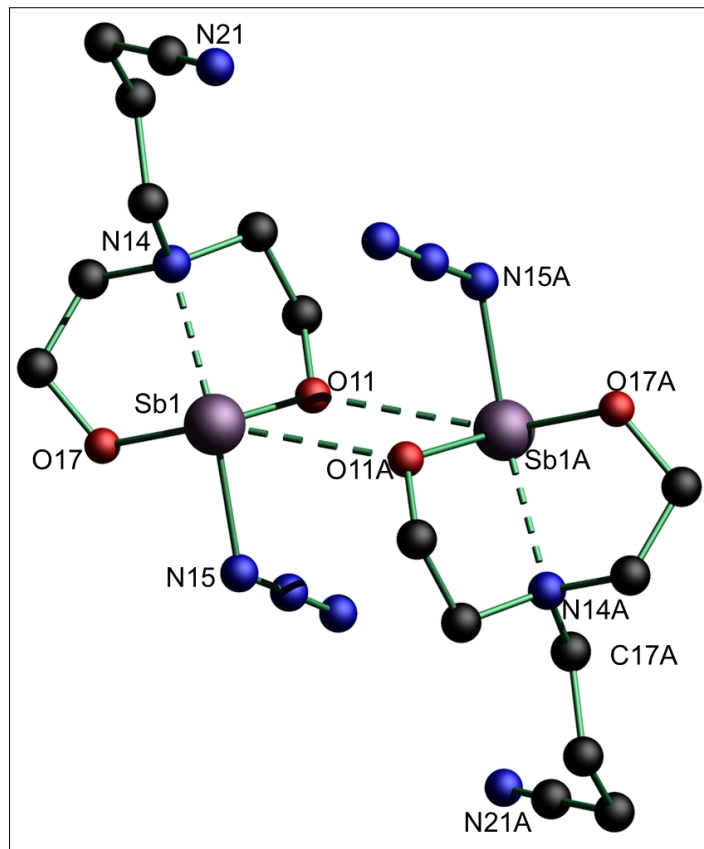
In einer analogen Reaktion wird die Skorpionatverbindung **4.16** mit Trimethylazid umgesetzt und das entsprechende Azid **4.24** isoliert. Kristalle von Verbindung **4.24** werden aus der Reinsubstanz erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 22 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



**Abbildung 22:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Dimers von Verbindung **4.24**. Alle Wasserstoffatome und geringer besetzte Fehlordinungen wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **4.24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das Antimonatom ist pentakoordiniert und weist eine verzerrt pseudo  $\Psi$  bipyramidale Konformation auf. Die Verbindung dimerisiert unter Ausbildung eines Sb–O–Sb–O-Vierrings. Der Sb(1)–O(11/17)-Abstand von 1.9711(12) bzw. 1.9745(12) Å ist vergleichbar zur halogensubstituierten Verbindung **4.15** (1.9826(16) bzw. 1.9673(17) Å), genau wie der Sb(1)–N(1)-Abstand von 2.5051(14) Å. Beide Abstände liegen in der gleichen Größenordnung der bereits vorgestellten Verbindungen.

Kristalle von Verbindung **4.26** werden nach Umkristallisieren aus Benzol erhalten. Verbindung **4.26** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Auch hier gibt es zwei leicht unterschiedliche Moleküle und jedes dieser Moleküle bildet über ein Sauerstoffatom ein Dimer aus. Das Dimer von **4.26a** ist in Abbildung 23 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.



**Abbildung 23:** Molekülstruktur und Atomnummerierung des Dimers von Verbindung **4.26a**. Verbindung **4.26b** ist nur unwesentlich unterschiedlich und hier nicht gezeigt.

Die Sb(1)–O(11/17)-Bindungen sind mit 1.982(2)/1.985(2) Å und 1.991(2)/1.987(2) Å vergleichbar zu den übrigen Aziden und nur wenig kürzer als bei der analogen chloridsubstituierten Verbindung **4.19**. Die Differenz der Abstände zwischen den beiden leicht unterschiedlichen Strukturen liegt bei etwa 0.03 Å. Nur der Sb(1)–O(11A)-Abstand unterscheidet sich um mehr als 0.1 Å. Der Winkel zwischen der Ebene durch C(17)–N(14)–Sb(1) und der Ebene N(15)–N(16)–N(17) beträgt in **4.26a** 34.07° und in **4.26b** 56.55°. Je größer dieser Winkel ist, desto sterisch behindernder wird der Azid-Substituent und eine Dimerisierung wird erschwert.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 4.21, 4.23, 4.24 und 4.26.

<b>Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 4.21, 4.23, 4.24</b>					
	<b>4.21a</b>	<b>4.21b</b>	<b>4.23a</b>	<b>4.23b</b>	<b>4.24</b>
Sb(1)–O(11)	1.980(5)	1.977(5)	1.9829(19)	1.9786(19)	1.9711(12)
Sb(1)–O(17)	1.961(5)	1.963(5)	1.9786(15)	1.9680(15)	1.9745(12)
Sb(1)–O(11A)	-	-	-	-	3.0138(12)
Sb(1)–N(14)	2.385(7)	2.382(7)	2.440(2)/	2.410(2)	2.5051(14)
Sb(1)–N <sub>3</sub>	2.161(8)	2.181(7)	2.167(2)	2.162(2)	2.1805(15)
O(11)–Sb(1)–O(17)	100.1(2)	101.4(2)	101.39(7)	104.59(7)	101.18(5)
O(17)–Sb(1)–O(11A)	-	-	-	-	162.27(4)
O(11)–Sb(1)–O(11A)	-	-	-	-	73.15(5)
O(11)–Sb(1)–N(14)	77.1(2)	76.7(2)	75.96(7)	76.49(8)	76.40(5)
O(17)–Sb(1)–N(14)	78.8(2)	79.0(2)	75.96(7)	78.24(7)	74.28(4)
O(11A)–Sb(1)–N(14)	-	-	-	-	119.20(4)
O(11)–Sb(1)–N <sub>3</sub>	86.0(3)	86.7(3)	85.40(8)	80.58(9)	85.83(6)
O(17)–Sb(1)–N <sub>3</sub>	85.3(3)	86.8(2)	85.91(8)	87.03(8)	84.24(5)
N(14)–Sb(1)–N <sub>3</sub>	154.3(3)	155.4(3)	151.88(8)	148.47(9)	148.58(6)
N(17)–N(16)–N(15)	175.4(9)	177.1(0)	177.5(3)	176.0(3)	176.6(2)

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 4.26.

<b>Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 4.26</b>		
	<b>4.26a</b>	<b>4.26b</b>
Sb(1)–O(11)	1.982(2)	1.985(2)
Sb(1)–O(17)	1.991(2)	1.987(2)
Sb(1)–O(11A)	2.926(2)	3.037(2)
Sb(1)–N(14)	2.475(3)	2.497(3)
Sb(1)–N <sub>3</sub>	2.164(3)	2.139(3)
O(11)–Sb(1)–O(17)	100.70(10)	100.32(10)
O(17)–Sb(1)–O(11A)	155.99(8)	152.77(8)
O(11)–Sb(1)–O(11A)	-	73.15(5)
O(11)–Sb(1)–N(14)	76.16(9)	75.25(9)
O(17)–Sb(1)–N(14)	75.80(9)	76.17(9)
O(11A)–Sb(1)–N(14)	119.45(8)	121.99(7)
O(11)–Sb(1)–N <sub>3</sub>	87.79(11)	82.17(11)
O(17)–Sb(1)–N <sub>3</sub>	82.67(11)	87.07(11)
N(14)–Sb(1)–N <sub>3</sub>	150.00(11)	148.70(11)
N(17)–N(16)–N(15)	177.0(4)	176.9(4)

Die Dimerisierung der Verbindungen hängt von der Auslenkung des Azids aus der C(17)–N(14)–Sb(1)-Ebene ab, wie der Vergleich der Verbindungen zeigt. Ein kleinerer Winkel begünstigt die Dimerisierung. Verbindung **4.21** fällt allerdings aus dieser Annahme heraus.

Der Azidrest selbst begünstigt im Allgemeinen eine Dimerisierung, da der Sb(1)–N<sub>3</sub>-Abstand mit etwa 2.13–2.18 Å im Vergleich zum Sb(1)–Cl(1)-Abstand von 2.47–2.52 Å kürzer ist und auch hierdurch die sterische Hinderung zur Dimerisierung geringer ausfällt. Wenn keine Methylgruppen am Diethanolamingerüst vorhanden sind, wird eine Dimerisierung bevorzugt. Allerdings reicht die sterische Hinderung der Methylgruppen nicht immer aus, wie man an Verbindung **4.24** sehen kann. Die hier gezeigten Beispiele der intra- und intermolekularen Koordination verdeutlichen, dass die Darstellung eines Kations möglich sein sollte, welches über intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert werden sollte.

#### 4.3.3.2 Spektroskopische Daten zu den Azidverbindungen

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **4.21** in DMSO-*d*<sub>6</sub> zeigt für die CCH<sub>3</sub>-Protonen Singulett bei  $\delta$  1.05 und 1.22. Im Vergleich zum Edukt sind die Protonen somit leicht zu höherem Feld verschoben. Die NCH<sub>3</sub>-Protonen zeigen ein Singulett bei  $\delta$  2.90, was einer Tieffeldverschiebung im Vergleich mit dem Edukt entspricht. Die Dubletts bei  $\delta$  2.85 und 2.98 (<sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) = 13 Hz) werden den NCH<sub>2</sub>-Protonen zugeordnet und sind im Vergleich zum Edukt leicht tieffeldverschoben. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in DMSO-*d*<sub>6</sub> zeigt ein Signal bei  $\delta$  27.9 für die CCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome, ein Signal bei  $\delta$  30.4 für das NCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatom, ein Signal bei  $\delta$  72.0 für die quartären Kohlenstoffatome sowie ein Signal bei  $\delta$  75.2 für die NCH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome. Im ESI-Massenspektrum werden Massencuster bei *m/z* 294.0 und 607.0 beobachtet, welche [M–N<sub>3</sub>]<sup>+</sup> bzw. [M<sub>2</sub>–N<sub>5</sub>+3H]<sup>+</sup> zugeordnet werden. Im IR-Spektrum sind wie bei SCHULZ und KLAPÖTKE scharfe Banden bei 2071, 2051 und 1279 cm<sup>-1</sup> beobachtbar, welche der asymmetrischen Azidschwingung in Phase, asymmetrischen Azidschwingung außer Phase sowie der symmetrischen Azidschwingung zugeordnet werden.<sup>[27,30]</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4.23** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt ein Triplett bei  $\delta 0.86$  ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ), welches den  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ -Protonen zugeordnet wird. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta 0.98$  wird den  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Den  $\text{CCH}_3$ -Protonen wird das Signal bei  $\delta 1.13$  zugeordnet. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta 1.18$  wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Das breite Singulett bei  $\delta 2.14$  wird den  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Das Pseudotriplett bei  $\delta 2.35$  ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ ) wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Im Vergleich zum Edukt sind die Signale in geringem Maße tieffeldverschoben. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta 14.3$ , welches dem  $\text{CH}_3$ -Kohlenstoffatom zugeordnet wird. Den  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatomen wird das Signal bei  $\delta 21.2$  zugeordnet. Das Signal bei  $\delta 28.6$  wird  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet. Dem  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatom wird das Signal bei  $\delta 66.8$  zugeordnet. Die Resonanz des  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatoms ist bei  $\delta 69.1$  beobachtbar, während die  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatome bei  $\delta 75.1$  sichtbar sind. Im ESI-Massenspektrum werden Massencluster bei  $m/z$  336.1, 379.3 und 553.3 beobachtet, welche  $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$  und  $[\text{M}+\text{Ligand}-\text{N}_3]^+$  zugeordnet werden. Das IR-Spektrum zeigt drei spezifische Banden bei  $2067$ ,  $2033$  und  $1290 \text{ cm}^{-1}$ , welche der asymmetrischen Azidschwingung in Phase, der asymmetrischen Azidschwingung außer Phase sowie der symmetrischen Azidschwingung in Phase zugeordnet werden.<sup>[27,30]</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **4.24** zeigt ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta 1.18$ , welches den diastereotopen  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird. Die Dubletts bei  $\delta 2.29$  und  $2.33$  ( $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13 \text{ Hz}$ ) werden den  $\text{NCH}_2$ -Protonen im Ring zugeordnet. Das AB-System weist einen deutlichen Dacheffekt auf. Das Singulett bei  $\delta 2.45$  wird den  $\text{OCH}_3$ -Protonen und das Multiplett bei  $\delta 3.03$  wird den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet. Im Vergleich zum Edukt sind die Signale zu hohem Feld verschoben.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt Signale bei  $\delta 28.5$ ,  $31.1$ ,  $32.6$ ,  $67.9$  und  $69.3$ , welche den  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatomen, dem  $\text{OCH}_3$ -Kohlenstoffatom, den  $\text{NCH}_2$ -Kohlenstoffatomen, dem  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatom und dem  $\text{OCH}_2$ -Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Das ESI-Massenspektrum zeigt im positiven Modus ein Massencluster bei  $m/z$  338.0 und 695.1, welche  $[\text{M}-\text{N}_3]^+$  und  $[\text{M}_2-\text{N}_3]^+$  zugeordnet werden. Das IR-Spektrum zeigt drei spezifische Banden bei  $2127$ ,  $2054$  und

1273  $\text{cm}^{-1}$ , welche der asymmetrischen Azidschwingung in Phase, der asymmetrischen Azidschwingung aus der Phase und der symmetrischen Azidschwingung in Phase zugeordnet werden.<sup>[27,30]</sup>

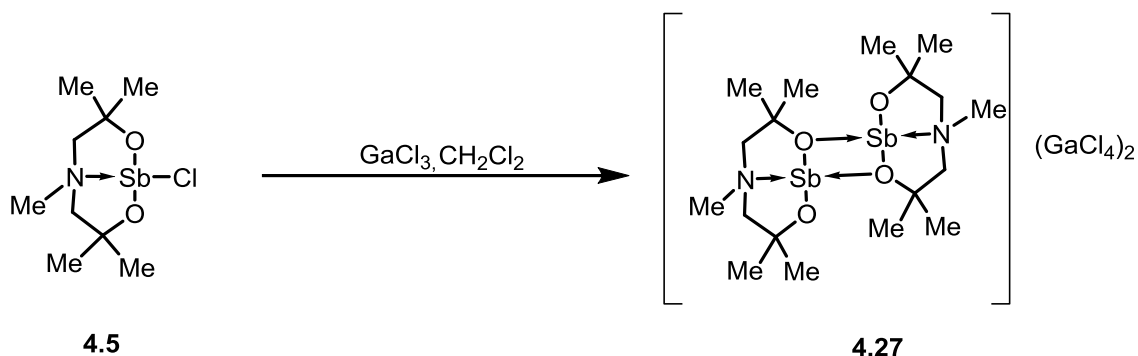
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4.26** ist ähnlich zur analogen Chlorverbindung **4.19**. Die Signale sind hochfeldverschoben. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  weist Verbindung **4.26** ein Pseudotriplett bei  $\delta$  1.57 ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz) für die  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen auf. Den  $\text{NCCCH}_2$ -Protonen wird das Triplett bei  $\delta$  2.00 ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz) zugeordnet. Die  $\text{OCH}_2$ - und  $\text{NCH}_2$ -Protonen erscheinen als Triplets bei  $\delta$  2.06 ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$  Hz) bzw. 3.66 ( $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$  Hz). Die Azidverbindung ist in den meisten Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Benzol, Chloroform und THF schlechter löslich als die analoge Chlorverbindung. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums wird ein Massencuster bei  $m/z$  290.9 gefunden, welcher  $[\text{M}-\text{N}_3]^+$  zugeordnet wird. Das IR-Spektrum zeigt drei spezifische Banden bei 2067, 2014 und 1270  $\text{cm}^{-1}$ , welche der asymmetrischen Azidschwingung in Phase, der asymmetrischen Azidschwingung aus der Phase und der symmetrischen Azidschwingung in Phase zugeordnet werden.<sup>[27,30]</sup>

#### 4.3.5 Darstellung eines Antimonkations - 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stibenium)-bicyclo[3.3.0]octan tetrachloridogallat (**4.27**)

Bereits in der Masterarbeit wurde versucht, durch Umsetzung von 1-Chlorido-5-*n*-butyl-3,7-dimethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stiba)bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (**4.5**) mit Antimonpentachlorid durch Halogenidabstraktion ein Stibeniumkation zu erhalten. Aufgrund der sehr hohen Hygroskopie des Antimonpentachlorids wurde das Cokristallat eines Triorganoammonium-tetrachloridostibats mit Antimontrichlorid erhalten.<sup>[17]</sup>

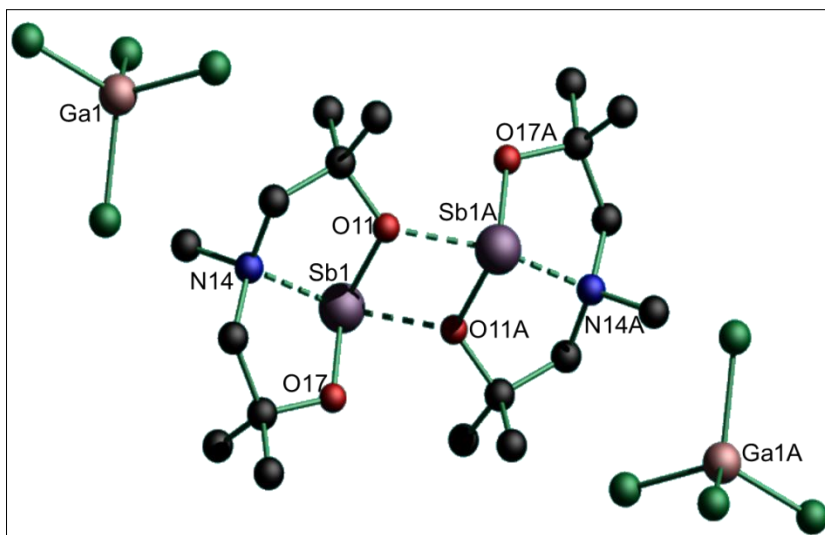
Durch Umsetzung von **4.5** mit Galliumtrichlorid wird aus einer rosafarbenen Lösung 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stibenium)bicyclo[3.3.0]octantetrachloridogallat,  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{O})_2\text{Sb}]\text{GaCl}_4$ , (Verbindung **4.26**) in Form farbloser, sehr empfindlicher Kristalle erhalten (Schema 9).

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



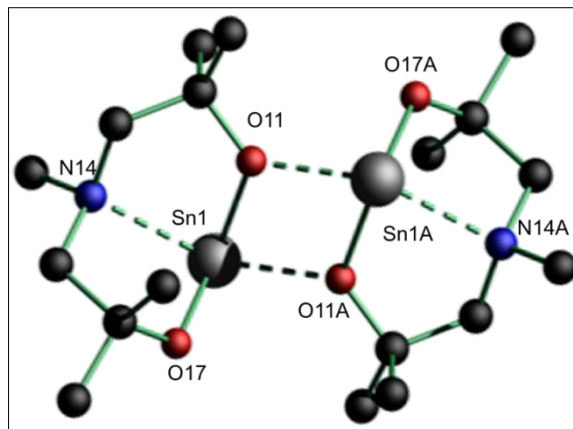
**Schema 9:** Darstellung von Verbindung **4.27**.

Analog wird Verbindung **4.5** ebenfalls mit wasserfreiem Aluminiumtrichlorid umgesetzt. Hier findet ebenfalls eine Farbänderung der Lösung von farblos nach rosa statt, jedoch ist keine Veränderung der Signale in den NMR-Spektren zu beobachten. Nach dem HSAB-Konzept<sup>[31]</sup> sollte das eher weiche Antimonchlorid auch eher mit dem weicheren Gallium(III)chlorid als mit dem härteren Aluminium(III)chlorid reagieren. Wie nach dem Konzept isoelektronischer Systeme<sup>[32]</sup> erwartet, liegt dieses Salz Dimer vor und gleicht somit strukturell der isoelektronischen Sn(II)-Verbindung **4.I**.<sup>[33]</sup> Die Molekülstruktur von **4.27** ist in Abbildung 24 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die isoelektronische Zinnverbindung **4.I** ist in Abbildung 25 gezeigt. Neben den starken strukturellen Ähnlichkeiten zeigen sich auch Unterschiede.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von Verbindung **4.27**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode A: 1-x, 1-y, 1-z.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Abbildung 25:** Molekülstruktur von Verbindung **4.I.**<sup>[33]</sup> Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **4.27** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die analoge Zinnverbindung **4.I** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.<sup>[33]</sup> Das Antimonatom ist tetrakoordiniert und weist eine  $\psi$ -verzerrte trigonale bipyramidale Konfiguration auf. Die Sb(1)–O(11)/O(17)-Abstände sind mit 2.045(2)/1.9383(19) Å ähnlich zu den Abständen in den Stibabicyclooctanen **4.4** und **4.5**. Der Sb(1)–O(11A)-Abstand von 2.157(2) Å ist nur etwas länger als der Sb(1)–O(11)-Abstand von 2.045(2) Å. Somit ist die intermolekulare Koordination sehr stark ausgeprägt. Der Sb(1)–N(14)-Abstand von 2.325(2) Å ist kleiner als in Verbindung **4.4** (2.469(14) Å) oder **4.5** (2.380(4) Å). Der O(11)–Sb(1)–O(17)-Winkel ändert sich kaum (**4.5** 102.23(14) Å, **4.27** 101.67(8) Å). Das Gegenion koordiniert das Kation nicht. Der Vergleich der Abstände mit Verbindung **4.I** zeigt durchgängig kürzere Bindungslängen im Stibeniumkation (Tabelle 7). Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch die positive Ladung am Antimon die elektrostatische Anziehung größer ist.

**Tabelle 7:** Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkeln von Verbindung **4.I** und Verbindung **4.27**.

Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /°		
	4.I M = Sn	4.27 M = Sb
M(1)–O(11)	2.1400(17)	2.045(2)
M(1)–O(11A)	2.2593(16)	2.157(2)
M(1)–O(17)	2.0347(17)	1.9383(19)
M(1)–N(14)	2.524(2)	2.325(2)
O(11)–M(1)–O(17)	104.21(7)	101.67(8)

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /°		
	4.1 M = Sn	4.27 M = Sb
O(11A)–M(1)–O(17)	89.39(7)	82.74(8)
O(11)–M(1)–O(11A)	68.58(7)	68.84(8)
O(11)–M(1)–N(14)	75.10(7)	75.14(8)
O(11A)–M(1)–N(14)	131.70(6)	135.33(8)
O(17)–M(1)–N(14)	71.49(6)	79.52(8)

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von Verbindung **4.27** zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum Ausgangsmaterial **4.5** und ist in Abbildung 26 gezeigt. Die Signale der  $\text{CCH}_3$ -Protonen werden von  $\delta$  1.22 bzw. 1.24 in Verbindung **4.5** zu kleineren chemischen Verschiebungen bei  $\delta$  1.18 bzw. 1.20 in **4.27** verschoben. Das  $\text{NCH}_3$ -Signal wird zu größeren chemischen Verschiebungen von  $\delta$  2.75 zu 2.93 verschoben. Die Signale der  $\text{NCH}_2$ -Protonen sind von  $\delta$  2.88 bzw. 3.00 auf  $\delta$  3.05 bzw. 3.32 verschoben.

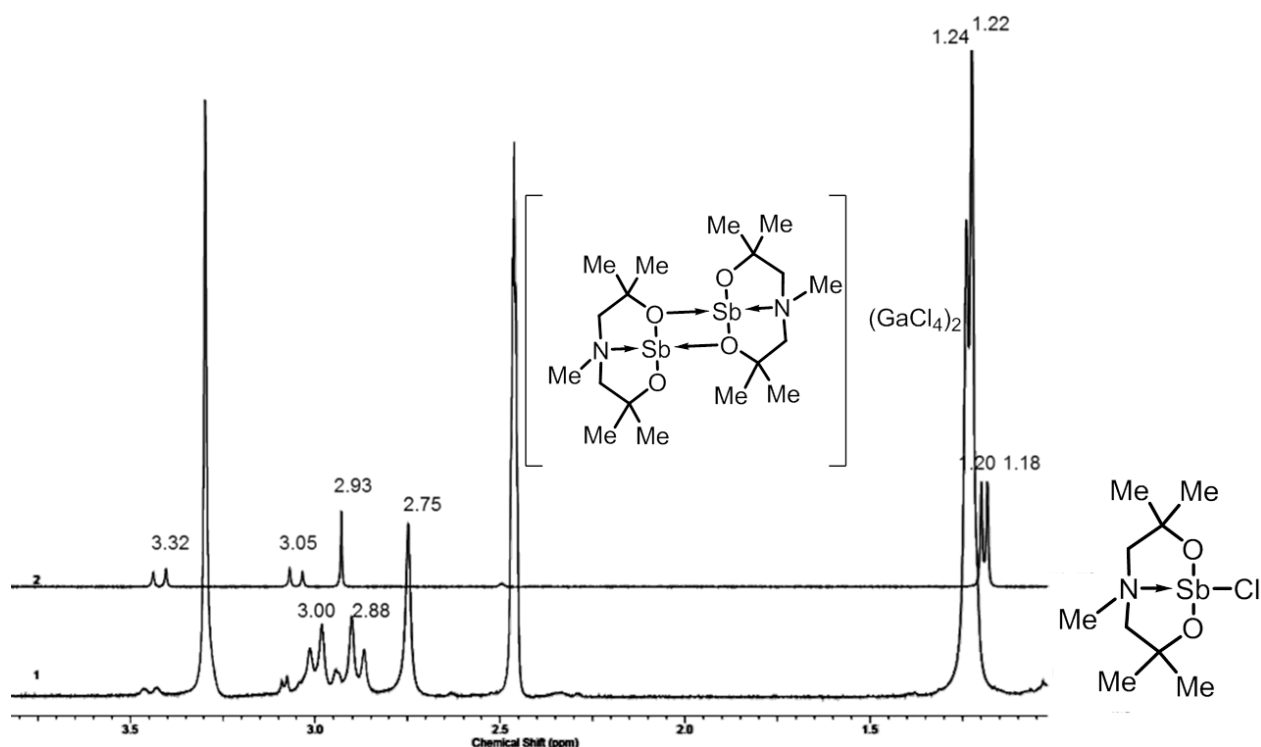
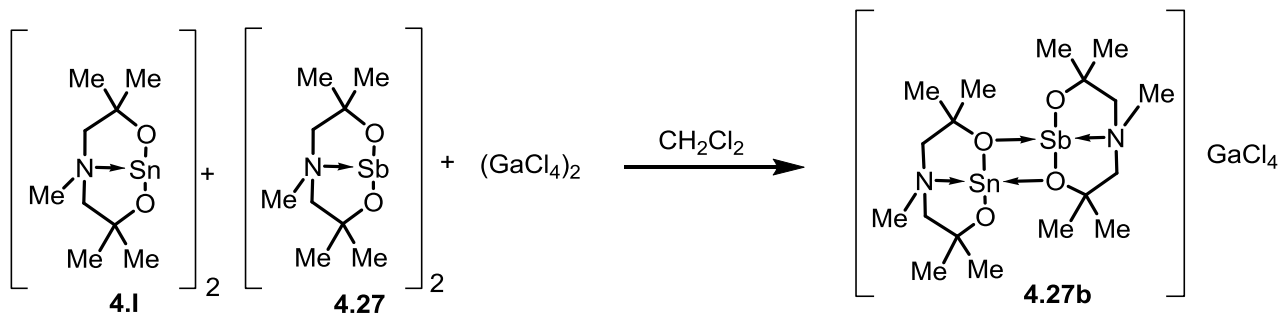


Abbildung 26: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindung **4.5** (unten) und **4.27** (oben).

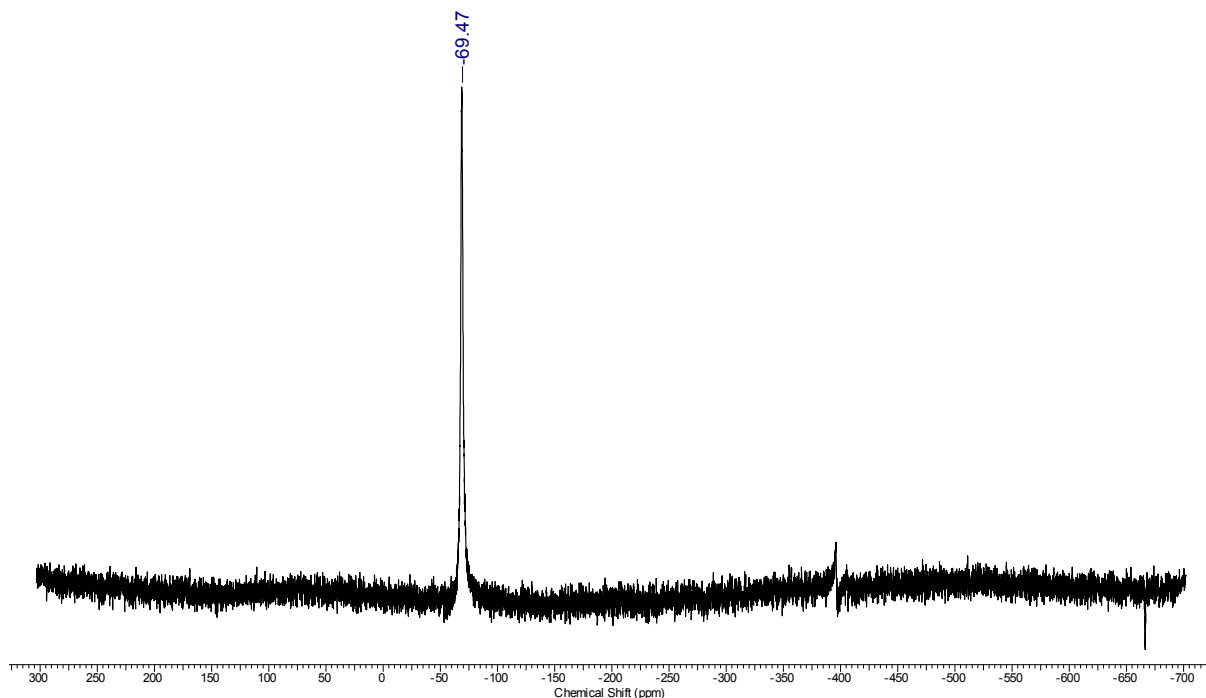
Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit **4.1** und **4.27** wurde ebenfalls versucht gemischte, dimere Verbindungen zu erhalten (Schema 10).

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Schema 10:** Versuch zur Darstellung eines isolobalen, gemischten Dimers aus **4.1** und **4.27**.

Dazu wird das Kation zunächst *in-situ* gebildet und danach beide Verbindungen, gelöst in Dichlormethan, zusammengegeben und für 30 min gerührt. Schon kurz nach Mischen der Reagenzien kommt es zur Bildung eines schwerlöslichen, farblosen Niederschlags. Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  des Rohprodukts ist in Abbildung 27 dargestellt und zeigt ein Singulett bei  $\delta -69$  ppm. Das Signal des Edukts **4.1** ( $-294.5$  ppm) wird nicht mehr beobachtet. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums ist bei 587.1 ein Massencuster sichtbar, der dem bimetallicen Komplex  $[\text{M}-\text{GaCl}_4]^+$  zugeordnet wird.



**Abbildung 27:**  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Umsetzung von **4.27** mit **4.1**.

Die Vergleichsreaktion von Verbindung **4.1** mit Galliumtrichlorid in Dichlormethan führt zu einer Trübung der Reaktionsmischung. Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

Signal bei  $-474$  ppm. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von **4.27b** nach vollständigem Entfernen des Dichlormethan (Abbildung 28) zeigt acht Signale für die  $\text{CCH}_3$ -Protonen. Es werden acht Signale erwartet, da alle Methylgruppen eine unterschiedliche Umgebung haben. Die Signale bei  $\delta$  1.21, 1.31, 1.32, 1.33 werden den  $\text{CCH}_3$ -Protonen im Stibeniumkation zugeordnet. Diese sind nun zum Tieffeld verschoben. Die Signale bei  $\delta$  1.52, 1.54, 1.55 und 1.55 werden den  $\text{CCH}_3$ -Protonen im Stannylen zugeordnet. Diese sind im Vergleich zum Edukt ( $\delta$  1.42, 1.55) zum Tieffeld verschoben. In beiden Edukten werden nur jeweils zwei Singulets für die  $\text{CCH}_3$ -Protonen detektiert. Im Bereich um  $\delta$  2.08 ist ein komplexes Aufspaltungsmuster vorhanden, welches den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet wird. Für die zwei unterschiedlichen  $\text{NCH}_3$ -Protonen sind zwei Signale bei  $\delta$  2.28 und 2.29 sichtbar.

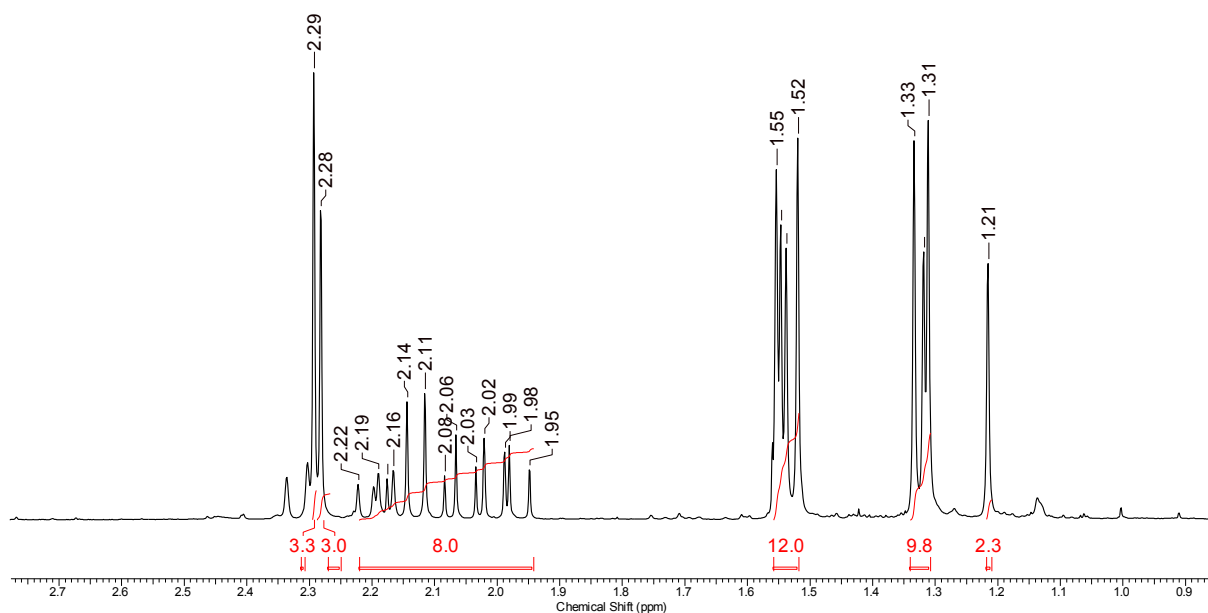
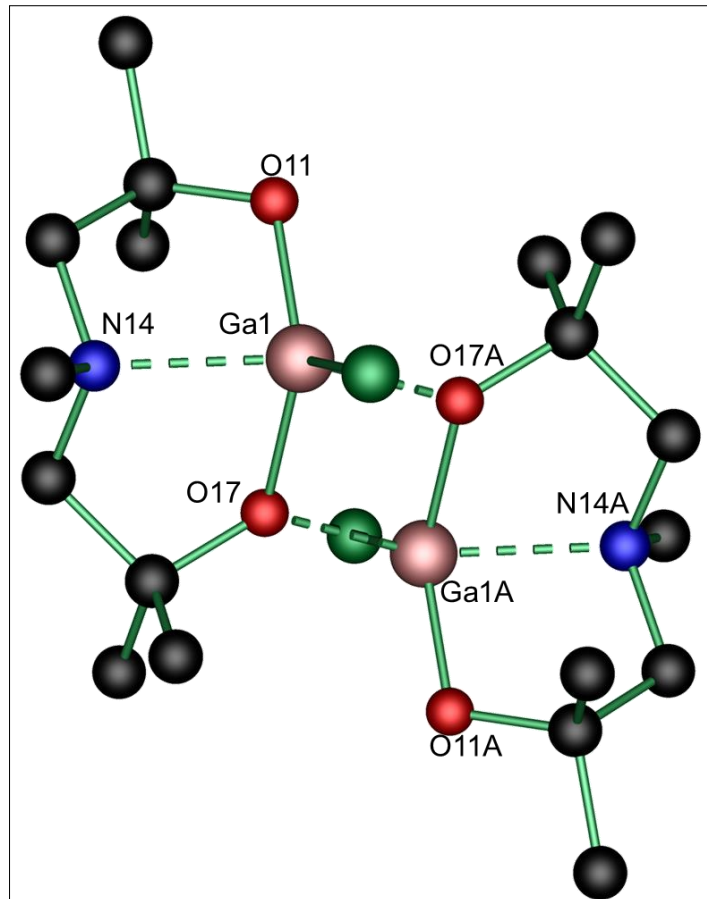


Abbildung 28:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4.27b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **4.27b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sind wie erwartet acht Signale bei  $\delta$  28.8, 29.6, 29.6 und 29.9 sowie 31.7, 31.7, 31.9 und 32.1 vorhanden.

In  $\text{C}_6\text{D}_6$  war der Rückstand nicht vollständig löslich. Es blieben ein Öl und farblose Kristalle zurück. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich bei diesen Kristallen um  $(\text{MeN}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{GaCl})_2$ , **4.27c** handelt. Es fand somit ein Metallaustausch statt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 29 gezeigt.



**Abbildung 29:** Molekülstruktur von Verbindung **4.27c**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

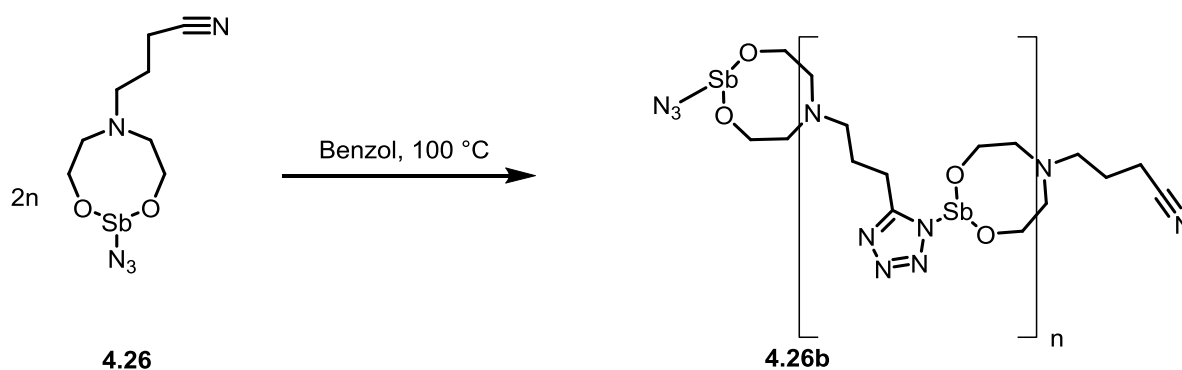
Verbindung **4.27** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_{1/n}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das Galliumatom weist eine  $\psi$ -verzerrte quadratisch pyramidale Konfiguration auf. Der Ga(1)–O(11)/O(17)-Abstände betragen 1.8147(13) Å / 1.8973(11) Å und liegen somit knapp unter den Kovalenzradien. Der Ga(1)–O(17A)-Abstand von 1.9764(11) Å ist nur etwas länger als die übrigen Ga(1)–O-Abstände. Wie zu erwarten, ist die intermolekulare Koordination sehr stark ausgeprägt. Der Ga(1)–N(14)-Abstand von 2.1785(14) Å ist etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (1.95 Å). Die O(11)–Ga(1)–N(14)-, O(11)–Ga(1)–O(17A)-, O(17)–Ga(1)–N(14)-Winkel liegen bei 90°.

**Tabelle 8:** Bindungslängen /Å und Bindungswinkel / ° von **4.27c**.

Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /°	
4.27c	
Ga(1)–O(11)	1.8147(13)
Ga(1)–O(17A)	1.9764(11)
Ga(1)–O(17)	1.8973(11)
Ga(1)–N(14)	2.1785(14)
O(11)–Ga(1)–O(17)	125.28(5)
O(17A)–Ga(1)–O(17)	75.59(5)
O(11)–Ga(1)–O(17A)	99.01(5)
O(11)–Ga(1)–N(14)	86.93(6)
O(17A)–Ga(1)–N(14)	155.48(5)
O(17)–Ga(1)–N(14)	81.56(5)

#### 4.3.6 Umsetzung mit Antimonazidverbindungen

Die Antimonazidverbindung **4.26** beinhaltet ein Nitril und ein Azid im selben Molekül. Daher stellt sich die Frage, ob durch gelindes Erwärmen eine Reaktion zwischen beiden funktionellen Gruppen stattfindet und sich ein Polymer bildet. Hierzu wird Verbindung **4.26** in Benzol gelöst und 4 h bei 100 °C erhitzt.

**Schema 11:** Erwärmung von **4.26** zum möglichen Produkt **4.26b**.

Die leicht gelbliche Lösung wird eingengt und von dem Öl ein IR aufgenommen.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

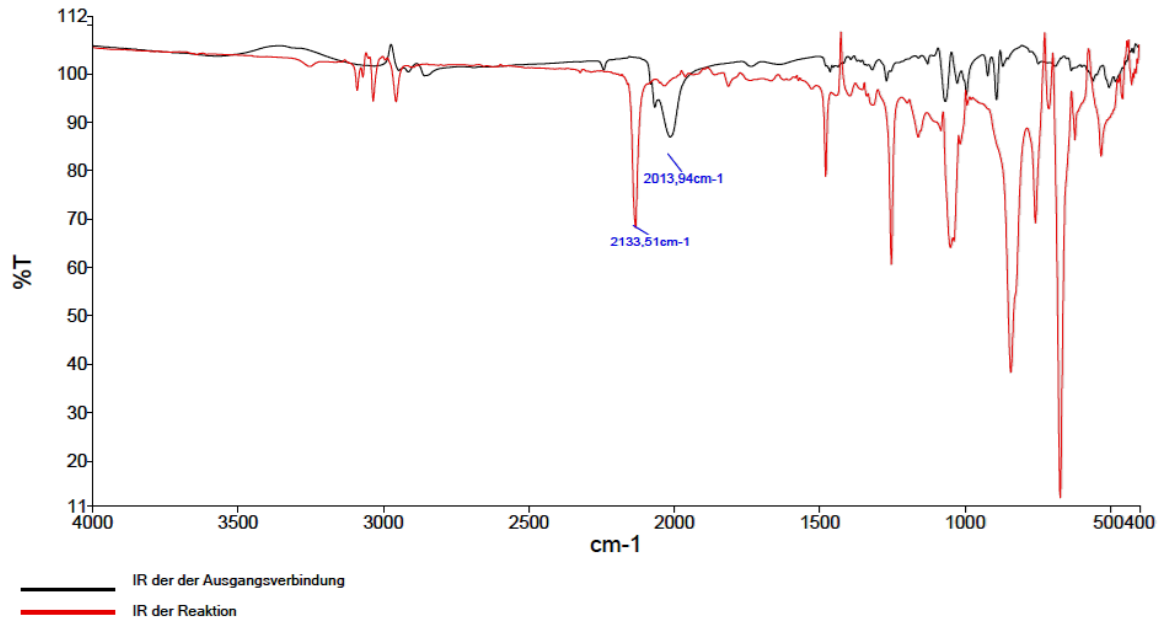


Abbildung 30: Vergleich der IR Verschiebungen von Verbindung **4.26** vor und nach dem Erhitzen.

Beim Vergleich der Banden fällt auf, dass die Bande der asymmetrischen Azidschwingung bei  $2012\text{ cm}^{-1}$  verschwunden und nun eine Bande bei  $2133\text{ cm}^{-1}$  vorhanden ist, sowie eine weitere Bande bei  $1479\text{ cm}^{-1}$ . Die Azidgruppe ist somit eine Reaktion eingegangen. Das dazugehörige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen im Bereich von 0.6-3.51 ppm. Im negativen Modus des ESI-MS von Verbindung **4.26b** wird ein Massencuster bei  $m/z$  640 detektiert, welcher  $[\text{M}-\text{N}_2]^-$  zugeordnet wird. Ein Massencuster, welcher auf Verbindung **4.26** hindeutet, ist nicht vorhanden. Das Muster der Massencuster im positiven Modus bei  $m/z$  1095.1 und 1265.2 (Abbildung 31) weist auf das Vorhandensein von mehreren Antimonatomen im Molekül hin. Dies deutet auf die Bildung von Oligomeren hin.

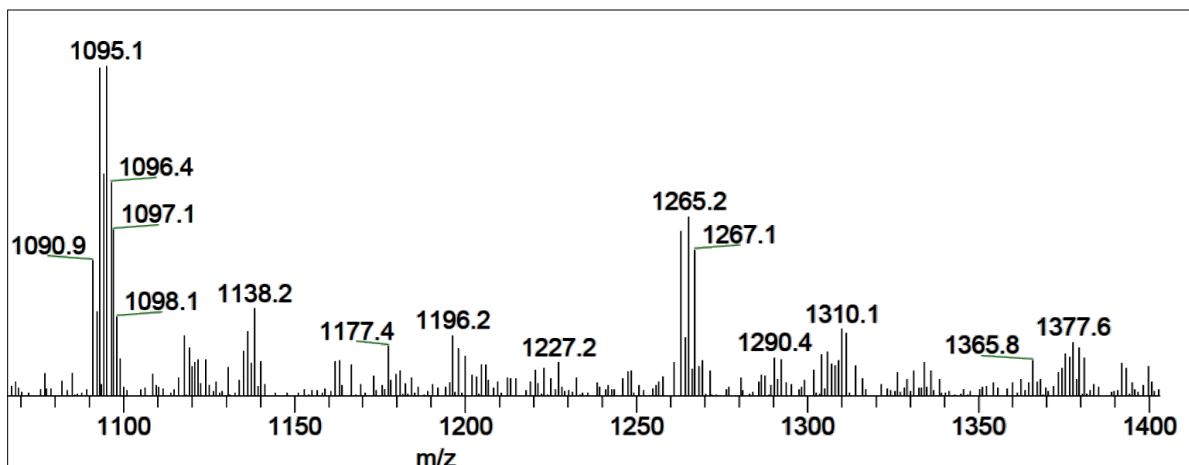
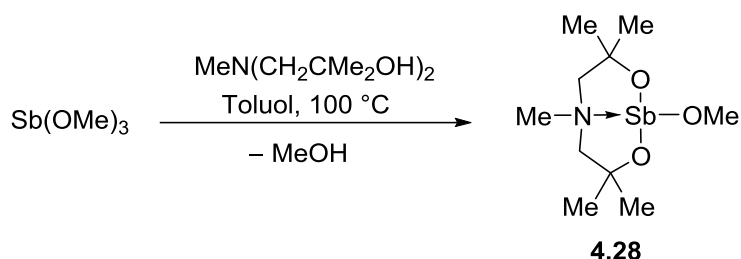


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von **4.26b**.

### 4.3.7 Darstellung von 1-Methoxy-5-*N*-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan (4.28)

Neben den halogenid- und pseudohalogenidhaltigen Stibabicyclooctanen wurden auch alkoxidsubstituierte Stibabicyclooctane dargestellt. Es wird 1-Methoxy-5-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbOMe}$ , (**4.28**) aus Antimontrimethoxid, synthetisiert nach GATTOW und KAESBERGER<sup>[34]</sup>, und *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]-ethylendiamin dargestellt (Schema 12).



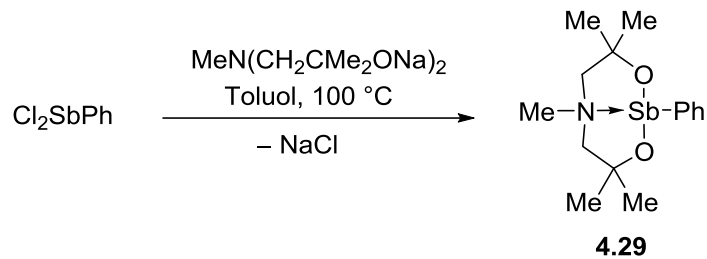
Schema 12: Darstellung von Verbindung **4.28**.

Das Produkt wird als leicht gelbliches, sehr viskoses Öl erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{DMSO-}d_6$  ist im Vergleich zur chloridsubstituierten Verbindung **4.5** hochfeldverschoben. Das Singulett bei  $\delta$  1.05 wird den diastereotopen  $\text{CCH}_3$ -Protonen, das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  1.75 den  $\text{NCH}_2$ -Protonen, das Singulett bei  $\delta$  2.73 den  $\text{NCH}_3$ -Protonen und das Signal bei  $\delta$  3.21 den  $\text{OCH}_3$ -Protonen zugeordnet.

### 4.3.8 Darstellung von Organostibabicyclooctanen

Als Ausgangsstoff für organische Antimon-Verbindungen wurde nach WIEBER, WIRTH und FETZER<sup>[35]</sup> Phenylantimondichlorid dargestellt. Die Reaktion von Phenylantimondichlorid mit  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{ONa})_2$  ergibt nach Filtration des entstandenen  $\text{NaCl}$  die Verbindung **4.29** als blass gelbes Öl in einer Ausbeute von 38% (Schema 13).

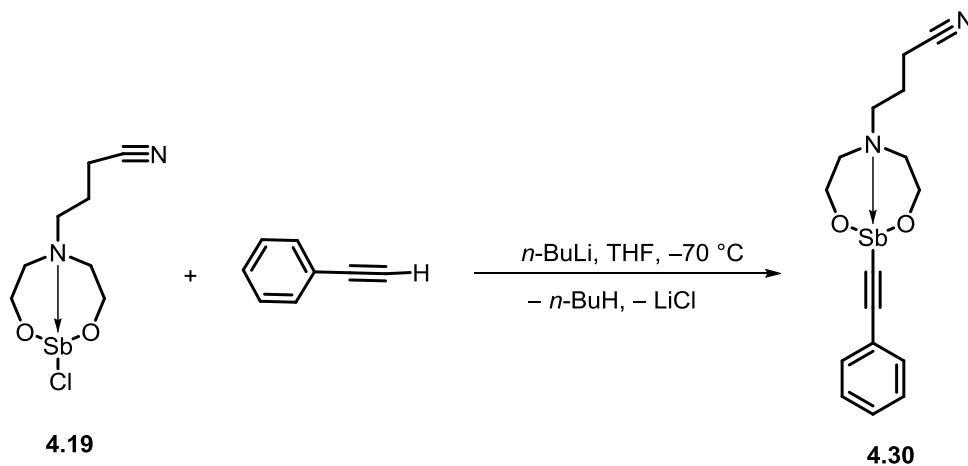
#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Schema 13:** Darstellung von Verbindung **4.29**.

1-Phenyl-5-*N*-methyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]-octan, MeN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbPh (**4.29**) wird als blass gelbes, honigartiges Öl erhalten. Im ESI-MS ist ein Massencluster bei *m/z* 373.2 sichtbar, der [M+H]<sup>+</sup> zugeordnet wird. Die erhaltene Elementaranalyse entspricht C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>Sb·0.3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Auf einem alternativen Weg wird die wachsartige Verbindung NC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Sb(CCPH), (**4.30**) durch die Reaktion des Chlorostibabicyclooctans **4.19** mit Lithiumphenylacetylid bei -70 °C erhalten. Das Lithiumphenylacetylid wird *in-situ* aus *n*-Buli und Phenylacetylen hergestellt.

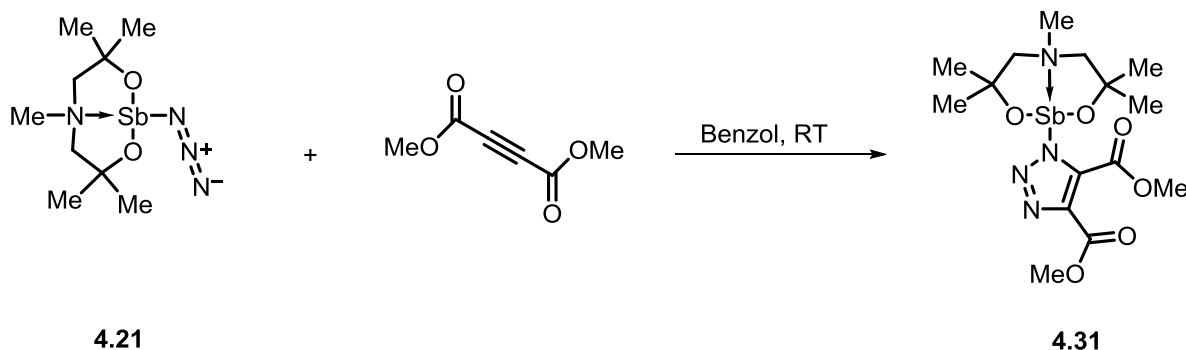


**Schema 14:** Darstellung von Verbindung **4.30**.

Im ESI-Massenspektrum im positiven Modus wird ein Massencluster bei *m/z* 393.2 detektiert, welcher [M+H]<sup>+</sup> zugeordnet wird. Im IR-Spektrum wird eine Bande bei 2245 cm<sup>-1</sup> detektiert, welche der C≡C-Dreifachbindung<sup>[36]</sup> zugeordnet wird.

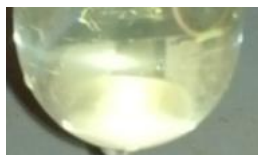
## 4.3.9 Click-Reaktionen - Reaktion von Antimonaziden mit Mehrfachbindungen

Azidverbindungen werden in der organischen Chemie und Naturstoffsynthese für die Darstellung von komplexen Molekülen durch einfachste Reaktionen verwendet. Die von SHARPLESS etablierten Click-Reaktionen verlaufen normalerweise bei Raumtemperatur, liefern hohe Ausbeuten mit gut abtrennbaren Nebenprodukten und werden in umweltfreundlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Durch diese Methoden konnten wertvolle Antibiotika wie Thienamycin, Meropenem oder Indinavir dargestellt werden.<sup>[37]</sup> Eine Variante der Click-Reaktion ist "Inorganic-Click-Reaktion" oder auch „I-Click-Reaktion“, bei der eine oder beide Reagenzien anorganischer Natur sind.<sup>[38]</sup> Eine Variation ist die Umsetzung von Mehrfachbindungen mit Azidverbindungen. Um die Möglichkeit zu erkunden, ob auch Antimonverbindungen in dieser Reaktion verwendbar sind, werden weitere Untersuchungen durchgeführt. Dazu wird zunächst das Azid **4.21** mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) in Benzol umgesetzt (Schema 15).



**Schema 15:** Umsetzung von Verbindung **4.21** mit DMAD zu möglichen Verbindung **4.31**.

Aus der zunächst gelben Lösung fällt nach einiger Zeit ein farbloser Feststoff aus. Tageslicht oder Sauerstoff- und Feuchtigkeitzufuhr führt zu einer Rotfärbung der Lösung.



**Abbildung 32:** Reaktionslösung 30 min nach Reaktionsstart (links), und Reaktionslösung 20 h nach Reaktionsstart bei Tageslicht (rechts).

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

Die Durchführung der Reaktion ohne Lösungsmittel führt unter Gas- und Wärmeentwicklung zu einer Schwarzfärbung.

Von den Edukten, Reaktionslösungen und dem farblosen Feststoff werden IR- (Abbildung 33) und Raman-Spektren (Abbildung 34) aufgenommen.

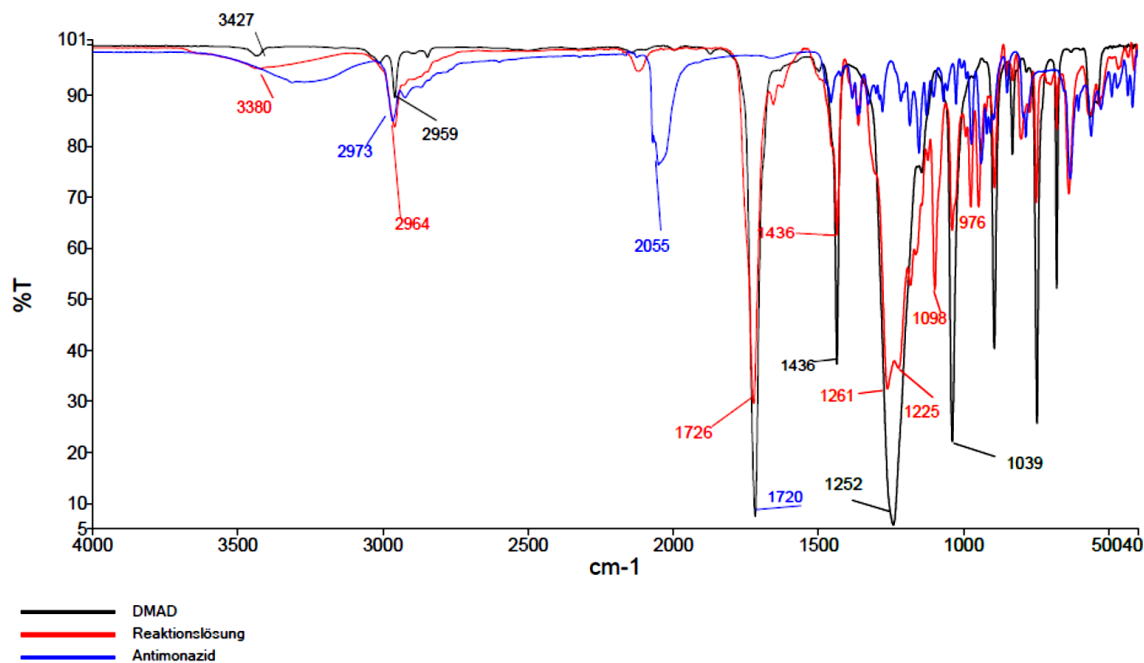
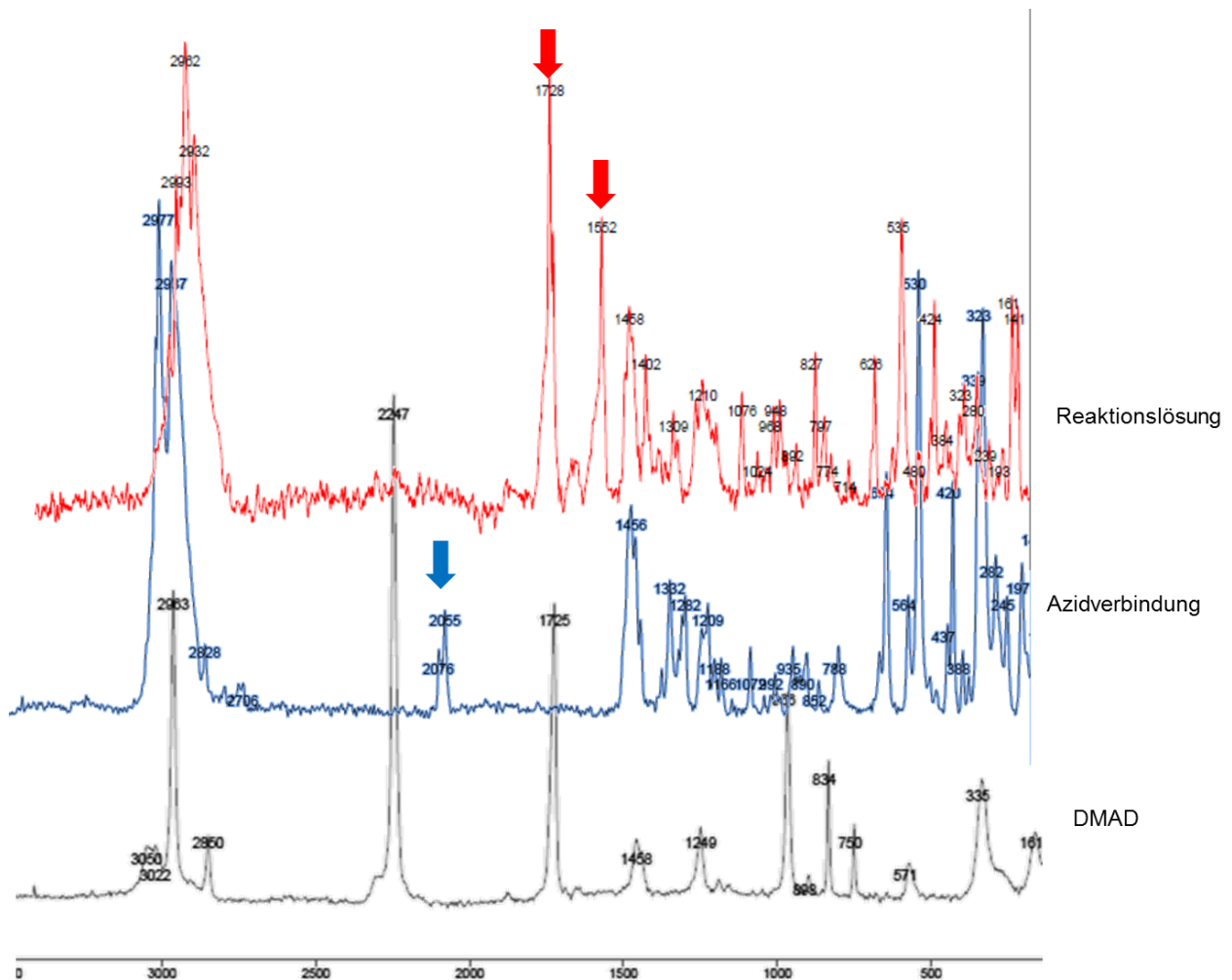


Abbildung 33: Vergleich der IR Spektren vor und nach der Reaktion.

Es sind deutliche Unterschiede zwischen Edukten und Produkten zu erkennen. Die Azidbande bei  $2055\text{ cm}^{-1}$  ist im Produktspektrum nicht mehr vorhanden. Stattdessen ist nun eine neue Bande bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, welche im Bereich der C=O- oder C=N-Streckschwingung<sup>[39]</sup> liegt. Im Vergleich zum Startmaterial DMAD ist diese Bande etwas verschoben. Im Raman-Spektrum der Reaktionslösung wird eine neue Bande bei  $1552\text{ cm}^{-1}$  detektiert, welche einer C=C-Doppelbindung zugeordnet wird. Über den Verbleib der Alkinbindung kann keine Aussage getroffen werden, da im gleichen Bereich auch Banden für Verbindung **4.21** zu beobachten sind.

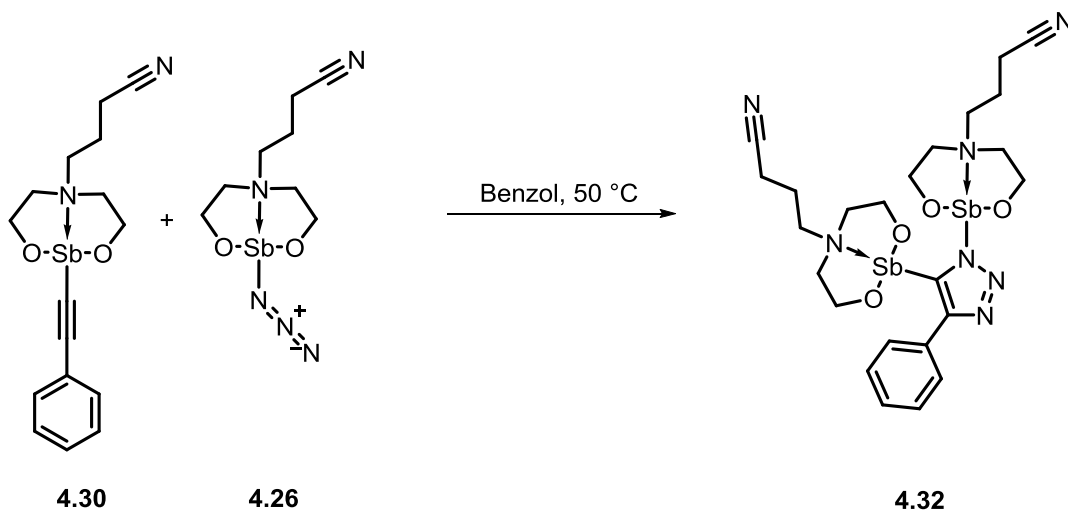
#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Abbildung 34:** Vergleich der Raman-Spektren von der Reaktionslösung (oben), Verbindung **4.21** (mitte) und DMAD (unten).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass sowohl die Azidgruppe als auch DMAD unter diesen Bedingungen miteinander reagieren. Die Anwesenheit von Verbindung **4.31** wird weiter durch ein Massenspektrum bestätigt. Im ESI-Massenspektrum werden zwei Massencluster bei  $m/z$  900.2 und 960.9 beobachtet, welche  $[M_2-COOMe]^+$  bzw.  $[M_2+3H]^+$  zugeordnet werden.

Die zuvor dargestellte Acetylenverbindung **4.30** wird mit der Azidverbindung **4.26** in Benzol bei 50 °C umgesetzt (Schema 16). Dies sollte zur Bildung von Triazolen und Tetrazolen führen und schließlich in einer Polymerisation enden. Diese Untersuchungen sind insbesondere für die Katalysatoreigenschaften der Verbindungen interessant und lassen sich auf andere Metalle wie Zinn und Bismut übertragen. Solch ein Katalysator könnte bessere Eigenschaften bezüglich Löslichkeit und Schaltbarkeit besitzen.



Schema 16: Darstellung von Triazolringen.

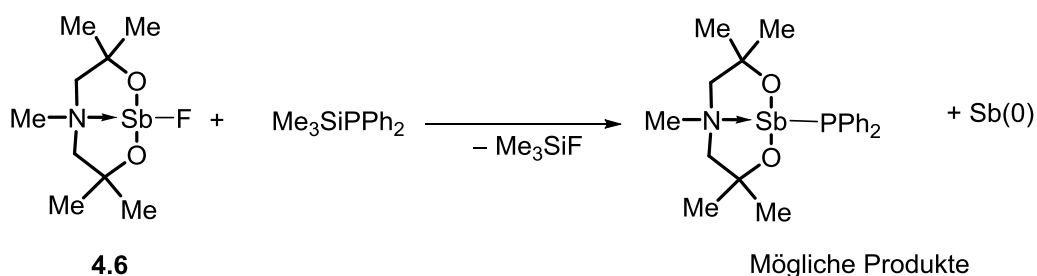
Das Produkt wurde nicht aufgereinigt sondern direkt mittels IR-Spektroskopie untersucht. Hierbei ist sichtbar, dass die Azidbande abnimmt. Weitere Banden, die den Triazolring bestätigen, werden nicht detektiert. Es kann somit nicht eindeutig bestätigt werden, dass Verbindung **4.32** erhalten werden konnte.

#### 4.3.10 Versuche zur Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{PR}$

Ein Ziel dieser Arbeit war die Knüpfung einer Sb–P-Bindung. Hierzu werden verschiedene Versuche unternommen, um ein Diphenylphosphanderivat der Stibabicyclooctane zu erhalten.

Zunächst wird das Fluoridostibabicyclooctan **4.6** mit Trimethylsilyldiphenylphosphan umgesetzt. Hierbei findet eine Verschiebung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals im Spektrum von  $-56.0$  ppm nach  $-39.5$  ppm statt. Gleichzeitig wird die Lösung schwarz, was unter den angewendeten Reaktionsbedingungen auf Reduktion eines Teils des Edukts zu elementarem Antimon zurückgeführt wird.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



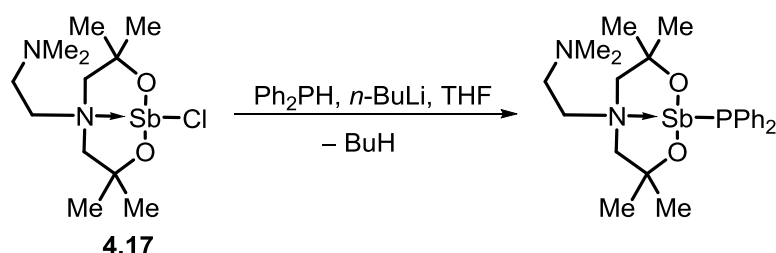
**Schema 17:** Versuch zur Umsetzung von **4.6** mit Trimethylsilyldiphenylphosphan.

Die Umsetzung desselben Fluoridostibabicyclooctans mit *in-situ* generiertem Lithiumdiphenylphosphanid führt ebenfalls zu einem Signal bei  $-39.8$  ppm sowie zu einem weiteren Signal bei  $-14.2$  ppm, welches Tetraphenyldiphosphan zugeordnet wird.

Die gleichen Signale werden bei der Umsetzung von Verbindung **4.5** mit Natriumdiphenylphosphanid erhalten, allerdings ist das Signal, welches Tetraphenyldiphosphan zugeordnet wird, hier weitaus größer. Die Verbindung wurde nicht isoliert und weiter untersucht, da nach der Filtration sich erneut ein schwarzer Feststoff bildet.

Nachdem selbige Reaktion bei sehr tiefer Temperatur von  $-80$  °C durchgeführt wird, ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung das richtige Protonenverhältnis sichtbar. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nun ein Signal bei  $22.5$  ppm sichtbar und im ESI-MS wird ein Massencluster bei  $m/z$   $496.2$  detektiert, welcher der Phosphor(V)-Spezies  $\text{LSbPOPh}_2^+$  zugeordnet wird.

Es wird auch die Skorpionatverbindung **4.17** mit Diphenylphosphin umgesetzt.



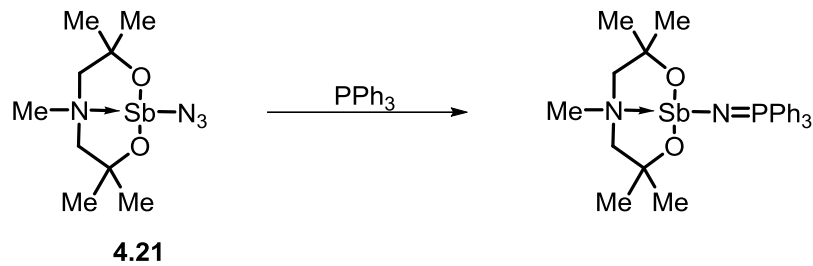
**Schema 18:** Versuch zur Umsetzung von **4.17** mit Trimethylsilyldiphenylphosphin.

Bei Reaktion von Verbindung **4.11** mit *in-situ* generiertem Lithiumdiphenylphosphanid, wird ein intensives Signal bei  $\delta$   $18.1$  erhalten. Neben diesem ist noch ein Signal bei  $\delta$   $-26.4$  sowie nicht reagiertes  $\text{Ph}_2\text{PH}$  vorhanden.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

---

Die Azidverbindung **4.21** wird mit Triphenylphosphan umgesetzt. Hierbei soll eine Oxidation von P(III) zu P(V) stattfinden.



**Schema 19:** Umsetzung von Azidverbindung **4.21** mit Triphenylphosphin.

Hierbei zeigt das IR-Spektrum nun eine leichte Verschiebung der Banden von  $2071.0\text{ cm}^{-1}$  und  $2051.2\text{ cm}^{-1}$  nach  $2064.7\text{ cm}^{-1}$  und  $2008.8\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei  $\delta -4.3$  (PPh<sub>3</sub>) sichtbar. Es läuft keine Reaktion ab.

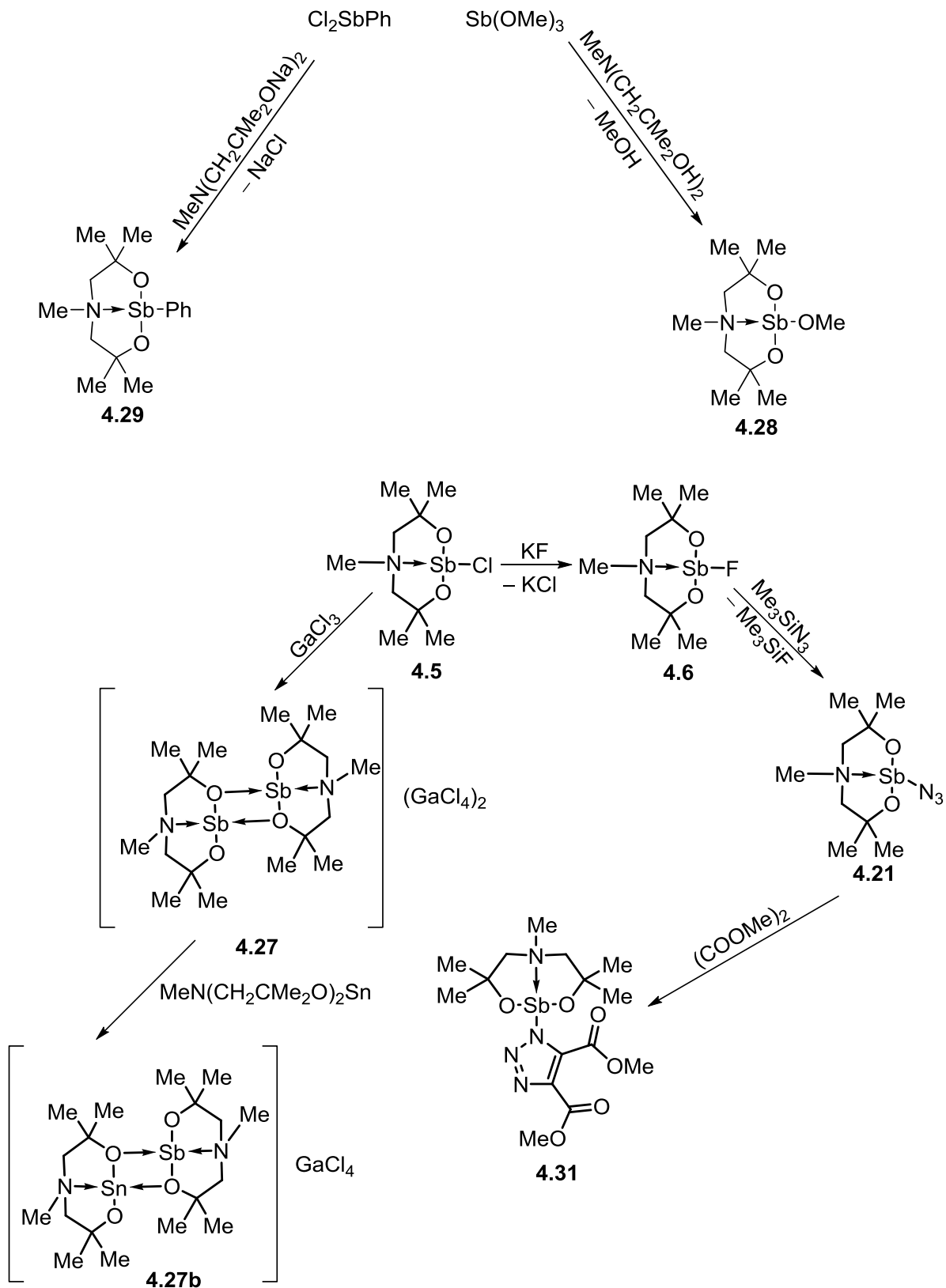
#### 4.4 Zusammenfassung

Innerhalb dieser Arbeit wurden die neuen Stibabicyclooctane **4.7-4.11** dargestellt und hinsichtlich ihrer Struktur verglichen. Durch Verwendung der unterschiedlichen Liganden und mit verschiedenen Substituenten wird die Struktur beeinflusst. Kleine Substituenten führen eher zur Dimerisierung. Packungseffekte spielen hierbei auch eine Rolle. Die Stibabicycloundecane **4.12-4.14** wurden ebenso dargestellt und Unterschiede im Aggregationsgrad in Abhängigkeit von Substituenten beobachtet. Auch hier wird eine Dimerisierung bei fluoridsubstituierten Verbindungen beobachtet. Die Pseudostibatrane **4.15-4.20** besitzen Liganden mit exozyklischen Donoren. Ihre Struktur wurde mit analogen Zinnverbindungen verglichen.

Durch Einführung von Azidgruppen wurden die neuen Verbindungen **4.21-4.26** erhalten, mit denen Folgereaktionen wie z.B. Click-Reaktionen möglich sind.

Die Eingangsfrage über strukturelle Ähnlichkeiten und Unterschiede in der Antimon- und Zinnchemie bei isoelektronischen System wurde über die Darstellung des 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stibenium)-bicyclo-[3.3.0]octan tetrachloridogallats (**4.27**) geklärt. Ein bimetallischer Komplex **4.27b** wurde über multinukleare NMR-Spektroskopie sowie Massenspektroskopie nachgewiesen. Umsetzungen von Stibabicyclooctanen mit  $\text{Ph}_2\text{PR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Li}, \text{SiMe}_3$ ) zeigten, dass keine vollständige Reaktion unter Sb-P-Bindungsknüpfung stattfindet, sondern Reduktion zu elementarem Antimon stattfinden. Organisch substituierte Antimonverbindungen **4.28-4.30** wurden auf ähnlichem Wege dargestellt. Ausgehend von acetylen-substituierten Verbindungen und Azidverbindungen wurden Folgeprodukte wie das Tetrazol **4.31** erhalten. Eine Auswahl der dargestellten Verbindungen ist in Schema 20 gezeigt.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons



**Schema 20:** Auswahl aus den dargestellten Verbindungen in Kapitel 4.

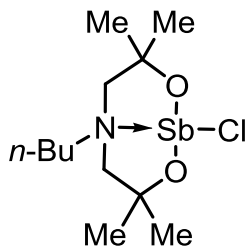
In zukünftigen Arbeiten ist die I-Click Reaktion näher zu untersuchen und mit milden Katalysatoren zu aktivieren. Die Darstellung gemischter Dimere mit unterschiedlichen

Metallkernen sollte weiter untersucht werden. In diesem Zusammenhang spielt auch die Darstellung weiterer kationischer Spezies eine große Rolle. Die Abhängigkeit der Struktur von den verwendeten Liganden sollte durch weitere, sterisch stärker gehinderte Liganden wie den phenylsubstituierten Liganden (Kapitel 3) untersucht werden. Nach wie vor sind die Untersuchungen am Antimon hilfreich, um Reaktivitäten auf ähnliche Systeme übertragen zu können.

### 4.5 Experimentelles

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[40]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ ), Fluortrichlormethan ( $^{19}\text{F}$ ) und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% in  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC-Spektren, wo es notwendig war. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932 der Firma Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Ionisationsmassenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei dienten Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1$  mg/ml) als mobile Phase. Die ESI-MS und die Elementaranalysen wurden unter nicht vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Antimontrichlorid sowie Triphenylantimon wurden von Fisher Scientific erworben und die Liganden, wie in Kapitel 3 vorgestellt, dargestellt. Das *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxyethyl)amin wurde nach Literaturvorschrift<sup>[41]</sup> dargestellt.

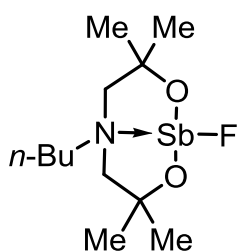
#### 4.5.1 Darstellung von 1-Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxo-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbCl (4.7)



Antimontrichlorid (0.94 g, 4.12 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.190 mg, 8.24 mmol) in Methanol (10 ml) und *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (0.90 g, 4.12 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloses Öl (1.28 g, 3.44 mmol, 83% d.Th.) erhalten, welches mit der Zeit erstarrt. Aufgrund der Beschaffenheit des Produkts wurde kein Schmelzpunkt aufgenommen. Eine Elementaranalyse wurde ebenfalls nicht durchgeführt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 0.86 (t,  $^1J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, 3 H), 0.99 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 1.30 (komplexes Muster, 4 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.30 (komplexes Muster, 4 H, NCH<sub>2</sub>) 2.42 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

#### 4.5.2 Darstellung von 1-Fluorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxo-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbF (4.8)

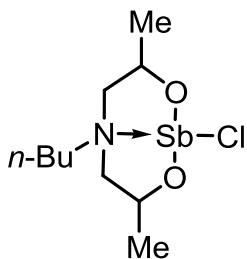


Antimontrifluorid (1.43 g, 7.99 mmol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (367 mg, 15.98 mmol) in Methanol (15 ml) und *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (1.74 g, 7.99 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumfluorid wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser, kristalliner Feststoff (1.95 g, 5.48 mmol; 69% d.Th.) mit einem Schmelzpunkt von 63 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.77 (t,  $^1J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 0.92 (komplexes Muster, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 1.11 (komplexes Muster, 4 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.21 (komplexes Muster, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 2.32 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ (ppm) = 14.1 (s,  $\text{NC}_3\text{H}_6\text{CH}_3$ ), 20.8 (s,  $\text{NC}_2\text{H}_4\text{CH}_2$ ), 26.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 59.1 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 66.6 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 76.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{C}$ ).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ (ppm) = -88.0. **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  336.1  $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 693.3  $[\text{M}_2-\text{F}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{FNO}_2\text{Sb}$  (356.10 g/mol): C 40.48, H 7.08, N 3.93; gefunden C 41.4, H 7.2, N 4.1. Der Kohlenstoffwert wird etwas zu hoch erhalten, weswegen eine Verunreinigung vorhanden ist.

#### 4.5.3 Darstellung von 1-Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-stibabicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbCl (4.9)

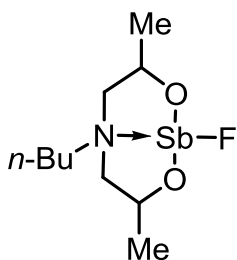


Antimontrichlorid (2.67 g, 11.72 mmol), gelöst in THF (15 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.54 g, 24.36 mmol) in Methanol (20 ml) und *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (2.21 g, 11.72), in THF (100 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloses, sehr

viskoses Öl (3.28 g, 9.52 mmol, 81 % d.Th.) erhalten, aus welchem in Dichlormethan/Dioxan(wenig) wenige farblose Blöcke kristallisieren. Die wenigen Kristalle sind auf die Anwesenheit unterschiedlicher Diastereomere zurückzuführen. Aufgrund der Beschaffenheit des Produkts war eine Aufnahme des Schmelzpunktes nicht durchführbar.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz):  $\delta$ (ppm) = 0.72 (t,  $^1J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.09 (komplexes Muster, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1.24 (bs, 4 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ (ppm) = 28.2 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 47.3 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 58.1 (s, CH), 67.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 70.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 72.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CHCH}_3$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  306.2  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 654.6  $[\text{M}_2-\text{Cl}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ClNO}_2\text{Sb}$  (344.49 g/mol): C 34.9, H 6.1 N 4.1; gefunden: C 35.5, H 6.2, N 4.1.

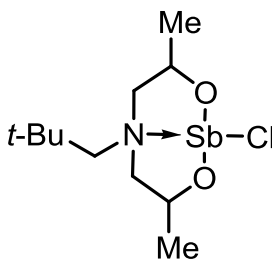
#### 4.5.4 Darstellung von 1-Fluorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbF (4.10)



Antimontrifluorid (1.45 g, 8.10 mmol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (372 mg, 16.20 mmol) in Methanol (10 ml) und *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (1.53 g, 8.01 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumfluorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloses, sehr viskoses Öl erhalten, aus welchem wenige Kristalle (1.95 g, 5.48 mmol, 71% d.Th.) erhalten werden. Dies ist auf die Anwesenheit unterschiedlicher Diastereomere zurückzuführen. Aufgrund der Beschaffenheit des Produkts war eine Aufnahme des Schmelzpunktes nicht durchführbar. Eine Elementaranalyse wurde ebenfalls nicht durchgeführt.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz) :  $\delta$ (ppm) = 0.71 (t,  $^1J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.13 (komplexes Muster, 6 H, CH<sub>3</sub>CH), 1.96 (bs, 4 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.08 (komplexes Muster, 6 H, NCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 26.2 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 49.7 (s, CH<sub>3</sub>CH), 62.9 (s, CH), 67.1 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 70.5 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 86.0 (s, NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (188.28 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = -86.0

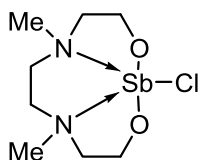
#### 4.5.5 Darstellung von 1-Chlorido-5-*neo*-pentyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa)-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *t*-BuCH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbCl (4.11)



Antimontrichlorid (1.33 g, 5.80 mmol), gelöst in THF (25 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.54 g, 24.36 mmol) in Methanol (15 ml) und *N-neo*-Pentyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (2.21 g, 11.72), in THF (100 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol umkristallisiert und das Produkt wird als farbloser kristalliner Feststoff (1.50 g, 4.18 mmol, 72% d.Th) mit einem Schmelzpunkt von 191 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 0.60 (s, 4.5 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.62 (s, 4.5 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.86 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.10 (s, 3 H,  $\text{HCCH}_3$ ), 1.12 (s, 3 H,  $\text{HCCH}_3$ ), 1.89 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.29 (s, 2 H,  $\text{HCCH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 22.7 (s,  $\text{HCCH}_3$ ), 29.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.8 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 65.4 (s,  $\text{HCCH}_3$ ), 73.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 78.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  323.0  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . **Elementaranalyse**: berechnet (%) für  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ClNO}_2\text{Sb}$  (358.52 g/mol): C 36.85, H 6.47, N 3.91; gefunden C 37.4, H 6.5, N 4.0.

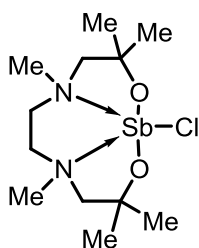
#### 4.5.6 Darstellung von 1-Chlorido-*N,N'*-5,8-dimethyl-(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-stiba(II)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>-undecan, $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbCl}$ (4.12)



Antimontrichlorid (1.86 g, 8.14 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.37 g, 18.3 mmol) in Methanol (5 ml) und *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxyethyl)]-ethylendiamin (1.44 g, 8.14 mmol), in THF (100 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol umkristallisiert und das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff (2.60 g, 7.84 mmol, 78% d.Th.) erhalten. Ein Schmelzpunkt wurde nicht aufgenommen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 1.56 (komplexes Muster, 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.1 (komplexes Muster, 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.29 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.29 (komplexes Muster, 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  295.0  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Sb}$  (331.45 g/mol): C 28.99, H 5.47, N 8.45; gefunden C 29.0, H 6.3, N 3.7. Die Elementaranalyse wird nicht passend erhalten. Möglicherweise war noch Lösungsmittel vorhanden.

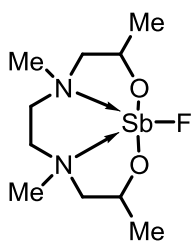
**4.5.7 Darstellung von 1-Chlorido-*N,N'*-5,8-dimethyl-3,3,10,10-tetramethyl(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-stiba(II)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>-undecan, (CH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbCl (4.13)**



Antimontrichlorid (0.36 g, 1.6 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.07 g, 3.2 mmol) in Methanol (5 ml) und *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]-ethyldiamin (0.37 g, 1.6 mmol), in THF (100 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Lösung wird eingeeengt und bei –30 °C gelagert. Das Produkt wird in Form farbloser Kristalle (2.6 g; 1.86 mmol, 96% d.Th.) mit einem Schmelzpunkt von 203 °C erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 1.22 (s, 6 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (s, 6 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.58 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.85 (komplexes Muster, 8 H, NCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 32.0 (s, NCH<sub>3</sub>), 32.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 43.7 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 55.7 (s, NCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 73.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sb (387.56 g/mol): C 37.19 H 6.76 N 7.23; gefunden C 37.3 H 6.8 N 7.3.

**4.5.8 Darstellung von 1-Fluorido-*N,N'*-5,8-dimethyl-3,10-dimethyl(5,8-diaza-2,11-dioxa-stiba(II)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>undecan, (CH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbCl (4.14)**

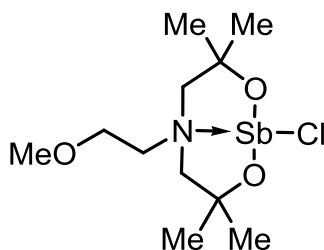


Antimontrifluorid (1.04 g, 5.84 mmol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.29 g, 11.69 mmol) in Methanol (5 ml) und *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxypropyl)]-ethyldiamin (1.19 g, 5.84 mmol), in THF (100 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumfluorid wird durch Filtration entfernt und das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff (1.05 g, 3.05 mmol, 52% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.17 (s,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.02 (m, 2 H, CH), 2.11 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.33 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CHCH}_3$ ), 3.54 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 20.3 (s,  $\text{CHCH}_3$ ), 43.1 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 55.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 65.0 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ), 77.0 (s, CH).  **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (282.40 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm)  $-77.1$ . **ESI-MS** (negativer Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  411.0  $[\text{M}+\text{CH}_2\text{Cl}_2+2\text{H}]^-$ , 527.0  $[\text{M}+\text{L}-\text{F}]^-$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{FN}_2\text{O}_2\text{Sb}$  (343.06 g/mol): C 35.01, H 6.46, N 8.17; gefunden C 37.6, H 5.7, N 3.5. Die Verbindung ist hygroskopisch und damit nicht gewichtsstabil.

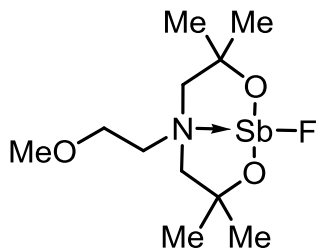
#### 4.5.9 Darstellung von 1-Chlorido-5-*N*-methoxyethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbCl}$ (4.15)



Antimontrichlorid (350 mg, 1.5 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (70.54 mg, 3.00 mmol) in Methanol (25 ml) und *N*-(2-Methoxyethyl)bis(2-hydroxypropyl)amin (336 mg, 1.5 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird ein farbloser Feststoff (501 mg, 1.34 mmol, 87% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.26 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.29 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.92 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 3.10 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 3.28 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.63 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.4 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 30.0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 30.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 32.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 67.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 68.8 (s,  $\text{OCH}_2$ ). **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ClNO}_3\text{Sb}\cdot 0.2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (383.34 g/mol): C 34.36, H 6.02, N 3.58; gefunden: C 34.0, H 6.3, N 3.5.

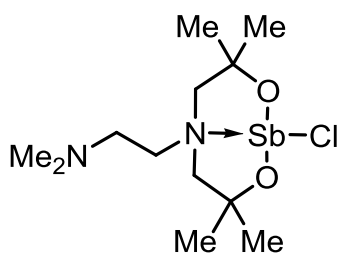
**4.5.10 Darstellung von 1-Fluorido-5-*N*-methoxyethylen-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbF (4.16)**



Antimontrifluorid (2.07 g, 11.6 mmol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.53 g, 23.10 mmol) in Methanol (5 ml) und *N*-(2-Methoxyethyl)bis(2-hydroxypropyl)amin (2.54 g, 11.6 mmol), in THF (100 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumfluorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als klares Öl (3.00 g, 8.3 mmol, 72% d.Th.) erhalten, welches aus der Reinsubstanz kristallisiert. Die Kristalle haben einen Zersetzungspunkt von 132 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.27 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 3.08 (komplexes Muster, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 3.18 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.64 (komplexes Muster, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = -91.5. **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 338.0 [M-F]<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>FNO<sub>3</sub>Sb (358.07 g/mol): C 36.90, H 6.47, N 3.91; gefunden C 37.5, H 6.5, N 3.8.

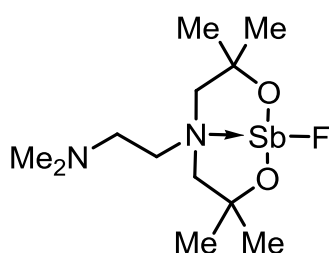
**4.5.11 Darstellung von 1-Chlorido-5-dimethylaminoethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbCl (4.17)**



Antimontrichlorid (2.12 g, 9.30 mmol), gelöst in THF (30 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.43 mg, 18.60 mmol) in Methanol (10 ml) und *N*-(2-Dimethylaminoethyl)-bis(2-hydroxypropyl)amin (2.16 g, 9.30 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Aufarbeitung wird ein gelbliches Öl (3.03 g, 7.82 mmol, 84% d.Th.) erhalten, welches nach einiger Zeit vollständig aus der Reinsubstanz kristallisiert. Die Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 132 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.22 (br.s, 12 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.26 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.46 (br. s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.61 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.89 (s, 2 H,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.63 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 29.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 45.5 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 69.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 71.0 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  351.0  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Sb}\cdot 0.17$  Toluol (402.92 g/mol): C 39.25 H 6.84 N 7.23; gefunden: C 39.4 H 7.2 N 7.5.

**4.5.12 Darstellung von 1-Fluorido-5-dimethylaminoethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbF}$  (4.18)**

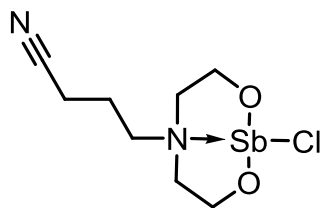


Antimontrifluorid (0.92 g, 5.20 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.43 mg, 18.60 mmol) in Methanol (10 ml) und *N*-(2-Dimethylaminethyl)-bis(2-hydroxypropyl)amin (1.20 g, 5.20 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das

Natriumfluorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als blass rosafarbenes Öl (1.5 g, 4.04 mmol, 78% d.Th.) erhalten, welches nach einiger Zeit vollständig aus der Reinsubstanz kristallisiert. Die Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 147 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.58 (s, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.55 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.9 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 3.36 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.63 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 30.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 45.5 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 65.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 70.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).  **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (188.28 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -90.8. **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  351.0  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{FN}_2\text{O}_2\text{Sb}$  (371.11 g/mol): C 38.84, H 7.06, N 7.55; gefunden C 32.4, H 6.2, H 5.9. Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich.

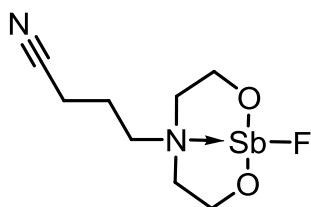
#### 4.5.13 Darstellung von 1-Chlorido-5-butyronitril-(5-aza-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]-octan, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbCl}$ (4.19)



Antimontrichlorid (2.172 g, 9.52 mmol), gelöst in THF (25 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.44 g, 19.05 mmol) in Methanol (3 ml) und *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxyethyl)amin (1.64 g, 9.52 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser kristalliner Feststoff (3.03 g, 9.30 mmol, 98% d.Th) mit einem Schmelzpunkt von 140 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.83 (quin,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 2.49 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 2.65 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.66 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 13.9 (s,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2$ ), 53.8 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 61.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 124.9 (s, NC). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  290.9  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 463.1  $[\text{M}-\text{Cl}+\text{L}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Sb}$  (327.42 g/mol): C 29.35, H 4.31, N 8.56; gefunden C 30.6, H 4.8, N 8.7. Die Werte werden leicht zu hoch gefunden. Die Verbindung ist nicht hydrolysestabil.

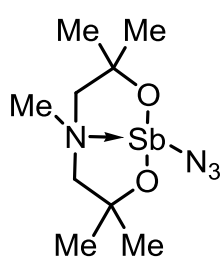
#### 4.5.14 Darstellung von 1-Fluorido-5-butyronitril-(5-aza-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]-octan, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbF}$ (4.20)



Antimontrichlorid (0.97 g, 5.35 mmol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.25 g, 10.70 mmol) in Methanol (3 ml) und *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxyethyl)amin (0.92 g, 5.35 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumfluorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff (1.52 g, 4.89 mmol, 91% d.Th) erhalten. Aufgrund der schnellen Hydrolyse der Verbindung bei Luftkontakt wurde auf eine Schmelzpunktbestimmung und eine Elementaranalyse verzichtet.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.99 (dt,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13$  Hz,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.42 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{NCCH}_2$ ), 1.75 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.9 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.05 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ).  **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (282.40 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -83.0. **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  291.0  $[\text{M}-\text{F}]^+$ , 601.0  $[\text{M}_2-\text{F}]^+$ .

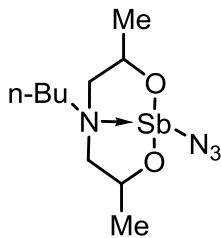
#### 4.5.15 Darstellung von 1-Azido-5-N-methyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxo-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$ (4.21)



Fluoridostibabicyclooctan  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbF}$  (76 mg, 0.24 mmol) wird vorgelegt und Trimethylsilylazid (84 mg, 0.73 mmol) wird hinzugegeben. Hierbei ist Gasentwicklung sichtbar. Die Reaktionsmischung wird 20 h bei RT gerührt und der farblose Feststoff in Chloroform (0.5 ml) umkristallisiert. Das Produkt wird in Form farbloser Kristalle (80 mg, 0.23 mmol, 98% d. Th.) mit einem Schmelzpunkt von 146 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.05 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.22 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.90 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.85 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.96 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 30.4 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 72.0 (s,  $\text{OCCH}_3$ ), 75.2 (s,  $\text{NCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 294.0  $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{Sb}$  (337.03 g/mol): C 32.07, H 5.68, N 15.62; gefunden C 32.4, H 5.7, N 15.2. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{as}$   $\text{N}_3$  in Phase 2071.03,  $\nu_{as}$   $\text{N}_3$  aus der Phase 2051.23,  $\nu_s$   $\text{N}_3$  in Phase 1278.66.

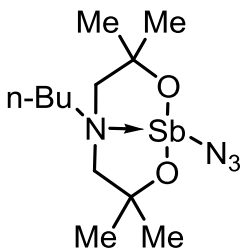
#### 4.5.16 Darstellung von 1-Azido-5-*N*-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbN<sub>3</sub> (4.22)



Das Fluoridostibabicyclooctan *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>SbF (0.11 g, 0.34 mmol) wird mit Trimethylsilylazid (0.10 g, 0.85 mmol) umgesetzt. Hierbei ist Gasentwicklung sichtbar. Die Reaktionsmischung wird 20 h bei RT gerührt. Das Produkt wird als rosafarbenes sehr viskoses Öl (0.12 g, 0.33 mmol, 97% d.Th.) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.85 (br.s, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) 1.09 (komplexes Muster, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.91 (komplexes Muster, 6 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.66 (komplexes Muster, 4 H, NCH<sub>2</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 308.0 [M-N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 703.2 [M<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 892.6 [M<sub>2</sub>+L+H]<sup>+</sup>. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{as}$  N<sub>3</sub> in Phase 2057.34,  $\nu_{as}$  N<sub>3</sub> aus der Phase 2014.02,  $\nu_s$  N<sub>3</sub> 1270.05 in Phase. **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Sb (351.06 g/mol): C 41.52, H 7.26, N 16.14; gefunden C 34.6, H 6.1, N 12.4. Aus zahlreichen Kristallisationsversuchen sind Lösungsmittelreste vorhanden. Die erhaltenen Werte deuten auf 1.33 Äquivalente Dichlormethan.

#### 4.5.17 Darstellung von 1-Azido-5-*N*-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbN<sub>3</sub> (4.23)

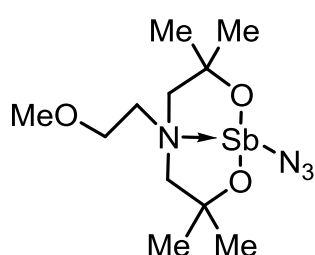


Zu 1-Fluorido-*N*-*n*-butyl--3,3,7,7-tetramethyl-2,8-diox-5-azastibaocan *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbF (44.0 mg, 0.12 mmol) wird Trimethylsilylazid (35.6 mg, 0.31 mmol) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT gerührt und das überschüssige Trimethylsilylazid am Vakuum entfernt. Es bildet sich ein rosafarbener Feststoff, der in Benzol umkristallisiert wird. Es werden nadelförmige Kristalle (40.0 mg, 0.11 mmol, 85% d.Th.) mit einem Schmelzpunkt von 43 °C erhalten. Aufgrund der geringen Substanzmenge wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 0.98 (komplexes Aufspaltungsmuster, 2 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.13 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>) 1.18

(komplexes Muster, 2 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.14 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.35 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 14.3 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 21.2 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 28.6 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.2 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 66.8 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 69.2 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 75.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ). **ESI-MS**: (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  336.1  $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ , 553.3  $[\text{M}+\text{Ligand}-\text{N}_3]^+$ . **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$  in Phase 2067.10,  $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$  aus der Phase 2033.23,  $\nu_{\text{s}} \text{N}_3$  in Phase 1290.39.

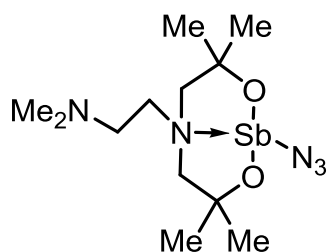
#### 4.5.18 Darstellung von 1-Azido-5-methoxyethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$ (4.24)



Zu Fluoridostibabicyclooctan  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$  (91 mg, 240  $\mu\text{mol}$ ) wird Trimethylsilylazid (84 mg, 730  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT gerührt und das überschüssige Trimethylsilylazid am Vakuum entfernt. Die gelbliche Reaktionsmischung wird in Benzol gelöst und bei 8 °C im Kühlschrank gelagert. Nach kurzer Zeit bilden sich farblose nadelförmige Kristalle (80 mg, 237  $\mu\text{mol}$ , 93% d.Th.) mit einem Schmelzpunkt von 91 °C, bei denen Benzol mitkristallisiert.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.18 (komplexes Muster,  $\text{CCH}_3$ , 12 H), 2.29 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 2.33 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 2.45 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.03 (komplexes Aufspaltungsmuster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.5 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.1 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 32.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 67.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 69.3 (s,  $\text{OCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  338.0  $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ , 695.1  $[\text{M}_2-\text{N}_3]^+$ . **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$  in Phase 2126.53,  $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$  aus der Phase 2054.30,  $\nu_{\text{s}} \text{N}_3$  1272.76 in Phase. Aufgrund der geringen Menge wurde keine Elementaranalyse aufgenommen.

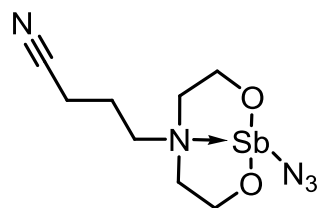
#### 4.5.19 Darstellung von 1-Azido-5-dimethylaminoethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$ , (4.25)



Zu 1-Fluorido-5-dimethylaminoethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbF}$  (129 mg, 0.35 mmol) wird Trimethylsilylazid (120 mg, 1.04 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT gerührt und das überschüssige Trimethylsilylazid am Vakuum entfernt. Das Produkt wird als rosafarbene, kristalline Nadeln (0.08 g, 0.24 mmol, 68% d.Th.) erhalten. Aufgrund der geringen Menge wurde auf eine Elementaranalyse und einen Schmelzpunkt verzichtet.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.29 (s, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.16 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.54 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 2.71 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.63 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 29.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 38.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 45.7 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 69.8 (s,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ), 77.4 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).

#### 4.5.20 Darstellung von 1-Azido-5-butyronitril-(5-aza-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]-octan, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbN}_3$ (4.26)

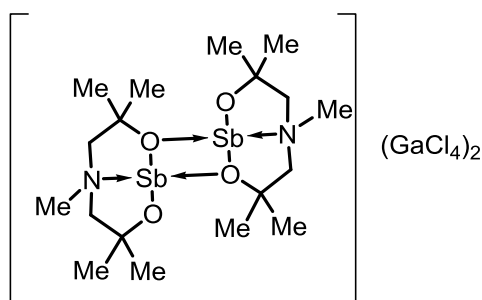


Das Fluoridostibabicyclooctan  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbF}$  (16 mg, 0.06 mmol) wird vorgelegt und Trimethylsilylazid (195 mg, 0.77 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT gerührt und das überschüssige Trimethylsilylazid am Vakuum entfernt. Das leicht rosafarbene Rohprodukt wird in Benzol (4 ml) umkristallisiert. Das Produkt wird in Form farbloser Kristalle (16 mg, 0.05 mmol, 93% d. Th.) mit einem Schmelzpunkt von 100 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.99 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.36 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.57 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.02 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.05

(komplexes Muster, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  290.9  $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ . **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$  in Phase 2067.06,  $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$  aus der Phase 2013.94,  $\nu_s \text{N}_3$  in Phase 1269.45. **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_2\text{Sb}$  (333.99 g/mol): C 28.77, H 4.23, N 20.97; gefunden C 26.9, H 4.3, N 16.2. Die erhaltenen Werte weichen etwas nach unten ab. Die Verbindung hydrolysiert leicht.

#### 4.5.21 Darstellung von 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stibenium)-bicyclo[3.3.0]octan tetrachloridogallat, $[(\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sb})\text{GaCl}_4]_2$ (4.27)

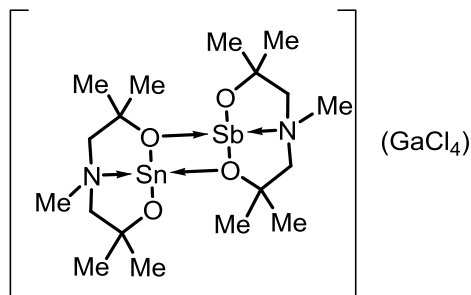


Galliumtrichlorid (0.23 g, 1.27 mmol) wird in Dichlormethan (10 ml) gelöst und langsam bei Raumtemperatur zu 1-Chlorido-3,3,5,7,7-pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stiba)bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (0.42 g, 1.27 mmol) in Dichlormethan (10 ml)

hinzugetropft. Nach 20 h Rühren bei RT wurde das Reaktionsgefäß für 72 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wird als farblose nadelförmige Kristalle (0.40 g, 0.79 mmol, 62% d.Th.) mit einem Schmelzpunkt von  $185^\circ\text{C}$  erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.19 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.20 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.93 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.05 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.43 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.63 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.5 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 28.9 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 69.5 (s,  $\text{OCCH}_3$ ), 70.7 (s,  $\text{NCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  557.1  $[\text{M}-\text{GaCl}_4]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{GaNO}_2\text{Sb}$  (506.55 g/mol): C 21.34, H 3.78, N 2.77; gefunden C 12.8, H 2.6, N 1.4. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit, wurde keine passende Elementaranalyse erhalten.

#### 4.5.22 Darstellung vom bimetallichen Komplex $[(\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sb})(\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn})]\text{GaCl}_4$



Galliumtrichlorid (0.18 g, 0.99 mmol) wird in Dichlormethan (1 ml) gelöst und langsam bei Raumtemperatur zu 1-Chlorido-3,3,5,7,7-pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stiba)bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (0.328 g, 0.99 mmol) in Dichlormethan (10 ml)

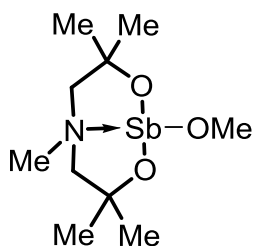
hinzugetropft. 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stanna)bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}$  (0.29 g, 0.99 mmol) wird in Dichlormethan (5 ml) gelöst und zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fallen 60 mg eines farblosen Feststoffs aus. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird aus der Lösung ein gelbliches Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400.25 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 1.21 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.31 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.32 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.33 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.52 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.54 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.55 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.55 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.10 (komplexes Muster, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.29 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 28.8 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 29.6 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 29.7 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 29.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.7 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.8 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 31.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 32.2 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 50.7 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 50.7 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 69.7 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 70.0 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 72.18 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 72.5 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 72.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 73.3 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 73.6 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 74.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (149.26 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -69.

**ESI-MS:** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  587  $[\text{M}-\text{GaCl}_4]^+$ .

Aus der Lösung werden nach kurzer Zeit farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 261 °C erhalten, die  $(\text{MeN}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{GaCl})_2$  zugeordnet werden.

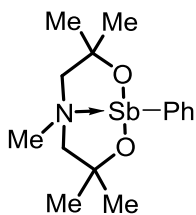
#### 4.5.23 1-Methoxy-5-*N*-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba)bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbOMe}$ (4.28)



Zu Antimontrimethoxid (0.33 g, 1.56 mmol) in Toluol (25 ml) wird *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (0.27 g, 1.56 mmol) gegeben und 3 h am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt als viskoses Öl (0.20 g, 0.61 mmol, 40% d.Th.) erhalten. Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.05 (s, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.75 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.73 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.21 (s, 3 H,  $\text{OMe}$ ).

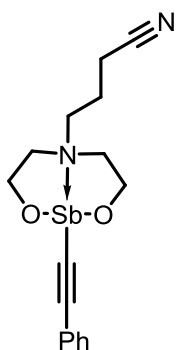
#### 4.5.24 Darstellung von 1-Phenyl-5-N-methyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbPh}$ (4.29)



Phenylantimondichlorid (2.29 g, 7.37 mmol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (1.43 g, 4.10 mmol) und Natrium (0.34 g, 14.7 mmol), in Methanol (5 ml), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Produkt wird als gelbliches Öl (0.38 g, 2.82 mmol, 38% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 0.94 (br. s., 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.32 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (s, 3 H), 6.83 (komplexes Muster, 3 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.51 (br. s., 1 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75.43 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 28.5 (br. s.,  $\text{CCH}_3$ ), 61.3 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 69.9 (br. s.,  $\text{CH}_2$ ), 71.6 (br. s.,  $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 129.6 (s,  $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 137.0 (br.s.,  $\text{C}_{\text{arom.}}$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  373.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{Sb}\cdot 0.33 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (400.43 g/mol): C 46.4, H 6.5, N 3.5; gefunden C 46.4, H 6.3, N 3.1.

#### 4.5.25 Darstellung von 1-Phenylacetylen-5-butyronitril-(5-aza-2,8-dioxa-1-stiba-bicyclo[3.3.0]-octan, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbCCPh}$ (4.30)



Lithiumphenylacetylid, dargestellt aus Phenylacetylen (0.23 g, 2.2 mmol) und *n*-BuLi (0.88 ml, 2.2 mmol) in THF (10 ml), wird zum Chloridostibabicyclooctan,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SbCl}$  (0.72 g, 0.23 mmol) bei -50 °C getropft. Beim Zutropfen ist eine deutliche Trübung sichtbar, die sich mit der der Zeit auflöst. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen durch Filtration befreit. Das Produkt wird als rötliches Öl (0.65 g, 1.7 mmol, 75% d.Th.) erhalten. Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.37 (komplexes Muster, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN), 2.30 (komplexes Muster, 6 H, NCH<sub>2</sub>), 3.01 (komplexes Muster, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.77 (komplexes Muster, 3 H, H<sub>arom.</sub>), 7.56 (m, 2 H, H<sub>arom.</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z$  393.2 [M+H]<sup>+</sup>. **IR** (cm<sup>-1</sup>): 2245 (C≡C).

#### 4.5.26 Versuche zur Darstellung von Diphenylphosphanylstibabicyclooctan

Das Fluoridostibabicyclooctan MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SbF (0.04 g, 0.11 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst. Bei -76 °C wird zu dieser Lösung Trimethylsilyltriphenylphosphan (0.05 g, 0.19 mmol) getropft. Die Lösung wird leicht gelblich. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird ein gelblicher (0.05 g, 0.09 mmol, 79% d.Th.) Feststoff erhalten. Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (199.94 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.36 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.94 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 2.98 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 7.36 (komplexes Muster, 2 H, H<sub>p</sub>), 7.52 (komplexes Muster, 4 H, H<sub>o</sub>), 7.74 (komplexes Muster, 4 H, H<sub>m</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121.49 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.5 (s, LSbPOPh<sub>2</sub>), weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden. **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z$  496.2 [M+H]<sup>+</sup>.

### 4.6 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **4.4** und **4.5** wurde auf einem Gerät vom Typ XcaliburS CCD Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 110(1) K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[42]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97 verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP und Diamond 3.0<sup>[43]</sup> erstellt. In Verbindung **4.9** sind die Kohlenstoffatome C12 mit einem Besetzungsverhältnis von 50:50, C22 mit 65:35 und C32 mit 65:35 fehlgeordnet. In Verbindung **4.11** ist C16 über zwei Positionen fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 83:17 und C21 mit 70:30. In Verbindung **4.12** ist in der asymmetrischen Einheit einmal *R,S* und einmal *S,R* vorhanden, wobei es sich hier allgemein um einen racemischen Zwilling handelt und der Flack X Parameter somit nicht vertrauenswürdig ist. In Verbindung **4.14** sind die Kohlenstoffatome C12, C13 und C14 über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 75:25 fehlgeordnet. Verbindung **4.24** kristallisiert mit einem Benzol pro Molekül.

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 9:** Kristalldaten zu den Verbindungen **4.9** und **4.11**.

<b>Strukturbezeichnung</b>	<b>4.9</b>	<b>4.11</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ClNO <sub>2</sub> Sb	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ClNO <sub>2</sub> Sb
<b>Molgewicht/ g/mol</b>	344.48	358.50
<b>Kristallsystem</b>	<i>Triklin</i>	<i>Monoklin</i>
<b>Kristallgröße/ mm</b>	0.50 x 0.24 x 0.14	0.32 x 0.21 x 0.09
<b>Raumgruppe</b>	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>a/Å</b>	9.9847(3)	8.8670(4)
<b>b/Å</b>	12.0183(4)	11.9824(5)
<b>c/Å</b>	12.7411(4)	14.4120(7)
<b><math>\alpha</math>/°</b>	74.527(3)	90
<b><math>\beta</math>/°</b>	77.952(3)	103.328(5)
<b><math>\gamma</math>/°</b>	72.772(3)	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	1393.34(7)	1490.00(12)
<b>Z</b>	4	4
<b>P<sub>calc</sub> / Mg/m<sup>3</sup></b>	1.642	1.598
<b><math>\mu</math> /mm<sup>-1</sup></b>	2.156	2.020
<b>F(000)</b>	688	720
<b><math>\theta</math>-Winkel/°</b>	2.16–25.50	2.24–25.49
<b>h, k, l Werte</b>	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
<b>gemessener Reflexe</b>	43843	13852
<b>Vollständigkeit zu <math>\theta_{max}</math>/ %</b>	100.0	100.0
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5183	2772
<b>R(int)</b>	0.0397	0.0428
<b>Fixierungen</b>	6	7
<b>Verfeinerungs- parameter</b>	292	159
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	0.857	1.024
<b>R<sub>1</sub>-(F) [I &gt; 2<math>\sigma</math>(I)]</b>	0.0225	0.0261
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0857	0.0584
<b>Max/min Peak e<sup>-</sup>/ Å<sup>3</sup></b>	1.311 und -0.560	0.773 und -1.021

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 10:** Kristalldaten zu den Verbindungen 4.12, 4.13 und 4.14.

Strukturbezeichnung	4.12	4.13	4.14
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sb	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub> Sb	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sb
Molgewicht/ g/mol	331.44	387.55	343.05
Kristallsystem	<i>Monoklin</i>	<i>Triklin</i>	<i>Monoklin</i>
Kristallgröße/ mm	0.14 x 0.06 x 0.03	0.48 x 0.23 x 0.18	0.50 x 0.21 x 0.09
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a/Å	7.0094(4)	8.3297(4)	11.9887(5)
b/Å	13.0971(8)	8.6052(3)	7.2109(3)
c/Å	13.0137(10)	11.9801(4)	15.8728(6)
$\alpha$ /°	90	73.315(3)	90
$\beta$ /°	97.474(7)	84.548(3)	99.596(4)
$\gamma$ /°	90	76.295(4)	90
V/ Å <sup>3</sup>	1184.55(14)	798.81(5)	1353.01(9)
Z	4	2	4
P <sub>calc</sub> / Mg/m <sup>3</sup>	1.859	1.611	1.684
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	2.534	1.892	2.041
F(000)	656	392	688
$\theta$ -Winkel/°	2.22–25.50°	3.04–25.50	2.23–25.49
h, k, l Werte	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14, -8 ≤ k ≤ 8, -19 ≤ l ≤ 19
gemessener Reflexe	5604	12418	15347
Vollständigkeit zu $\theta_{\max}$ / %	100.0	99.8	100.0
Unabhängige Reflexe	3780	2975	2519
R(int)	0.0404	0.0189	0.0362
Fixierungen	7	0	1
Verfeinerungs- parameter	258	169	155
GOOF (F <sup>2</sup> )	0.529	1.150	1.031
R <sub>1</sub> -(F) [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0380	0.0132	0.0240
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0.0851	0.0341	0.0582
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.739 und -0.569	0.288 und -0.665	0.603 und -0.469

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 11:** Kristalldaten zu Pseudostibatranen **4.15**, **4.16**, **4.18** und **4.19**.

<b>Strukturbezeichnung</b>	<b>4.15</b>	<b>4.16</b>	<b>4.18</b>
<b>Summenformel</b>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ClNO <sub>3</sub> Sb	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sb	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sb
<b>Molgewicht/ g/mol</b>	374.50	387.55	371.10
<b>Kristallsystem</b>	<i>Monoklin</i>	<i>Monoklin</i>	<i>Orthorhombisch</i>
<b>Kristallgröße/ mm</b>	0.14 x 0.06 x 0.03	0.48 x 0.23 x 0.18	0.16 x 0.09 x 0.07
<b>Raumgruppe</b>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pbca</i>
<b>a/Å</b>	8.7896(3)	9.9916(8)	12.6929(8)
<b>b/Å</b>	13.2386(5)	18.2668(17)	13.4130(8)
<b>c/Å</b>	12.4308(5)	8.9244(7)	18.0908(10)
<b>α/°</b>	90	90	90
<b>β/°</b>	91.034(4)	92.125(7)	90
<b>γ/°</b>	90	90	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	1446.24(9)	1627.7(2)	3080.0(3)
<b>Z</b>	4	4	8
<b>P<sub>calc</sub> / Mg/m<sup>3</sup></b>	1.720	1.581	1.601
<b>μ /mm<sup>-1</sup></b>	2.090	1.857	1.800
<b>F(000)</b>	752	784	1504
<b>θ-Winkel/°</b>	2.25–25.00	2.23–25.50	2.25–25.50
<b>h, k, l Werte</b>	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -13 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 10	-15 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 14
<b>gemessener Reflexe</b>	10658	19946	11486
<b>Vollständigkeit zu θ<sub>max</sub>/ %</b>	100.0	100.0	99.7
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2549	3032	2860
<b>R(int)</b>	0.0352	0.0511	0.0542
<b>Fixierungen</b>	0	0	1
<b>Verfeinerungs- parameter</b>	154	162	163
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	0.946	0.844	0.733
<b>R<sub>1</sub>-(F) [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0189	0.0203	0.0232
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0406	0.0361	0.0355
<b>Max/min Peak e<sup>-</sup>/ Å<sup>3</sup></b>	0.409 und -0.347	0.372 und -0.274	0.436 und -0.352

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 11:** Kristalldaten zu Pseudostibatranen **4.15**, **4.16**, **4.18** und **4.19**.

<b>Strukturbezeichnung</b>	<b>4.19</b>
<b>Summenformel</b>	$C_8H_{14}ClN_2O_2Sb$
<b>Molgewicht/ g/mol</b>	327.41
<b>Kristallsystem</b>	<i>Monoklin</i>
<b>Kristallgröße/ mm</b>	0.14 x 0.06 x 0.03
<b>Raumgruppe</b>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<b>a/Å</b>	6.8792(3)
<b>b/Å</b>	20.3195(10)
<b>c/Å</b>	8.1751(4)
<b><math>\alpha</math>/°</b>	90
<b><math>\beta</math>/°</b>	101.293(4)
<b><math>\gamma</math>/°</b>	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	1120.61(9)
<b>Z</b>	4
<b><math>P_{calc}</math> / Mg/m<sup>3</sup></b>	1.941
<b><math>\mu</math> /mm<sup>-1</sup></b>	2.678
<b>F(000)</b>	640
<b><math>\theta</math>-Winkel/°</b>	2.73–25.50
<b>h, k, l Werte</b>	–8 ≤ h ≤ 8, –24 ≤ k ≤ 24, –9 ≤ l ≤ 9
<b>gemessener Reflexe</b>	14762
<b>Vollständigkeit zu <math>\theta_{max}</math>/ %</b>	100.0
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2086
<b>R(int)</b>	0.0421
<b>Fixierungen</b>	0
<b>Verfeinerungs- parameter</b>	127
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	1.169
<b>R<sub>1</sub>-(F) [I &gt; 2<math>\sigma</math> (I)]</b>	0.0194
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0370
<b>Max/min Peak e<sup>-</sup>/ Å<sup>3</sup></b>	0.396 und -0.342

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 12:** Kristalldaten zu Azidverbindungen **4.21**, **4.23**, **4.24** und **4.26**.

Strukturbezeichnung	4.21	4.23	4.24
Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Sb	C <sub>33</sub> H <sub>59</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Sb
Molgewicht/ g/mol	337.03	875.38	459.19
Kristallsystem	<i>Trigonal</i>	<i>Triklin</i>	<i>Monoklin</i>
Kristallgröße/ mm	0.18 x 0.12 x 0.10	0.15 x 0.10 x 0.07	0.50 x 0.21 x 0.09
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	8.1820(5)	11.5338(5)	12.6767(4)
<i>b</i> /Å	8.1820(5)	12.5597(6)	8.7358(3)
<i>c</i> /Å	33.403(2)	13.6855(6)	17.9988(5)
$\alpha$ /°	90	96.057(4)	90
$\beta$ /°	90	96.830(4)	95.087(3)
$\gamma$ /°	120	90.514(4)	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1936.6(2)	1956.97(15)	1985.36(11)
<i>Z</i>	6	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ / Mg/m <sup>3</sup>	1.734	1.486	1.536
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	2.131	1.425	1.412
<b>F(000)</b>	1008	894	936
$\theta$ -Winkel/°	2.22–25.50°	2.19–25.50	2.27–25.50
<i>h, k, l</i> Werte	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 6, –7 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –40 ≤ <i>l</i> ≤ 37	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessener Reflexe	4016	13465	15664
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ / %	100.0	99.8	100.0
Unabhängige Reflexe	3169	7291	3709
<b>R(int)</b>	0.0274	0.0284	0.0234
Fixierungen	7	0	0
Verfeinerungs- parameter	28	434	231
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	0.610	0.961	0.940
<b>R<sub>1</sub>(-F) [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	0.0326	0.0265	0.0171
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0688	0.0434	0.0415
<b>Max/min Peak e<sup>-</sup>/ Å<sup>3</sup></b>	0.970 und –0.679	0.619 und –0.569	0.266 und –0.520

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 12:** Kristalldaten zu Azidverbindungen 4.21, 4.23, 4.24 und 4.26.

<b>Strukturbezeichnung</b>	<b>4.26</b>
<b>Summenformel</b>	$C_8H_{14}N_5O_2Sb$
<b>Molgewicht/ g/mol</b>	333.99
<b>Kristallsystem</b>	<i>Triklin</i>
<b>Kristallgröße/ mm</b>	0.07 x 0.06 x 0.01
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{1}$
<b>a/Å</b>	10.1211(6)
<b>b/Å</b>	10.4442(6)
<b>c/Å</b>	12.2970(7)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	71.091(5)
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	68.795(5)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	82.872(5)
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	1146.43(11)
<b>Z</b>	4
<b><math>P_{calc}</math> / Mg/m<sup>3</sup></b>	1.935
<b><math>\mu</math> /mm<sup>-1</sup></b>	2.402
<b>F(000)</b>	656
<b><math>\theta</math>-Winkel/°</b>	2.16–25.50°
<b>h, k, l Werte</b>	–12 ≤ h ≤ 12, –12 ≤ k ≤ 12, –14 ≤ l ≤ 14
<b>gemessener Reflexe</b>	17750
<b>Vollständigkeit zu <math>\theta_{max}</math> / %</b>	100.0
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4267
<b>R(int)</b>	0.0441
<b>Fixierungen</b>	0
<b>Verfeinerungs- parameter</b>	289
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	0.962
<b>R<sub>1</sub>-(F) [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0266
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0494
<b>Max/min Peak e<sup>-</sup>/ Å<sup>3</sup></b>	0.485 und –0.443

#### 4. Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

**Tabelle 13:** Kristalldaten von Kation **4.27** und Verbindung **4.27c**.

Strukturbezeichnung	<b>4.27</b>	<b>4.27c</b>
Summenformel	$C_{18}H_{38}Cl_8Ga_2N_2O_4Sb_2$	$C_{24}H_{44}Cl_2Ga_2N_2O_4$
Molgewicht/ g/mol	1013.04	634.95
Kristallsystem	<i>Triklin</i>	<i>Monoklin</i>
Kristallgröße/ mm	0.14 x 0.09 x 0.07	0.480 x 0.210 x 0.190
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P21/n$
a/Å	8.8891(4)	11.8230(3)
b/Å	9.6118(4)	8.2694(2)
c/Å	10.8591(4)	15.1099(4)
$\alpha/^\circ$	102.798(3)	90
$\beta/^\circ$	110.025(4)	100.497(2)
$\gamma/^\circ$	90.821(3)	90
V/ Å <sup>3</sup>	845.93(6)	1452.56(6)
Z	1	2
$P_{calc} / Mg/m^3$	1.989	1.452
$\mu / mm^{-1}$	3.814	2.069
F(000)	492	660
$\theta$ -Winkel/°	2.18–25.50°	2.413–25.497
h, k, l Werte	–10 ≤ h ≤ 10, –11 ≤ k ≤ 11, –13 ≤ l ≤ 13	–14 ≤ h ≤ 14, –10 ≤ k ≤ 10, –18 ≤ l ≤ 18
gemessener Reflexe	11129	28726
Vollständigkeit zu $\theta_{max}$ / %	99.9	100.0
Unabhängige Reflexe	3150	2699
R(int)	0.0388	0.0355
Fixierungen	0	0
Verfeinerungs- parameter	168	159
GOOF (F <sup>2</sup> )	0.923	1.356
R <sub>1</sub> -(F) [I > 2σ (I)]	0.0209	0.0221
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0.0430	0.0716
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	0.549 und –0.420	0.330 und –0.572

#### 4.7 Literatur

- [1] R. Müller, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, 1, 359–377.
- [2] P. L. Shutov, S. S. Karlov., K. Harms, D. A. Tyurin, A. V. Churakov, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6147–6152.
- [3] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 48, 175–179.
- [4] G. A. Horley, G. Kociok-Köhn, K. C. Molloy, J. Rodriguez Castro, S. Morreale Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1–7.
- [5] a) H. M. Hoffmann, M. Dräger, B. M. Schmidt, N. Kleiner, *Spectrochimica Acta*, **1986**, 42A, 1255–1263, b) H. M. Hoffmann, M. Dräger, *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41b, 1455–1460, c) A. Zickgraf, E. Bräu, M. Dräger, *Spectrochimica Acta Part A*, **1998**, 54, 85–90.
- [6] R. Cea-Olivares, M.-A. Mufioz-Hernández, S. Hernández-Ortega, C. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 236, 31–36.
- [7] C. I. Rat, C. Silvestru, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 818–879.
- [8] D. Copolovici, V. R. Bojan, C. I. Rat, A. Silvestru, H. J. Breunig, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6410–6418.
- [9] N. Burford, M. D. Eelman, K. Groom, *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, 99, 1992–1997.
- [10] S. S. Chitnis, B. Peters, E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12331–12333.
- [11] H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 163, 33–53, L. Balázs, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 603–621.
- [12] H. J. Breunig, R. Rosler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2941–2942. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2819–2821.
- [13] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5066–5067.
- [14] H. J. Breunig, T. Borrmann, E. Lork, C. I. Rat, *J. Org. Chem.*, **2007**, 692, 2593–2598.
- [15] H. J. Breunig, M. E. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 660, 167–172.

- [16] D. Copolovici, F. Isaia, H. J. Breunig, C. I. Raț, C. Silvestru, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 26569–26576.
- [17] V. Abeyawarathan, *Masterarbeit* **2010**, TU Dortmund.
- [18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [19] M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, E. A. Zelbst, A. A. Kashaev, V. S. Fundamenskii, A. I. Albanov, G. A. Kuznetsova, V. P. Baryshok, *Dokl. Chem.*, **2001**, *381*, 4–6.
- [20] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *48*, 67–71.
- [21] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3191–3199.
- [22] Gaussian 09, Revision **C.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.
- [23] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652. b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822–8824.
- [24] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098–3100. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789. c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [25] J. - D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 6615–6620.
- [26] a) F. Weigend; R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297–3305, b) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 2563–2569.

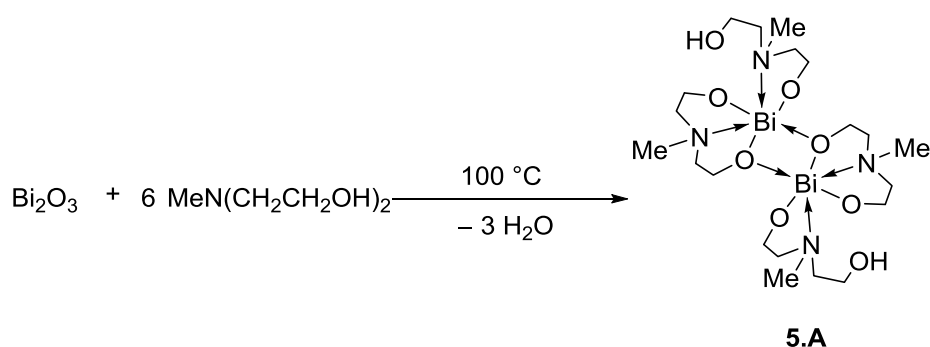
- [27] B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4914–4920.
- [28] a) B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Commun. Inorg. Chem.*, **2011**, *47*, 3401–3403. b) B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Commun. Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 5897–5902.
- [29] B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 11394–11398.
- [30] T. M. Klapötke, T. Schütt, *J. Fluor. Chem.*, **2001**, *109*, 151–162.
- [31] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533–3539.
- [32] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, **2012**, Göttingen.
- [33] T. Berends, *Dissertation*, **2010**, TU Dortmund.
- [34] G. Gattow, F.-J. Kaesberger, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1982**, *495*, 193–199.
- [35] M. Wieber, D. Wirth, I. Fetze, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1983**, *606*, 134–137.
- [36] *Lexikon der Chemie*, **1998** Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [37] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. 2001*, *113*, 2056–2075, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [38] A. R. Powers, X. Yang, T. J. Del Castillo, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 14963.
- [39] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung*, Springer Verlag, **2001**, Heidelberg.
- [40] W. L. F. Amarego; C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- [41] R. M. Peck, R.K. Preston, H. J. Creech, *J. A. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 3984–3989.
- [42] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008** *A64*, 112–122.
- [43] Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.



## 5. Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts

### 5.1. Einleitung

Aufgrund der Schrägbeziehungen im Periodensystem sollten Bismutdialkanolamin-Verbindungen den bereits bekannten Zinnverbindungen ähneln.<sup>[1]</sup> Wegen seiner Größe neigt Bismut besonders zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen (siehe Kapitel 4 und 6).<sup>[2,3]</sup> In der Literatur sind bereits Aminoalkoxide des im Periodensystem benachbarten Blei(II) bekannt, die im Festkörper ein Koordinationspolymer geben.<sup>[4]</sup> Für industrielle Anwendungen ist die geringe Toxizität des Bismuts und der resultierenden Verbindungen besonders interessant.<sup>[5,6]</sup> DANIELE publizierte die Darstellung von Bismutalkoxiden des Typs **5.A** durch Umsetzung von Bismutoxid mit *N*-Methyldiethanolamin in siedendem Toluol (Schema 1).<sup>[7]</sup> Die Reproduktion dieser Ergebnisse gelang jedoch nicht. DANIELLE verzichtete in der Veröffentlichung auf eine Reaktionsvorschrift und einen Großteil der Analytik. Die direkte Umsetzung von Bismutpulver mit Diethanolaminen war ebenfalls nicht erfolgreich.



**Schema 1:** Darstellung des Bismutalkoxids **5.A** nach DANIELE.<sup>[7]</sup>

Ähnliche Verbindungen wie Aminoguanidinium (Thioharnstoff)ethyldiamin-tetraacetatobismutat<sup>[8]</sup> **5.B** oder auch Di(nitrilotriacetato)bismutat **5.C**<sup>[9]</sup> (Abbildung 1) wurden von DAVIDOVICH dargestellt. Letzteres wird als Dihydrat des Kaliumsalzes erhalten. Die vergleichbaren Bismut(III)komplexe **5.D** TANAKAS mit Aminopolycarboxylaten sind aufgrund des stabilisierenden Zangenliganden weitaus hydrolysestabiler.<sup>[10,11]</sup> Diese Verbindungen liegen als Monomer vor und sind

## 5. Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts

besonders für die organische Synthese von Interesse.<sup>[12]</sup> Aus der Reaktion von Bismuthydroxid und Triethanolaminen konnte BACHMANN die polymere doppelte Leiterstruktur **5.E**, gebildet über O→M-Donorwechselwirkungen, isolieren (vereinfacht in Abbildung 1).<sup>[13]</sup>

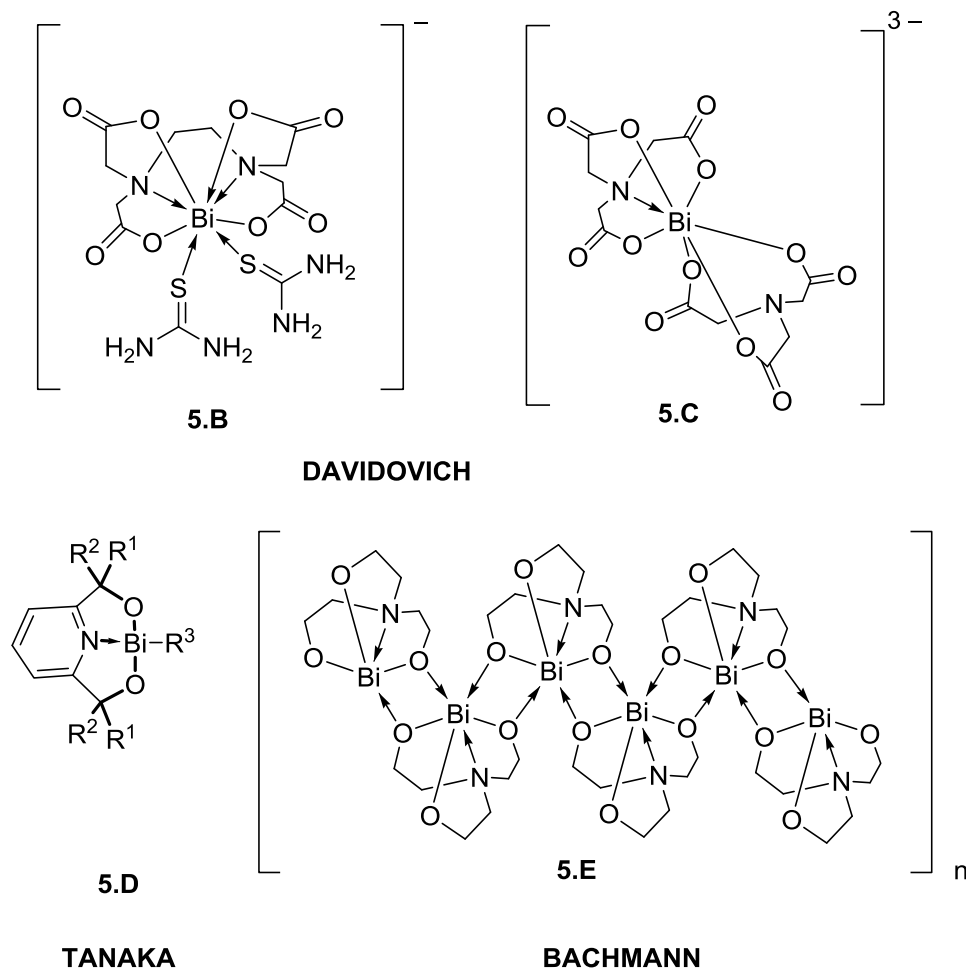


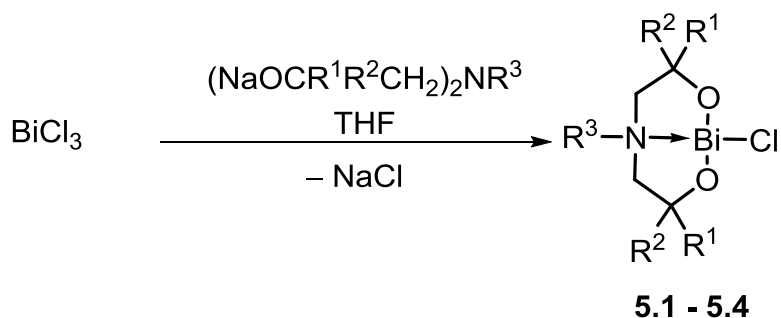
Abbildung 1: Übersicht über die bekannten Bismutverbindungen **5.B-5.E**.

Diese Verbindungen wurden ausgehend von Organobismutdiethoxidverbindungen dargestellt.<sup>[14]</sup> Es sind jedoch bisher sehr wenige Bismutverbindungen strukturell charakterisiert und noch weniger Verbindungen werden in der Industrie für die Katalyse von Reaktionen angewendet.<sup>[15]</sup> Aufgrund ihrer geringen Toxizität<sup>[16,17]</sup> und der Schrägbeziehung zum Zinn, von welchem bereits anorganische Verbindungen als Katalysator benutzt werden,<sup>[18]</sup> sollten strukturell ähnliche, anorganische Bismutverbindungen ebenfalls gute Katalysatoren sein.

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 Darstellung von 1-Chlorido-bismutabicyclo[3.3.0]octan-Verbindungen

Die Reaktionen von im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei 70 °C sublimierten  $\text{BiCl}_3$  mit dem Natriumsalz der entsprechenden Dialkanolamine ergeben die Bismutabicyclooctane **5.1-5.4**.



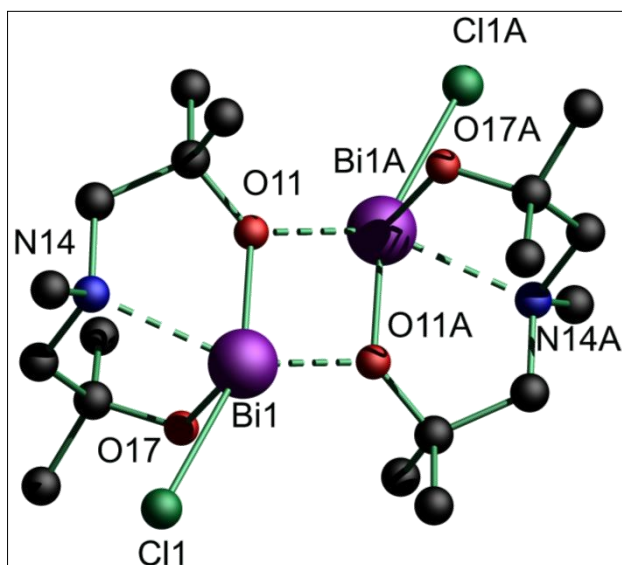
- 5.1:**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ , 84%  
**5.2:**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = n\text{-Butyl}$ , 91%  
**5.3:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = n\text{-Butyl}$ , 90%  
**5.4:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{neo-Pentyl}$ , 72%

**Schema 2:** Dargestellte Bismutabicyclooctane **5.1-5.4**.

1-Chlorido-3,3,5,7,7-pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-bismuta)bicyclo[3.3.0]octan,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})\text{BiCl}$  (**5.1**) wird als kristalliner Feststoff aus der Reaktion erhalten, während **5.2-5.4** sehr viskose Öle darstellen.

## 5.2.1.1 Festkörperstruktur von Bismutabicyclooctane 5.1

Die Molekülstruktur von Verbindung **5.1** ist in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 2:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **5.1**. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode A: 1-x, 1-y, 1-z.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **5.1** sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Bismutabicyclooctan **5.1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das Bismutatome ist pentakoordiniert in einer verzerrt pseudo-oktaedrischen Umgebung mit einem freien Elektronenpaar in der äquatorialen Position. Die Verbindung ist im Gegensatz zur Antimonverbindung **4.1** dimer. Wie schon bei den Antimonverbindungen (siehe Kapitel 4) sind die Bindungen zwischen dem Metallatom und den Sauerstoffatomen O(11) bzw. O(17) unterschiedlich lang. Die intramolekularen Bi(1)–O(11/17)-Abstände (2.206(4)/2.064(4) Å) bewegen sich im Rahmen der Summe der Atomradien (2.2 Å) bzw. Kovalenzradien (2.19), während die Sb(1)–O(11/17)-Abstände (siehe Kapitel 4) unterhalb der Summe der Atomradien (2.05 Å) bzw. Kovalenzradien (2.11 Å) liegen. Dies ist mit der zusätzlichen 3Z-4e-Bindung zu begründen. Der intermolekulare Bi(1)–O(11A)-Abstand ist mit 2.367(4) Å geringfügig größer als der intramolekulare Bi(1)–O(11)-Abstand. Dies weist auf eine starke Interaktion hin. Der Bi(1)–N(14)-Abstand von 2.428(5) Å zeigt ebenfalls eine starke Koordination an. Der Bi(1)–Cl(1)-Abstand (2.8758(15) Å) ist deutlich länger als im kristallinen BiCl<sub>3</sub> (2.468(4)–2.518(7) Å). Dies deutet auf einen salzartigen Charakter der Bi–Cl-Bindung

hin, was durch die Unterschiede der Elektronegativität zu erwarten ist. Der O(11)–Bi(1)–O(17)-Winkel von  $91.68(16)^\circ$  ist vergleichbar zum entsprechenden Winkel im Antimonkation **4.27** sowie der dort gezeigten Zinnverbindung **4.K** (siehe Kapitel 4). Dies gilt ebenso für die O(17)–Bi(1)–O(11A)- ( $83.35(16)^\circ$ ) und O(11)–Bi(1)–O(11A)-Winkel ( $69.36(18)^\circ$ ).

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von **5.1**.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von <b>5.1</b>			
Bi(1)–O(11)	2.206(4)	Bi(1)–O(17)	2.064(4)
Bi(1)–O(11A)	2.367(4)	Bi(1)–N(14)	2.428(5)
Bi(1)–Cl(1)	2.8758(15)	-	-
O(11)–Bi(1)–O(17)	91.68(16)	O(17)–Bi(1)–O(11A)	83.35(16)
O(11)–Bi(1)–N(14)	71.89(16)	O(17)–Bi(1)–N(14)	78.29(17)
O(11A)–Bi(1)–N(14)	136.27(14)	O(11)–Bi(1)–Cl(1)	158.01(12)
O(17)–Bi(1)–Cl(1)	84.88(12)	N(14)–Bi(1)–Cl(1)	86.16(12)
O(11A)–Bi(1)–Cl(1)	131.41(10)	O(11)–Bi(1)–O(11A)	69.36(18)

Aufgrund der langen Cl–Bi-Bindung und der dimeren Struktur im Festkörper, welche dem Kation der Antimonverbindungen bzw. den Stannabicyclooctanen gleicht, wurde erwartet, dass diese Verbindung leicht zu einem Bismutkation reagiert. Versuche, das 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-bismuthenium)-bicyclo[3.3.0]-octan Tetrachloridogallat darzustellen, waren bislang nicht erfolgreich. Es wurden lediglich Galliumtrichlorid·THF-Komplexe gebildet. Eine mögliche Erklärung nach BENGTTSSON-KLOO ist hierfür ist, dass für die Bildung des Kations eine Bi–Ga-Bindung im Übergangszustand gebildet wird,<sup>[19]</sup> wofür gleichzeitig das stabilere Dimer aufgehoben werden muss.

### 5.2.1.2 Spektroskopische Daten der Bismutabicyclooctane

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in DMSO- $d_6$  ist vergleichbar mit den Stibabicyclooctanen **4.1-4.11**. Es sind jeweils ein Singulett bei  $\delta$  1.02 und bei 1.06 sichtbar, die den diastereotopen  $\text{CCH}_3$ -Protonen zugeordnet werden. Die Dubletts bei  $\delta$  1.29 und 1.23 ( $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})$  13 Hz) werden den diastereotopen  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet und das Singulett bei  $\delta$  2.37 wird den  $\text{NCH}_3$ -Protonen zugeordnet. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum in DMSO- $d_6$  zeigt ein Singulett bei  $\delta$  28.1, welches den CCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatomen zugeordnet wird. Ein weiteres Signal wird bei  $\delta$  48.2 beobachtet, welches dem NCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatom zugeordnet wird. Das Singulett bei  $\delta$  70.9 entspricht den OC(Me)<sub>2</sub>-Kohlenstoffatomen. Das Singulett bei  $\delta$  71.7 wird den NCH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatomen zugeordnet. Das ESI-Massenspektrum zeigt im positiven Modus einen Massencluster bei  $m/z$  349.3, welcher [M-Cl]<sup>+</sup> zugeordnet wird.

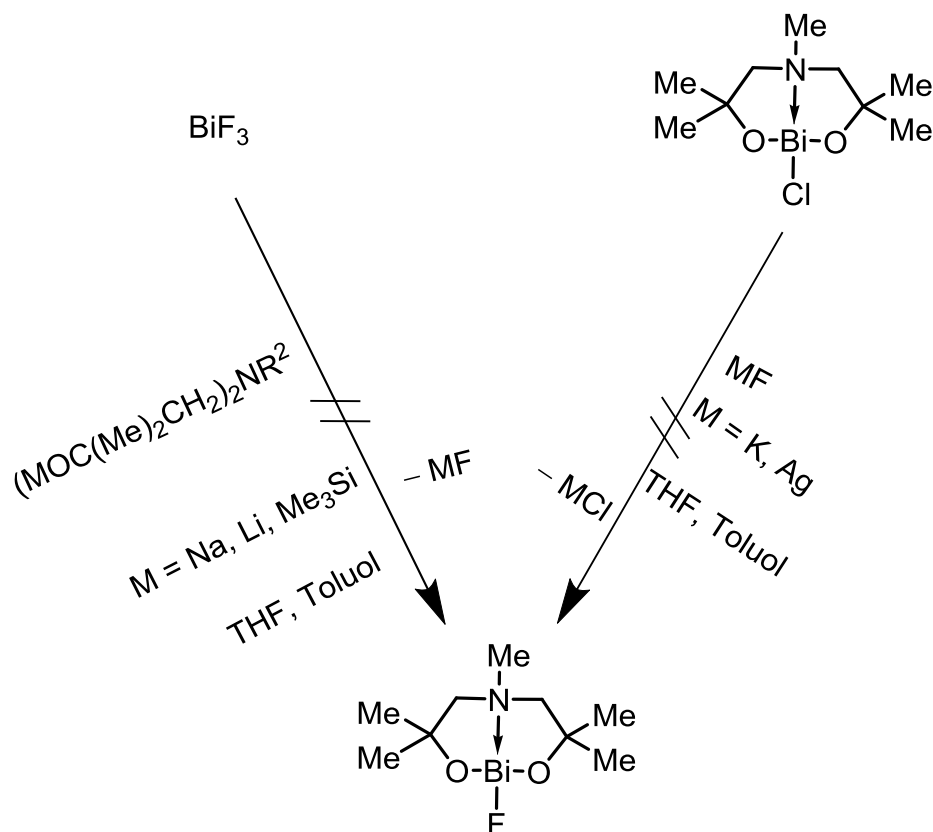
Die Verbindung 1-Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>BiCl (**5.2**) wird als zähflüssiges Öl erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren bestätigen die Identität der Verbindung. Auf eine Diskussion wird verzichtet, da die Spektren denen von Verbindung **5.1** gleichen. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrum sind Massencluster bei  $m/z$  481.4 und 491.4 beobachtbar, welche [M+Na]<sup>+</sup> bzw. [M+MeOH]<sup>+</sup> zugeordnet werden.

1-Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>BiCl (**5.3**) wird als farbloser Feststoff erhalten, welcher in Dichlormethan gut löslich, in THF mäßig und in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol und Butylacetat schwerlöslich ist. Auch hier bestätigen <sup>1</sup>H-NMR- sowie <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren die Identität der Verbindung. Auf eine Diskussion wird auch hier verzichtet. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums ist ein Massencluster bei  $m/z$  517.6 sichtbar, welcher [M+CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> zugeordnet wird.

1-Chlorido-5-*neo*-pentyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]octan, *t*-BuCH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>BiCl (**5.4**) wird ebenfalls als blass gelbes Öl erhalten. Das <sup>1</sup>H-NMR- sowie das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bestätigen die Identität der Verbindung. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums werden Massencluster bei  $m/z$  410.3 und 855.2 detektiert, welche [M-Cl]<sup>+</sup> und [M<sub>2</sub>-Cl]<sup>+</sup> zugeordnet werden.

### 5.2.2 Versuche zur Darstellung von 1-Fluorido-bismutabicyclo[3.3.0]octan-Verbindungen

Fluoridostibabicyclooctane haben sich als versatile Vorläuferverbindungen zur einfachen Funktionalisierung, z.B. durch Trimethylfluorsilan-abspaltung oder durch I-Click-Reaktionen, erwiesen (siehe Kapitel 4). Wie schon bei den Antimonverbindungen wurde auch hier versucht, entsprechende Bismutfluoride zu erhalten. Dies wird durch Fluorierung des 1-Chlorido-bismutabicyclo[3.3.0]octans (5.1) mit Kalium- oder Silberfluorid oder durch die direkte Darstellung ausgehend von Bismuttrifluorid versucht (Schema 3).



**Schema 3:** Versuche zur Darstellung eines Fluorido-bismutabicyclo[3.3.0]octans.

Bei der Umsetzung von Verbindung 5.1 mit einem Überschuss eines Fluorierungsmittels THF bzw. Toluol wird ein neues Signal im <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei  $\delta$ -176.1 beobachtet. Das entsprechende Produkt wurde nicht isoliert. Die Darstellung ausgehend von Bismuttrifluorid führt ebenfalls zu einem neuen Signal im <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei  $\delta$ -176.1, bei der Umsetzung von Bismuttrifluorid mit dem Trimethylsilyl-geschützten Dialkanolamin

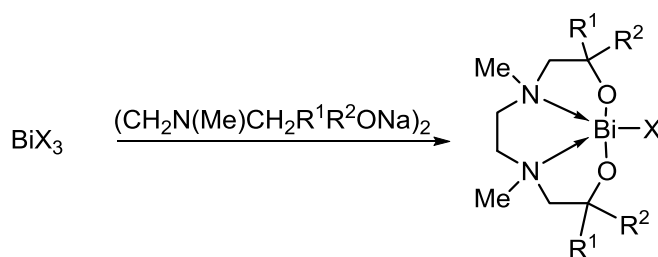
wird ein Signal bei  $\delta$ -115 beobachtet, ohne dass die Produkte isoliert werden konnten.

Es scheint, dass die Reaktion zu den Fluorido-bismutabicyclooctanen zwar abläuft, das Produkt jedoch sich nicht auf dem gleichen Wege wie die Chlor-substituierten Verbindungen isolieren lässt.

### 5.2.3 Einführung eines zusätzlichen Donors im Ring - Darstellung von Bismutatricycloundecanen

Wie bereits in der Molekülstruktur von Verbindung **5.1** zu erkennen ist, sind die halogensubstituierten Bismutverbindungen, analog zum Kation des Antimons **4.27** und den entsprechenden Zinnverbindungen **4.1**, dimer. Eine Isolierung eines Bismutkations gelang jedoch nicht. Daher lag es nahe, unter Verwendung zusätzlicher Donoratome entweder im Ring oder außerhalb, durch geeignete Substitution der Aminfunktion, das Kation zu stabilisieren und so isolierbar zu machen.

Wie schon bei den Antimonverbindungen werden die Chlorido-bismutatricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>undecane **5.5-5.7** durch die Reaktion von Bismuttrichlorid mit dem entsprechenden Natriumsalz der Dialkanoldiamine dargestellt.



**5.5:**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ , 72%

**5.6:**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ , >99%

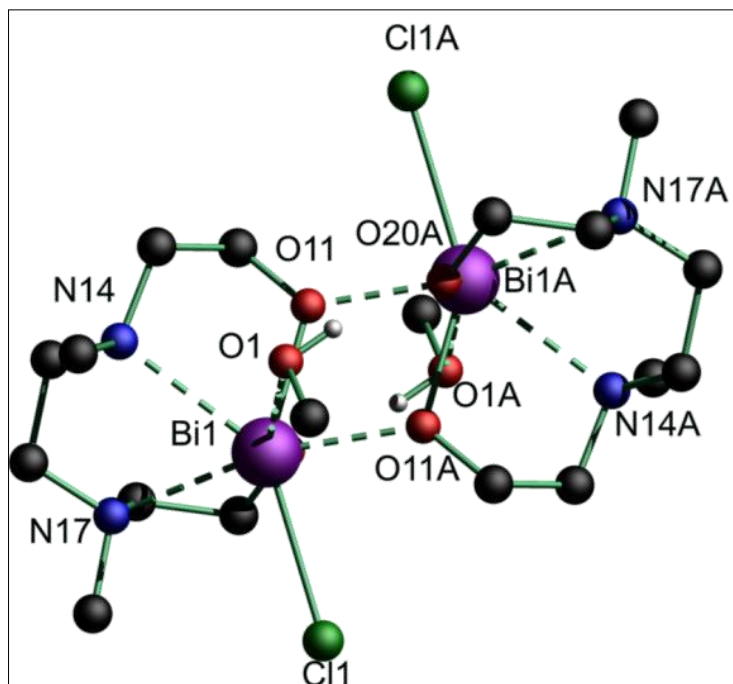
**5.7:**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{F}$ , >99%

**Schema 4:** Darstellung der Bismutabicycloundecane **5.5-5.7**.

Von Verbindung **5.5**, das 1-Chlorido-5,8-*N*-dimethyl-(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-bismuta)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>undecan,  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{BiCl}$ , werden nach Umkristallisation in THF/MeOH Einkristalle erhalten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

### 5.2.3.1 Festkörperstruktur des Bismutatricycloundecans 5.5

Verbindung **5.5** kristallisiert aus THF/MeOH. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3 gezeigt, während ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2 gezeigt sind. Die Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindung sind in Tabelle 3 aufgeführt.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **5.5**·MeOH. Alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecode A: 1–x, 1–y, 1–z.

Verbindung **5.5** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül pro Elementarzelle. Im Vergleich mit den analogen Stibabicyclooctanen (siehe Kapitel 4) ist Verbindung **5.5** insgesamt stärker verzerrt. Dies ist ein Resultat der Dimerisierung. Verbindung **5.5** liegt im Kristall als dimeres Methanoladdukt vor, sodass sich sechs Fünfringe, zwei Sechsringe und ein Bi(1)–O(11)–Bi(1A)–O(11A)-Vierring ergeben, an denen das zentrale Metallatom beteiligt ist. Das Bismutatatom ist somit heptakoordiniert. Der Bi(1)–Cl(1)-Bindungsabstand liegt mit 2.8594(15) Å deutlich über der Summe der Kovalenzradien von 2.49 Å.<sup>[20]</sup> Auch hier wird der salzartige Charakter der Verbindung deutlich. Die Bi(1)–O(11)-Bindungslänge liegt mit 2.242(4) Å ebenfalls über der Summe der Kovalenzradien von 2.19 Å.<sup>[20]</sup> Die

## 5. Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts

Stickstoffatome N(14) und N(17) bilden koordinative Bindungen mit einer Länge von 2.688(4) Å und 2.755(4) Å zum Bismutatatom aus. Die Summe der VAN-DER-WAALS Radien der beteiligten Atome liegt bei 4 Å<sup>[21]</sup> und die Summe der Kovalenzradien bei 2.2 Å.<sup>[20]</sup> Die Bi(1)–O(11/20)-Bindungen liegen im Bereich der Summe der Kovalenzradien von 2.19 Å. Die Bi(1)–O(1)-Bindungslänge zum Methanolmolekül liegt mit 2.865(4) Å deutlich unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 3.9 Å. Die Bindung ist somit sehr stabil.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von 5.5.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel/° von 5.5			
Bi(1)–O(20)	2.118(3)	Bi(1)–O(11)	2.242(4)
Bi(1)–O(11A)	2.310(3)	Bi(1)–N(14)	2.688(4)
Bi(1)–N(17)	2.755(4)	Bi(1)–Cl(1)	2.8594(15)
Bi(1)–O(1)	2.865(4)	O(11)–Bi(1A)	2.310(3)
O(20)–Bi(1)–O(11)	78.22(13)	O(20)–Bi(1)–O(11A)	86.08(13)
O(11)–Bi(1)–O(11A)	65.84(15)	O(20)–Bi(1)–N(14)	101.35(14)
O(11)–Bi(1)–N(14)	69.92(13)	O(11A)–Bi(1)–N(14)	132.46(13)
O(20)–Bi(1)–N(17)	69.60(13)	O(11)–Bi(1)–N(17)	117.51(13)
O(11A)–Bi(1)–N(17)	153.12(12)	N(14)–Bi(1)–N(17)	66.20(13)
O(20)–Bi(1)–O(1)	148.64(13)	O(11)–Bi(1)–O(1)	70.98(12)
O(11A)–Bi(1)–O(1)	76.27(12)	N(14)–Bi(1)–O(1)	73.72(13)
-	-	N(17)–Bi(1)–O(1)	130.60(12)

Die OH-Funktion des koordinierenden Methanolmoleküls bildet eine nahezu lineare Wasserstoffbrückenbindung (169°) zu O(20) aus. Die Bindungslänge ist mit 1.82(2) Å deutlich kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 2.9 Å.

**Tabelle 3:** Bindungslängen /Å und -winkel /° Abstände in Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung 5.5.

D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	∠(D–H···A)
O(1)–H(1)···O(20A)	0.84(2)	1.82(2)	2.645(5)	169(7)

Verbindung 5.5 ist gut löslich in Methanol und Dichlormethan. Im ESI-MS-Spektrum werden Massencluster bei  $m/z$  383 detektiert, welche  $[M–Cl]^+$  zugeordnet werden sowie bei  $m/z$  801 und 1220, welche  $[M_2–Cl]^+$  und  $[M_3–Cl]^+$  zugeordnet werden.

Verbindung **5.6** wird als farbloser, amorpher Feststoff erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt jeweils ein Singulett bei  $\delta$  0.82 und 0.87 für die  $\text{CCH}_3$ -Protonen. Den  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen wird das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  2.17 zugeordnet. Die Singuletts bei  $\delta$  2.56 und 2.70 werden den  $\text{CH}_2\text{CMe}_2$ -Protonen zugeordnet. Den  $\text{NCH}_3$ -Protonen wird das Signal bei  $\delta$  3.02 zugeordnet. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt zwei Signale bei  $\delta$  28.8 und 33.2, die den  $\text{CCH}_3$ -Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Den Signalen bei  $\delta$  65.7 und 67.2 werden die  $\text{NCH}_2\text{NCH}_2$ -Kohlenstoffatome zugeordnet.

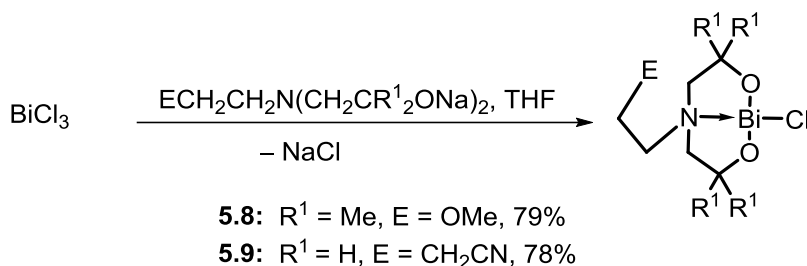
Das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigen die Identität der Verbindung. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums wird ein Massencuster bei  $m/z$  559.4 detektiert, der  $[\text{M}+\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{H}]^+$  zugeordnet wird. Ebenso wird Verbindung **5.7** als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigen auch hier die Identität der Verbindung.

Auch bei diesen Verbindungen wurde versucht, Fluorido-bismutatricyclo[3.2.3.0.0]undecane zu erhalten. Verbindung **5.6** wird dazu mit Silberfluorid unter Lichtausschluss in Acetonitril umgesetzt. Hierbei werden drei Signale bei  $\delta$  -147.87, -122.12 und 249.7 im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  beobachtet. Es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

Die Versuche das Kation zu erhalten waren trotz Einführung eines weiteren Stickstoffdonors nicht erfolgreich.

### 5.2.4 Einführung einer zusätzlichen exozyklischen Donorfunktion

In Analogie zu den Skorpionatverbindungen des Zinns<sup>[22]</sup> und des Antimons (siehe 4.3.3) wurden auch zwei Skorpionatverbindungen des Bismuts dargestellt. Durch Umsetzung von Bismuttrichlorid mit den Natriumsalzen von *N*-(2-Methoxyethyl)bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin und *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (Schema 5) werden Verbindungen **5.8** und **5.9** erhalten.



**Schema 5:** Darstellung der Skorpionatverbindungen **5.8** und **5.9**.

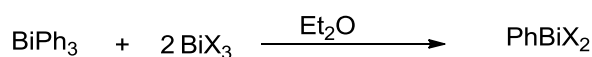
Nach Filtration des entstandenen Natriumchlorids wird 1-Chlorido-5-methoxyethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-bismuta)-bicyclo[3.3.0]-octan,  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{BiCl}$  (**5.8**) als ein blass gelbes Öl erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bestätigt die Identität der Verbindung. Die Signale befinden sich im Rahmen der bekannten Bismutabicyclo[3.3.0]octane (siehe 5.2.1). Relativ zu den einfachen Bismutabicyclooctanen sind die Signale tieffeldverschoben. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums ist ein Massencluster bei  $m/z$  461.3 sichtbar, welcher  $[\text{M}+\text{H}]^+$  zugeordnet wird. Im negativen Modus des ESI-Massenspektrums wird ein Massencluster bei  $m/z$  446.6 detektiert, welcher  $[\text{M}-\text{Me}]^-$  zugeordnet wird.

Die Verbindung **5.9**,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{BiCl}$  wird als zähflüssiges Öl erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Identität der Verbindung. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums ist ein Massencluster bei  $m/z$  379.2 vorhanden, welcher  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  zugeordnet wird. Beide Verbindungen sind in Dichlormethan und THF gut löslich, aber schwerlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol, Benzol oder Hexan.

### 5.2.5 Darstellung von Organobismutverbindungen

Bei den bisher vorgestellten Verbindungen handelt es sich ausnahmslos um anorganische Bismutverbindungen, die keine Kohlenstoffsubstituenten am Zentralatom besitzen. Zur Darstellung von organischen Bismutverbindungen wird zunächst Triphenylbismutan mittels einer Grignard-Reaktion dargestellt. Das  $\text{BiPh}_3$  wird anschließend mit Bismuttrichlorid bzw. Bismuttribromid im Sinne einer Redistributionsreaktion zu Phenylbismutdichlorid umgesetzt (Schema 6).<sup>[23]</sup>

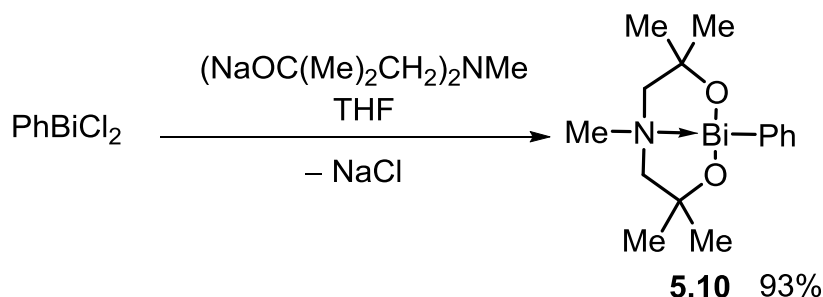
## 5. Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts



**Schema 6:** Darstellung von Phenylbismutdihalogenid.

Die Verbindung wird aus heißem THF umkristallisiert und als farbloser Feststoff für die Folgereaktion eingesetzt.

Die Reaktion von Phenylbismutdichlorid mit dem Natriumsalz von *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin ergibt das entsprechende Bismutabicyclooctan  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{BiPh}$  (**5.10**) als gelbliches Öl (Schema 7). Die organische Verbindung ist nur wenig hydrolysestabiler als die anorganischen Verbindungen.



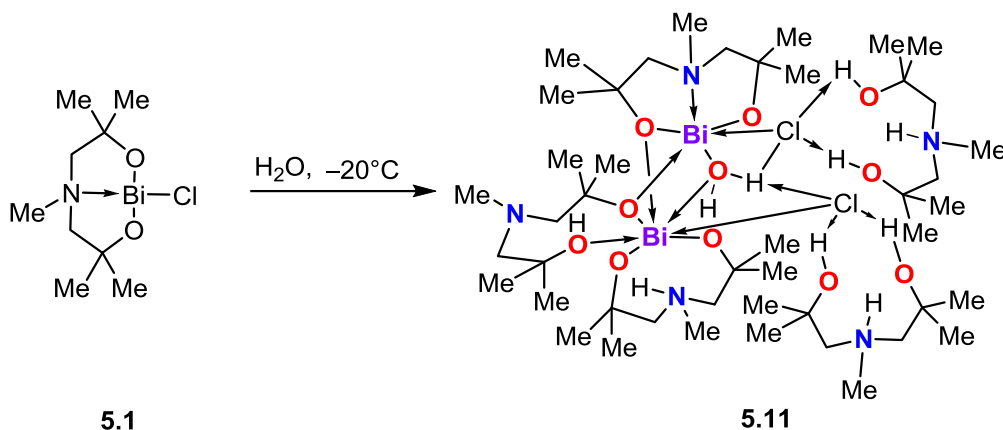
**Schema 7:** Darstellung des phenylsubstituierten Bismutabicyclooctan **5.10**.

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigen die Identität der Verbindung. Auf eine Diskussion wird verzichtet, da die Spektren denen von Verbindung **5.1**, abgesehen von den Signalen der Phenylgruppe, gleichen. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrum werden Massencluster bei  $m/z$  459.2 und 368.1 beobachtet, welche  $[\text{M}+\text{H}]^+$  bzw.  $[\text{M}-\text{Ph}]^+$  zugeordnet werden.

### 5.2.6 Partielle Hydrolyse von 1-Chlorido-3,3,5,7,7-pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxo-1-bismuta)bicyclo[3.3.0]octan (**5.11**)

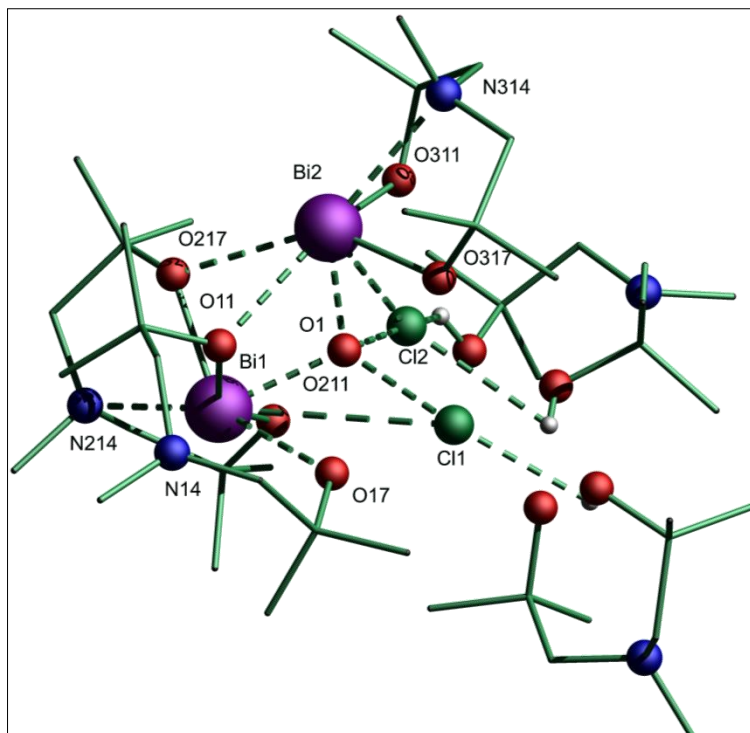
Nach sieben Tagen bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol wird aus Verbindung **5.1** das Produkt der partiellen Hydrolyse, Verbindung **5.11** (Schema 8), erhalten.

## 5. Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts



**Schema 8:** Darstellung des partiell hydrolysierten Bismutkomplexes **5.11**.

Verbindung **5.11** wird in Form von farblosen, einkristallinen Blöcken aus Toluol erhalten. Aufgrund der hohen Elektronendichte der Bismutatome konnten nicht alle Wasserstoffatome gefunden und die Abstände bestimmt werden. Die Struktur ist in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **5.11**. Alle an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome und nicht eindeutig gefundenen Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

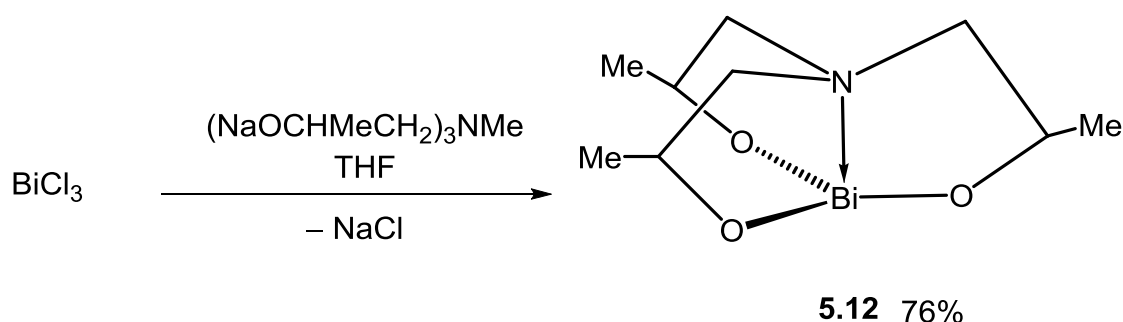
Der Bismutkomplex beinhaltet fünf Dialkanolaminliganden, zwei Bismutatome und zwei Moleküle HCl. Das zentrale Element dieser Struktur ist ein Molekül Wasser um O(1). Aufgrund der schweren Bismutatome können die Protonen des Wassers nicht

zuverlässig lokalisiert werden. Das Sauerstoffatom O(1) koordiniert die Bismutatome Bi(1) und Bi(2). Weiterhin geht es Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloratomen Cl(1) und Cl(2) ein. Während das Chloratom Cl(1) das Bismutatom Bi(1) koordiniert, bindet das Chloratom Cl(2) an das Bismutatom Bi(2). Die Chloratome gehen weiter Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils einem freien Aminliganden über ihre Hydroxidgruppen ein. Die Stickstoffatome dieser zwei Liganden sind protoniert. Das Bismutatom Bi(1) wird von zwei deprotonierten Dialkanolaminliganden über die Sauerstoffatome und das Stickstoffatom koordiniert. Einer dieser Liganden koordiniert ebenfalls über die Sauerstoffatome an das zweite Bismutatom Bi(2). Letzteres wird zusätzlich von einem deprotonierten Dialkanolaminliganden über die Sauerstoffatome und das Stickstoffatom koordiniert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Kristalle in  $\text{CDCl}_3$  zeigt die jeweiligen Signale im richtigen Verhältnis zueinander an. Die Stabilität von Verbindung **5.11** in Lösung wurde nicht weiter beobachtet.

Im negativen Modus des ESI-Massenspektrums werden Massencuster bei  $m/z$  1342.8 und 1378.3 detektiert, welche  $[\text{M-HCl}]^-$  bzw.  $[\text{M-H}]^-$  zugeordnet werden.

### 5.2.7 Darstellung eines Bismutatrans **5.12**

Bismuttrichlorid wird mit dem Natriumsalz des Tris(2-hydroxypropyl)amins in THF umgesetzt (Schema 9).



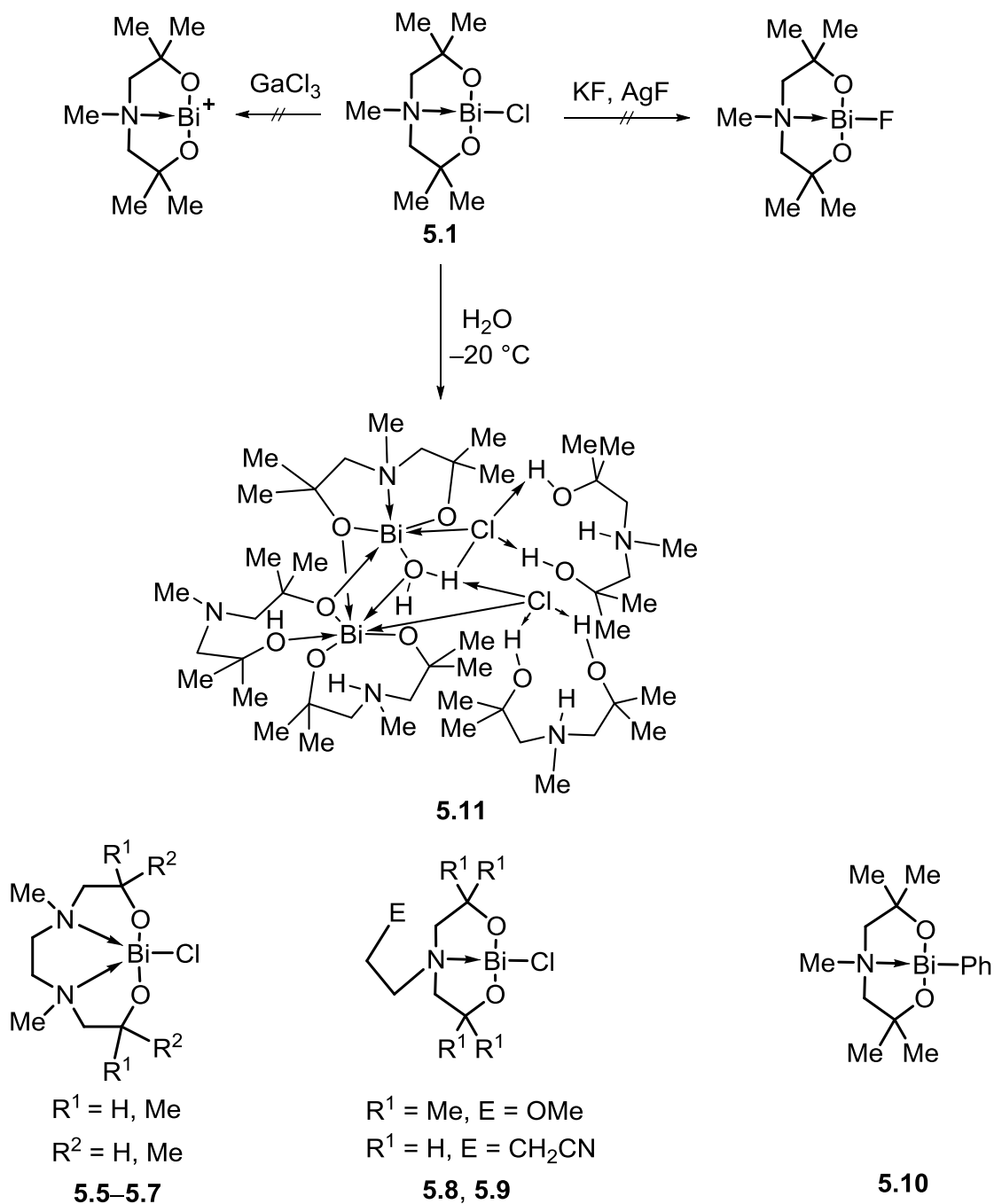
**Schema 9:** Darstellung von Bismutatran **5.12**.

Das Bismutatran  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CHMeO})_3\text{Bi}$  **5.12** wird als kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 76% erhalten. In der Strukturlösung war erkennbar, dass zwei Schweratome in räumlicher Nähe zueinander stehen und an einem Vierring beteiligt sind. Die Atome des Liganden konnten aufgrund der hohen Elektronendichte der Bismutatome nicht eindeutig zugeordnet werden.<sup>[24]</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der

Verbindung zeigt wie erwartet für die möglichen Diastereomere ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  1.14, welches den  $CCH_3$ -Protonen zugeordnet wird. Die Signale bei  $\delta$  3.01 und 3.57 werden den  $NCH_2$ -Protonen zugeordnet. Das  $CHCH_3$ -Proton zeigt eine Resonanz bei  $\delta$  6.06. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  398, welches  $[M+H]^+$  zugeordnet wird. Diese Verbindung ist wenig löslich in Butylacetat, Toluol und Benzol und gut löslich in THF. Aufgrund der erhöhten Stabilität im Vergleich zu Chloridobismutanen ist diese Verbindung vielversprechend für Untersuchungen ihrer katalytischen Aktivität.<sup>[25]</sup>

## 5.3 Zusammenfassung

Neue Bismutabicyclooctane **5.1-5.4** wurden dargestellt und die erhaltene Molekülstruktur von Verbindung **5.1** mit analogen Antimon- und Zinnverbindungen verglichen. Ausgehend hiervon wurde ohne Erfolg die Darstellung der fluoridsubstituierten Verbindungen und eines Kation versucht. Durch partielle Hydrolyse wurde der strukturell interessante Bismutcluster **5.11** erhalten (Schema 10).



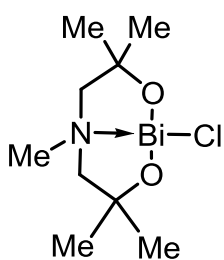
Schema 10: Syntheschema für Kapitel 5.

Die strukturell ähnlichen Bismutabicycloundecanverbindungen **5.5-5.7** wurden ebenfalls dargestellt. Die Fluorverbindung und das Kation konnten auch mit dem besser stabilisierenden Ring nicht erhalten werden. Die Pseudobismutatrane und Bismutatrane wurden durch analoge Reaktionen wie die Pseudostibatrane dargestellt. Die hohe Elektronendichte der Bismutatome erschwert die kristallographische Lösung der Struktur. Einige Verbindungen wurden auf ihre Eignung als Katalysator untersucht.<sup>[25]</sup> Auch Organobismutverbindungen wurden dargestellt, die eine etwas geringere Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen.

## 5.4 Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[26]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) kalibriert. Für die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC-Spektren wo notwendig. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932 der Firma Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Ionisationsmassenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol ( $c = 0.1 \text{ mg/ml}$ ) als mobile Phase. Die ESI-MS und die Elementaranalysen wurden nicht unter inerten Bedingungen durchgeführt. Bismuttrichlorid sowie Triphenylbismut wurden von Fisher Scientific erworben und Letzteres nach einer Literaturvorschrift dargestellt. Die Darstellung der Liganden erfolgte wie in Kapitel 3 beschrieben. Das *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxyethyl)amin wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[27]</sup> dargestellt.

### 5.4.1 Darstellung von 1-Chlorido-5-methyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxo-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{BiCl}$ (5.1)

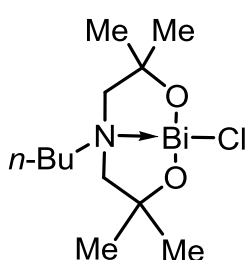


Bismuttrichlorid (4.99 g, 15.03 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.73 g, 30.00 mmol) in Methanol (70 ml) und *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (2.77 g, 15.03 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser, kristalliner Feststoff (5.56 g, 13.31 mmol, 84% d.Th.) mit einem Zersetzungspunkt von 196 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (200.13 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ (ppm) = 1.02 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.06 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.29 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13$  Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 1.34 (d,  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13$  Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ (ppm) = 28.1 (s, CCH<sub>3</sub>), 48.2 (s, NCH<sub>3</sub>), 70.9 (s, OCCH<sub>3</sub>), 71.7 (s, NCH<sub>2</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z$  349.3 [M-Cl]<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ClNO<sub>2</sub>Bi (417.69 g/mol): C 25.9, H 4.6, N 3.4; gefunden C 25.7, H 4.9, N 3.2.

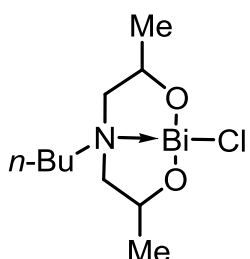
#### 5.4.2 Darstellung von 1-Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxo-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-Bu-N(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>BiCl (5.2)



Bismuttrichlorid (1.28 g, 4.06 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.19 g, 8.12 mmol) in Methanol (40 ml) und *N*-Butyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (0.88 g, 4.06 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als sehr viskoses Öl (1.69 g, 3.68 mmol, 91% d.Th.) erhalten. Eine Elementaranalyse wurde aufgrund der Hydrolyseanfälligkeit nicht durchgeführt.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 0.87 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 1.4 (komplexes Muster, 6 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 2.48 (komplexes Muster, 4 H, NCH<sub>2</sub>).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 14.5 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 28.3 (s, CCH<sub>3</sub>), 30.4 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 53.6 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 60.6 (s, OCCH<sub>3</sub>), 69.2(s, NCH<sub>2</sub>), 71.7 (s, NCH<sub>2</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, MeOH):  $m/z$  481.4 [M+Na]<sup>+</sup>, 491.4 [M+MeOH]<sup>+</sup>.

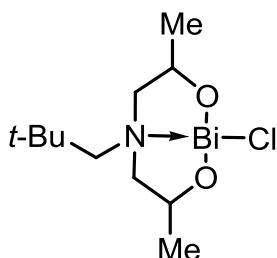
#### 5.4.3 Darstellung von 1-Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]octan, *n*-Bu-N(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>BiCl (5.3)



Bismuttrichlorid (0.44 g, 1.39 mmol), gelöst in THF (5 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (64 mg, 2.78 mmol) in Methanol (20 ml) und *N*-*n*-Butylbis(2-hydroxypropyl)amin (0.30 g, 1.39 mmol), in THF (50 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als sehr viskoses Öl (0.54 g, 1.25 mmol, 90% d.Th) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.84 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.07 (komplexes Muster, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.18 (komplexes Muster, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.21 (komplexes Muster, 6 H, NCH<sub>2</sub>), 3.67 (komplexes Muster, CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.6 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 21.3, (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30.2 (s, CCH<sub>3</sub>), 55.7 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 56.4 (s, OCCH<sub>3</sub>), 65.9 (s, NCH<sub>2</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z$  517.6 [M+CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>. **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>BiClNO<sub>2</sub>·0.5 THF (476.77 g/mol): C 30.8, H 5.4, N 2.9; gefunden C 30.7, H 5.7, N 3.5.

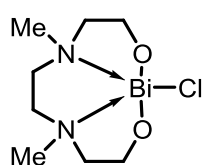
#### 5.4.4 Darstellung von 1-Chlorido-5-*neo*-pentyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]octan, *t*-Bu-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>BiCl (5.4)



Bismuttrichlorid (0.58 g, 1.8 mmol), gelöst in THF (15 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.08 g, 3.65 mmol) in Methanol (3 ml) und *N-neo*-Pentyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (0.371 g, 1.8 mmol), in THF (5 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan wird das Produkt als farblose Kristalle (0.58 g, 1.30 mmol, 72% d.Th.) in einem gelblichem Öl erhalten. Aufgrund der wachsartigen Beschaffenheit des Produkts war eine Aufnahme des Schmelzpunktes nicht durchführbar.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = 0.82, (s, 4.5 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.87 (s, 4.5 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.99 (d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ) 1.03 (d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 2.17 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.70 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.02 (d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = 20.8 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 28.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.8 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.2 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 49.1 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 65.7 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 67.2 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 70.5 (s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  410.3  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 855.2  $[\text{M}_2-\text{Cl}]^+$ .

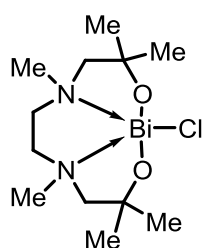
#### 5.4.5 Darstellung von 1-Chlorido-5,8-*N*-dimethyl-2,11-dioxa-5,8-diaza-1-bismuta-tricyclo[3.2.3.0.0]undecan (5.5), $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{BiCl}$



Bismuttrichlorid (260 mg, 0.8 mmol), gelöst in THF (15 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.04 g, 1.6 mmol) in Methanol (3 ml) und *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-ethyl)]-ethylendiamin (145 mg, 0.8 mmol), in THF (5 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird in Form farbloser Kristalle (248 mg, 0.6 mmol, 72% d.Th.) mit einem Sublimationspunkt von 160 °C erhalten.

**ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  383.0  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 801.3  $[\text{M}_2-\text{Cl}]^+$ , 1219.3  $[\text{M}_3-\text{Cl}]^+$ . **Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BiClN}_2\text{O}_2$  (418.67 g/mol): C 24.0, H 4.9, N 6.2; gefunden C 23.7, H 5.0, N 6.1.

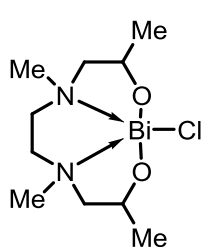
#### 5.4.6 Darstellung von 1-Chlorido-5,8-dimethyl-3,3,10,10-tetramethyl-2,11-dioxa-5,8-diaza-1-bismuta-tricyclo[3.2.3.0.0]undecan, $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{BiCl}$ (5.6)



Bismuttrichlorid (2.62 g, 8.35 mmol), gelöst in THF (15 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.38 g, 16.70 mmol) in Methanol (3 ml) und *N,N'*-Tetra(2-hydroxy-2-methylpropyl)-ethylendiamin (1.94 g, 8.35 mmol), in THF (5 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als sehr viskoses Öl (3.96 g, 8.35 mmol, >99% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = 1.22 (s, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.09 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.17 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.22 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = 28.2 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 47.4 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 58.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 67.8 (s,  $\text{NCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  559.4  $[\text{M}+\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{H}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{BiClN}_2\text{O}_2 \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (559.71 g/mol): C 29.7, H 5.4, N 5.7; gefunden C 29.2, H 5.9, N 5.9.

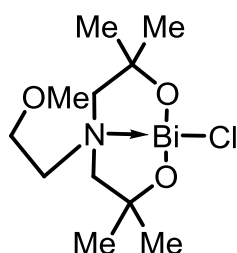
#### 5.4.7 Darstellung von 1-Chlorido-5,8-dimethyl-3,10-dimethyl-2,11-dioxa-5,8-diaza-1-bismuta-tricyclo[3.3.3.0.0]undecan, $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CHMeO})_2\text{BiCl}$ (5.7)



Bismuttrichlorid (3.88 g, 12.33 mmol), gelöst in THF (15 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.57 g, 24.66 mmol) in Methanol (3 ml) und *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]-ethylendiamin (2.50 g, 12.33 mmol), in THF (5 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als sehr viskoses Öl (5.51 g, 12.33 mmol, >99% d.Th.) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.12 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ (ppm) = 1.36 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.98 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.37 (komplexes Muster, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ) 4.58 (m, 2 H, CH).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ (ppm) = 18.5 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 25.2 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 48.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 65.7 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 67.0 (s,  $\text{NCH}_2\text{CCH}_3$ ). **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BiClN}_2\text{O}_2 \cdot 0.25 \text{THF}$  (464.75 g/mol): C 28.4, H 5.2, N 6.0; gefunden C 28.1, H 5.5, N 5.6. Die Verbindung erwies sich als nicht gewichtsstabil.

#### 5.4.8 Darstellung von 1-Chlorido-5-methoxyethyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl -2,8-dioxa-1-bismuta-bicyclo[3.3.0]-octan, $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{BiCl}$ (5.8)

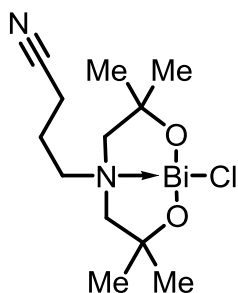


Bismuttrichlorid (0.56 g, 1.80 mol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.08 g, 3.56 mmol) in Methanol (3 ml) und *N*-(2-Methoxyethyl)-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (0.39 g, 1.80 mmol), in THF (5 ml)

2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als ein bräunliches Öl (0.65 g, 1.40 mmol, 79% d.Th) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm) = 1.80 (s, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 3.22 (s, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.48 (t, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.95 (s, 3 H, OMe), 4.13 (t, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 461.3 [M-H]<sup>+</sup>. **ESI-MS** (negativer Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 446.6 [M-Me]<sup>-</sup>. **Elementaranalyse** berechnet (%) für C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>BiClNO<sub>3</sub> (461.74 g/mol): C 28.61, H 5.02, N 3.03; gefunden C 52.0, H 9.8, N 5.6. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht.

#### 5.4.9 Darstellung von 1-Chlorido-5-butyronitril-(5-aza-2,8-dioxa-1-bismutabicyclo[3.3.0]-octan, NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>BiCl (5.9)

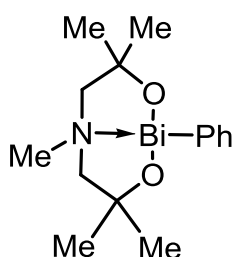


Bismuttrichlorid (0.50 g, 1.58 mmol), gelöst in THF (25 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.44 g, 19.05 mmol) in Methanol (3 ml) und *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (0.27 g, 1.58 mmol), in THF (5 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das

Produkt wird als ein gelbliches Öl (0.58 g, 1.23 mmol, 78% d.Th) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 1.24 (quin, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90 (t, <sup>3</sup>(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.18 (t, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.26 (t, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 5 Hz, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.20 (t, <sup>3</sup>(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 5 Hz, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 379.2 [M-Cl]<sup>+</sup>.

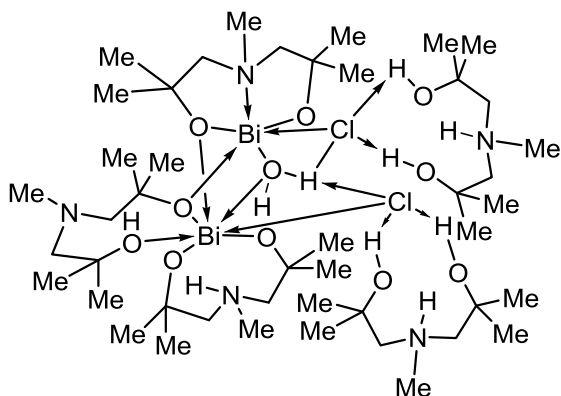
#### 5.4.10 Darstellung von 1-Phenyl-3,3,5,7,7-pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-bismuta)-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{BiPh}$ (5.10)



Phenylbismutdibromid (1.67 g, 3.70 mol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.17 g, 7.4 mmol) in Methanol (20 ml) und *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (3.14 g, 3.70 mmol), in THF (10 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als gelbliches Öl (1.58 g, 3.50 mmol, 93% d.Th) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 1.15 (komplexes Muster, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.89 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.33 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.06 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{H}_o$ ), 7.31 (komplexes Muster, 1 H,  $\text{H}_p$ ), 8.01 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{H}_m$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 28.2 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 31.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 71.3 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 74.8 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 134.7 (s,  $\text{C}_o$ ), 136.8 (s,  $\text{C}_m$ ), 152.3 (s,  $\text{C}_p$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  459.2  $[\text{M}]^+$ . **ESI-MS** (negativer Modus)  $m/z$  368.1  $[\text{M}-\text{Ph}]^-$ .

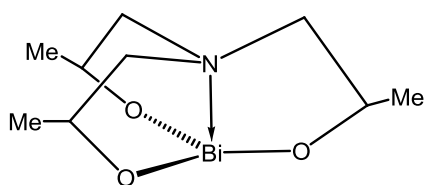
#### 5.4.11 Darstellung des Bismutclusters $\text{C}_{45}\text{H}_{104}\text{Bi}_2\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_{11}$ (5.11)



Verbindung **5.1** wird in Toluol gelöst und über einen Zeitraum von sieben Tagen bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  im Kühlschrank gelagert. Hierbei diffundierte langsam Feuchtigkeit in das Reaktionsgefäß und es werden farblose Kristalle des Bismutclusters erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.20 (s, 60 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.18 (s, 15 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.50 (s, 20 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.55 (s, 20 H,  $\text{OH}$ ). **ESI-MS** (negativer Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  1378.3  $[\text{M}]^-$ , 1342.8  $[\text{M}-\text{HCl}]^-$ .

## 5.4.12 Darstellung des Bismutatrans 5.12



Bismuttrichlorid (1.67 g, 1.0 mmol), gelöst in THF (10 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.04 g, 1.90 mmol) in Methanol (20 ml) und Tris(2-hydroxypropyl)amin (0.18 g, 1.0 mmol), in THF (1 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farblose Kristalle (0.28 g, 0.8 mmol, 76% d.Th.) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ (ppm) = 1.14 (komplexes Muster, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 3.01 (s, 3 H, CH<sub>2</sub>) 3.57 (s, 3 H, CH<sub>2</sub>), 6.06 (komplexes Muster, 3 H, CH). **ESI-MS** (positiver Modus, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 398.1 [M+H]<sup>+</sup>.

## 5.5 Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **5.1**, **5.5** und **5.11** wurde auf einem Gerät vom Typ XcaliburS CCD Diffraktometer mit Mo-Kα-Strahlung (0.71073 Å) bei 110(1) K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97 und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97 verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen.<sup>[28]</sup> Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP und Diamond 3.0<sup>[29]</sup> erstellt. In Verbindung **5.5** wurde das Proton H1A des Methanolmoleküls gefunden und mit DFIX die O-H Bindungslänge fixiert.

## 5. Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts

**Tabelle 4:** Kristallstrukturdaten zu 5.1 und 5.5.

Strukturbezeichnung	5.1	5.5
Summenformel	$C_{18}H_{38}Bi_2Cl_2N_2O_4$	$C_{18}H_{44}Bi_2Cl_2N_4O_6$
Molgewicht/ g/mol	835.36	901.43
Kristallsystem	<i>Monoklin</i>	<i>triklin</i>
Kristallgröße/ mm	0.21 x 0.17 x 0.09	0.26 x 0.24 x 0.16
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a/Å	8.1414(5)	8.6376 (5)
b/Å	14.8778(9)	9.4129 (6)
c/Å	10.7118(7)	10.1828 (6)
$\alpha/^\circ$	90	81.443 (5)
$\beta/^\circ$	104.914(6)	68.549 (5)
$\gamma/^\circ$	90	62.951 (6)
V/ Å <sup>3</sup>	1253.77(14)	686.12 (7)
Z	2	1
$P_{\text{calc}} / \text{Mg/m}^3$	2.213	2.182
$\mu / \text{mm}^{-1}$	14.254	13.039
F(000)	784	428
$\theta$ -Winkel/°	2.40–27.00	2.15–25.50
h, k, l Werte	$-10 \leq h \leq 6,$ $-18 \leq k \leq 9,$ $-10 \leq l \leq 13$	$-10 \leq h \leq 10,$ $-11 \leq k \leq 11.$ $-12 \leq l \leq 12$
Gemessener Reflexe	5208	8980
Vollständigkeit zu $\theta_{\text{max}}$ / %	98.7	100.0
Unabhängige Reflexe	2704	2555
R(int)	0.0369	0.0506
Fixierungen	18	1
Verfeinerungsparameter	127	150
GOOF (F <sup>2</sup> )	0.696	0.949
R <sub>1</sub> -(F) [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0285	0.0229
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0.0594	0.0460
Max/min Peak e <sup>-</sup> / Å <sup>3</sup>	1.951 und -1.852	0.773 und -1.021

## 5.6 Literatur

- [1] L. Iovkova-Berends, T. Berends, T. Zöller, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 21, 3463–347.
- [2] C. I. Rat, C. Silvestru, H. J. Breunig, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 818–879.
- [3] S. Sakaki, B. Biswas, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 611, 288–298.
- [4] T. Kemmitt, L. G. Hubert-Pfalzgraf, G. J. Gainsford, P. Richard, *Inorg. Chem. Com.*, **2005**, 8, 1149–1153.
- [5] G. C. Briand, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2601–2658.
- [6] H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Macromolecules*, **2005**, 38, 8220–8226.
- [7] J. Le Bris, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, J. Vaissermann, *Inorg. Chem. Com.*, **2007**, 10, 80–83.
- [8] R. L. Davidovich, A. V. Gerasimenko, V. B. Logvinova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 48, 55–61.
- [9] R. L. Davidovich, L. E. Toennessen, S. Z. Hu, S. W. Ng, *Main Group Chem.*, **1998**, 601–603.
- [10] V. Stavila, R. L. Davidovich, A. Gulea, K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2782–2810.
- [11] L. Dostál, P. Novák, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, R. Jirásko, J. Holeček, *Organomet.*, **2007**, 26, 2911–2917.
- [12] (a) S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 339–354 (b) J. Gromada, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 397–410 (c) F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1851–1896 (d) W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233, 131–155 (e) S. Arndt; J. Okuda, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1953–1976.
- [13] R. E. Bachman, K. H. Whitmire, J. H. Thurston, A. Gulea, O. Stavila, V. Stavila, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 346, 249–255.
- [14] S. Shimada, M. L. N. Rao, M. Tanaka, *Organomet.*, **2000**, 19, 931–936.
- [15] a) P. T. Mather, Q. Ge, C. Liu, *WO 2004033515*, University of Connecticut, USA, **2004** b) T. E. Schöner, J. B. Housenick, *WO 9508579*, Ashland Oil, Inc., USA, **1995**. c) D. A. Sciangola, *US 5064871*, Essex Specialty Products, Inc., USA, **1991**. d) D. L. Hunter, D. E. Schiff, *US 4742090*, Dow Chemical Co., USA, **1988**. e) R. A. Bowman, B. N. Wilson, *US 3407153*, Hooker Chemical Corp., **1968**.

- [16] G. Grass, L. Rensing, C. Rensing, *Metallomics*, **2011**, 3, 1095–1097.
- [17] A. V. Hirner, A. W. Rettenmeier, *Metal ions in life sciences*, **2010**, 7, 465–521.
- [18]a) J. Krause, S. Reiter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller, Patent: EP 2 274 092 B1 b) F. Richter, K. Jurkschat, L. Iokova-Berends, T. Zöllner, Patent: EP 2772496 A1
- [19] S. Ulvenlund, L. Bengtsson-Kloo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91, 4223–4234.
- [20] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186–197.
- [21] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem., A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [22] L. Iokova-Berends, T. Berends, T. Zöllner, G. Bradtmöller, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 3191–3199.
- [23] H. Lecoq, *J. Pharm. Bel.*, **1937**, 19, 133–140.
- [24] Persönliche Mitteilung, Dr. Christina Dietz
- [25] F. Richter, K. Jurkschat, V. Gock, Patent im Prozess
- [26] W. L. F. Amarego; C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- [27] R.M. Peck, R.K. Preston, H. J. Creech, *J. A. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3984–3989.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**. A64, 112–122.
- [29] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.



## 6. Darstellung von Alkanol- und Dialkanolaminverbindungen von Zinn(II) und Zinn(IV)

### 6.1 Einleitung

Zinn(II)- und Zinn(IV)-alkoholate sind bereits in der Vergangenheit gut untersucht worden und viele Darstellungsmethoden sind etabliert.<sup>[1]</sup> Einige Verbindungen dieser Klasse sind in Abbildung 1 dargestellt.

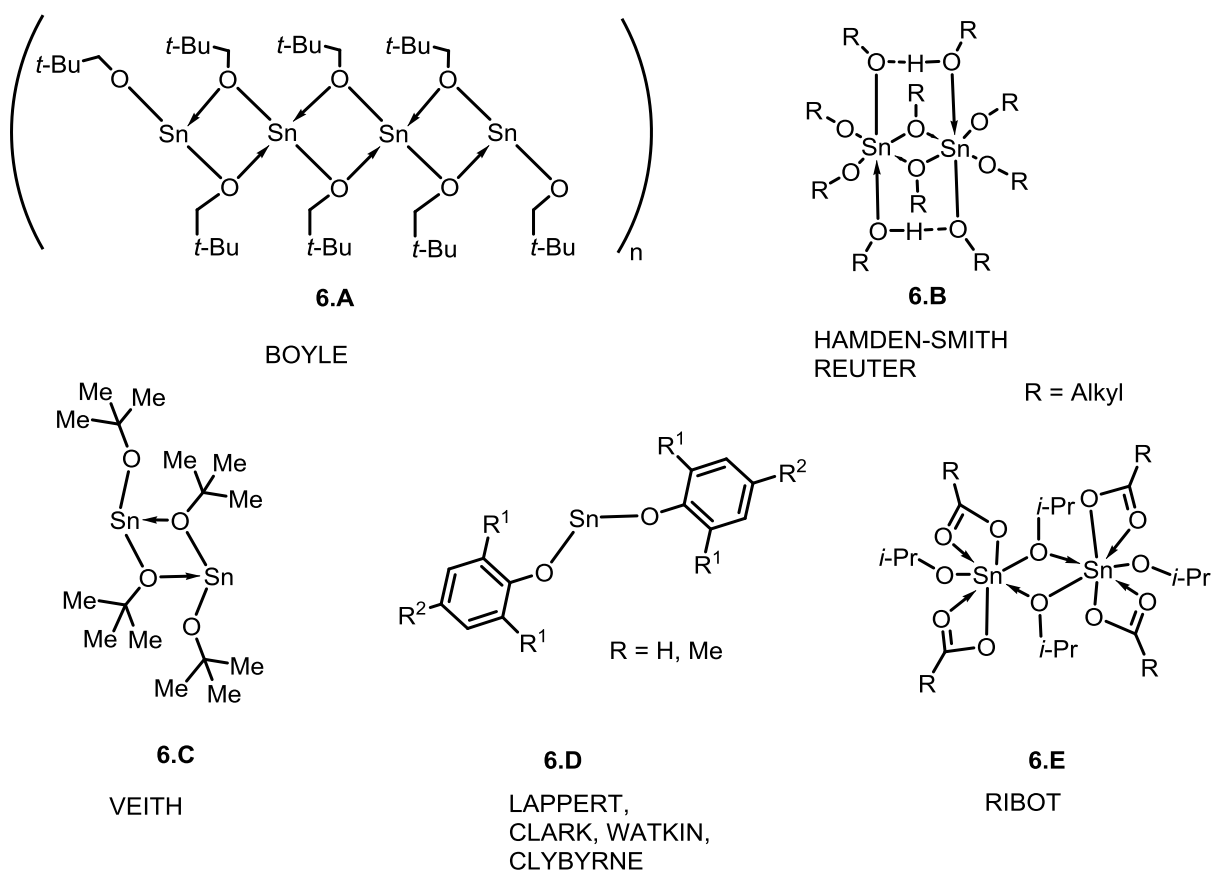
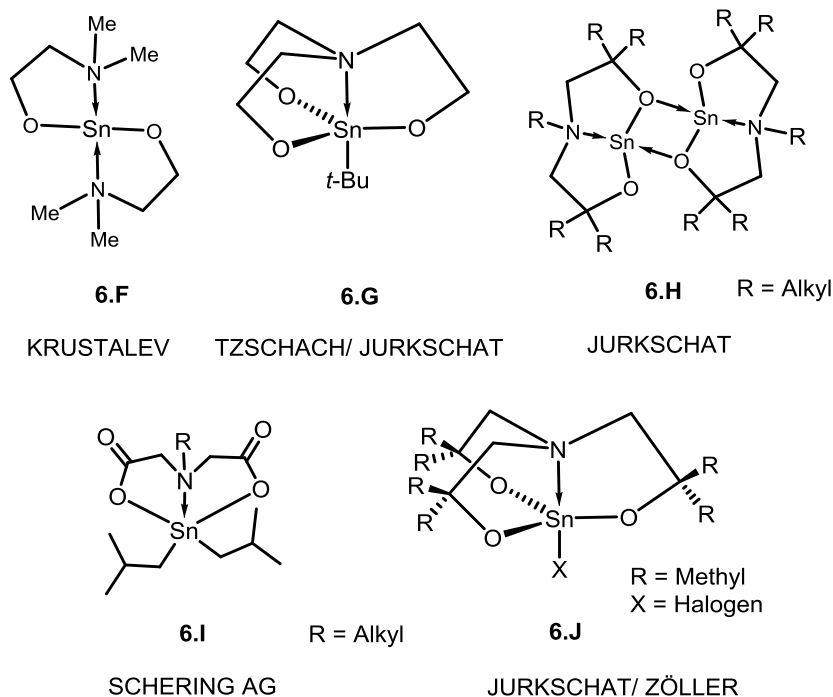


Abbildung 1: Einige literaturbekannte Zinnalkoxidverbindungen.<sup>[1-9]</sup>

Im Allgemeinen neigen Zinnalkoxide zur Aggregation durch Ausbildung von O→Sn-koordinativen Bindungen. Bei den Folgereaktionen der Zinnalkoxide spielt der Grad der Aggregation eine wichtige Rolle. Einen großen Einfluss auf den Aggregationsgrad üben die verwendeten Liganden und deren organische Substituenten aus.

Die von BOYLE dargestellte Verbindung **6.A** weist eine flexible, aber sperrige *neo*-Pentylgruppe als Substituent auf, was zur Stabilisierung durch Bildung einer polymeren Struktur (Abbildung 1) führt.<sup>[2]</sup> Die Alkoholatkomplexe **6.B** von HAMDEN-SMITH und REUTER bilden Dimere, die Stabilisierung durch zusätzliche Koordination von weiteren Alkoholen und Ausbildung von Wasserstoffbrücken erfahren.<sup>[3]</sup> Auch *Ditert*-butoxyzinn (II) **6.C**, dargestellt von VEITH und FJELDBERG, zeigt eine dimere Struktur.<sup>[4]</sup> Diese kann als Ausschnitt aus dem Polymer interpretiert werden. Die Darstellung von monomeren Strukturen kann somit nur durch Einsatz sterisch anspruchsvoller Liganden gelingen. Durch Einsatz von Derivaten des Phenolats als Liganden wurden zunächst von LAPPERT<sup>[5]</sup>, dann von CLARK und WATKIN<sup>[6]</sup> und später von POWER<sup>[7]</sup> und CLYBURN<sup>[8]</sup> monomere Zinn(II)-Verbindungen wie **6.D** erhalten. Die Verwendung von heteroleptischen Zinn(IV)-*iso*-propanolat-carboxylaten **6.E** durch RIBOT führt zu einer Verbrückung über die Sauerstoffatome der *iso*-Propoxygruppen.<sup>[9]</sup> Verbindungen dieser Art sind kinetisch stabilisiert. Eine Variante von Zinnalkoxiden sind Derivate der Aminoalkohole. Die Einführung weiterer Donoratome erhöht die Stabilität der Zinnverbindungen (Abbildung 2). Diese Verbindungen sind durch die N→Sn Bindung thermodynamisch stabilisiert.



**Abbildung 2:** Einige bekannte Aminoalkoholate des Zinns.<sup>[10-14]</sup>

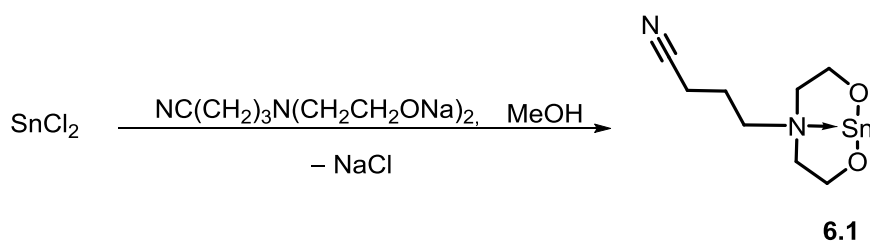
Von KRUSTALEV wurde ein monomeres Zinn(II)-aminoalkoholat (**6.F**) mit zwei Dimethylethanolaminliganden publiziert.<sup>[10]</sup> Von TZSCHACH wurde ein monomeres Triethanolaminderivat **6.G** durch Verwendung der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppe als Substituent am Zinnatom erhalten.<sup>[11]</sup> Spiroverbindungen wie **6.H** wurden in der Folge von JURKSCHAT dargestellt. Von der SCHERING AG wurde das Iminoessigsäurederivat **6.I** wegen seiner bakteriziden und fungiziden Wirkung dargestellt.<sup>[12]</sup> Nachfolgend auf die Verbindungen von TZSCHACH wurden substituierte Trialkanolaminverbindungen **6.J** von JURKSCHAT dargestellt. Diese Klasse von Verbindungen erfahren z.Z. starkes Interesse durch ihre Verwendung als Katalysatoren in der Polymerisation von Lactid und Polyurethan.<sup>[13,14,15]</sup> Mit bekannten, aber auch den in Kapitel 2 vorgestellten Liganden, wurden neue Alkanol- und Dialkanolaminverbindungen des Zinn(II) und des Zinn(IV) dargestellt sowie die Synthese bekannter Verbindungen optimiert und vereinfacht.

## 6.2. Ergebnisse und Diskussion

### 6.2.1 Darstellung der Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen mit *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxy-ethyl)amin

Viele Zinnverbindungen werden als Katalysatoren in zwei-Komponenten-Systemen verwendet. Die Löslichkeit der Verbindungen in einer der zwei Komponenten spielt hierbei eine große Rolle. Durch die Einführung einer Nitrilgruppe sollte die Löslichkeit in Urethanen beeinflusst werden.

Um dies zu untersuchen, wurde *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxy-ethyl)amin dargestellt,<sup>[25]</sup> mittels Natriummethanolat deprotoniert und mit Zinn(II)chlorid in einem Gemisch aus THF und MeOH umgesetzt (Schema 1). Die aus THF erhaltenen Kristalle waren jedoch nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet, da sie nicht temperaturstabil waren. Die Verbindung ist gut löslich in Lösungsmitteln wie Toluol aber nur mäßig löslich in Hexan.

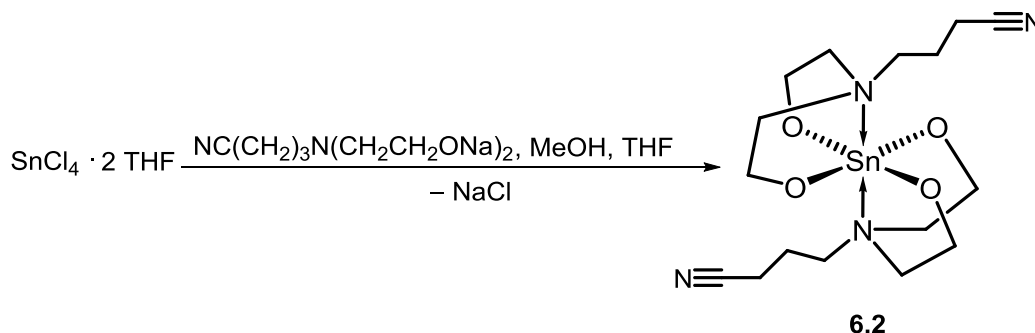


**Schema 1:** Darstellung von *N*-Butyronitril-(5-aza-2,8-dioxa-1-stannabicyclo[3.3.0]octan (**6.1**)).

Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Kristalle in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt ein Singulett bei  $\delta -239$ , was auf eine Zinn(II)-Verbindung schließen lässt. Es können keine  $^{119}\text{Sn}$ - $^{117}\text{Sn}$ -Kopplungen detektiert werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bestätigt die Identität der Verbindung. Die Signale weisen ein komplexes Kopplungsmuster auf. Im positiven Modus des ESI-MS-Spektrums zu  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$  wird ein Massencuster bei  $m/z$  579.1 detektiert, der  $[\text{M}_2+\text{H}]^+$  zugeordnet wird. Ein Massencuster der monomeren Spezies wird nicht detektiert. In Analogie zu den übrigen Verbindungen des Typs **6.H** (Abbildung 2) kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei Verbindung **6.1** ebenfalls um ein Dimer handelt.

Neben dieser Zinn(II)-Verbindung wurde ebenfalls der Spirozyklus **6.2** dargestellt. Die Darstellung erfolgte gemäß Schema 2 ausgehend von Zinntetrachlorid  $\cdot$  2 THF. Im Gegensatz zur Zinn(II)-Verbindung **6.1** ist Verbindung **6.2** schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Hexan, *n*-Butylacetat und Methanol. Der Erhalt der Verbindung wird jedoch mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt.



**Schema 2:** Darstellung der Spiroverbindung **6.2**.

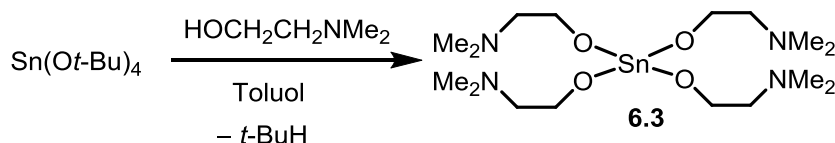
Aufgrund der schlechten Löslichkeit zeigte das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Signale.

Entgegen der Erwartung ist diese Verbindung nicht besser löslich, sondern schlechter, was sie als Katalysator in zwei Komponenten Systemen ungeeignet erscheinen lässt.

### 6.2.2 Darstellung von Zinn(IV)-Aminoalkoholaten

Überraschenderweise wurde von KRUSTALEV im Jahr 2003 das monomere Zinn(II)-Aminoalkoholat **6.F** mit zwei Dimethylethanolaminliganden über eine Redistributionsreaktion dargestellt (Abbildung 2).<sup>[10]</sup>

Die entsprechende Zinn(IV)-Verbindung ist hingegen bisher unbekannt. Dazu wird Tetra(*tert*-butoxy)zinn mit vier Äquivalenten Dimethylaminoethanol in Toluol versetzt, erhitzt und dabei das entstehende *tert*-Butanol azeotrop destillativ entfernt (Schema 3).



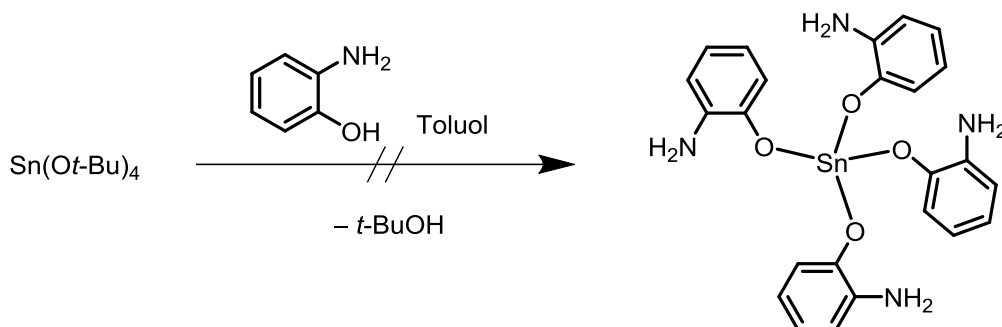
**Schema 3:** Darstellung von Zinn-tetra(2-dimethylaminoethanolat) (**6.3**).

Das Produkt Zinn-tetra(2-dimethylaminoethanolat) (**6.3**) kristallisiert mikrokristallin langsam in der Kälte aus Toluol. Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird eine Verschiebung bei  $\delta$ -534 beobachtet, die der vierfach-substituierten Verbindung zugeordnet wird. Die Hochfeldverschiebung könnte auf eine Koordination eines oder mehrerer Stickstoffatome hindeuten.<sup>[14]</sup> Eine weitere Möglichkeit wäre eine Koordination durch  $\mu$ -Oxo-Brücken. Allerdings wäre hierbei eine schlechtere Löslichkeit der Verbindung zu erwarten. Dem Edukt Tetra(*tert*-butoxy)zinn, dargestellt nach einer Vorschrift von HAMPDEN-SMITH<sup>[16]</sup>, wird ein Signal bei  $\delta$ -392 zugeordnet, welches hier nicht beobachtet wird.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des mikrokristallinen Feststoffs in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bestätigt die Identität der Verbindung. Es sind breite Singulets bei  $\delta$ 2.36 sichtbar, die den  $\text{NCH}_3$ -Protonen zugeordnet werden sowie ein breites Singulett bei  $\delta$ 2.50 und bei 4.10, die den  $\text{NCH}_2$ - und den  $\text{OCH}_2$ -Protonen zugeordnet werden.

Ebenso unbekannt wie die obige Verbindung **6.3** sind Zinn(IV)-Verbindungen von *ortho*-Aminophenolen. Bekannte, ähnliche Verbindungen beinhalten Halogenide am Metallzentrum.<sup>[17]</sup> Daher wird Tetra(*tert*-butoxy)zinn mit vier Äquivalenten *ortho*-Aminophenol in Toluol umgesetzt und das gebildete *tert*-Butanol kontinuierlich entfernt (Schema 4). Bei der Zugabe des Liganden ist eine Farbänderung der farblosen Flüssigkeit nach zunächst Violett und weiter nach Grün sichtbar. Aus der

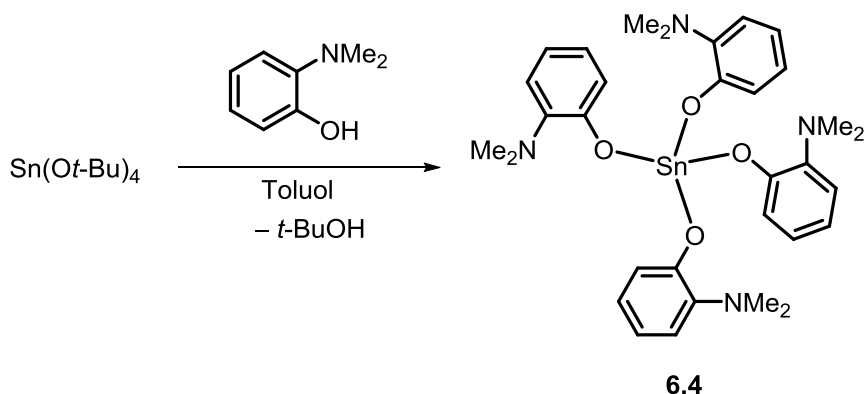
eingengten Toluol-Lösung fällt nach Abkühlen auf Raumtemperatur ein farbloser Feststoff aus. Das Produkt wurde jedoch nicht erhalten.



**Schema 4:** Versuche zur Darstellung von Zinn-tetra(2-aminophenolat).

Der erhaltene Feststoff ist schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, THF und Dichlormethan. Aufgrund dieser Unlöslichkeit in den gängigen NMR-Lösungsmitteln wird kein Signal im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden ebenfalls nur Signale geringer Intensität beobachtet, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Schwerlöslichkeit des Feststoffes ist, dass sowohl das primäre Amin als auch der Alkohol unter Wasserabspaltung reagieren können, wodurch viele Produkte entstehen können. Der Ligand ermöglicht zudem die Bildung von Koordinationspolymeren über Wasserstoffbrückenbindungen und  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ - bzw.  $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordinationen. Der Feststoff schmilzt nicht, sondern zersetzt sich ab  $230\text{ }^\circ\text{C}$ .

Um diese Fähigkeit zur Bildung von Koordinationspolymeren einzuschränken, wird nach einer Vorschrift von FENG<sup>[18]</sup>, mit dem Unterschied, dass ohne weitere Aufarbeitung sublimiert wird, Dimethylaminophenol dargestellt und mit Tetra(*tert*-butoxy)zinn umgesetzt (Schema 5).



**Schema 5:** Versuche zur Darstellung von Zinn-tetra(2-dimethylaminophenolat) (6.4).

Auch hier findet eine Grünfärbung der Lösung bei Zugabe des Liganden statt. Nach weitgehendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zur Abtrennung des *tert*-Butanols bilden sich aus dem verbleibenden Lösungsmittel farblose Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  der in Toluol, Benzol und THF schwerlöslichen Kristalle wird ein Signal  $\delta -350$  detektiert, welches im Vergleich zum Edukt leicht tieffeldverschoben ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet eine Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zum Liganden statt. Ähnlich wie beim Liganden selbst wird ein breites Signal für alle Methylprotonen detektiert. Die Identität des Produktes kann jedoch nicht mit Sicherheit bestätigt werden.

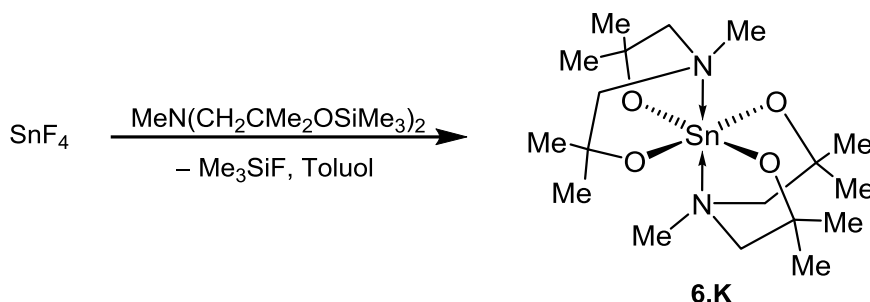
### 6.2.3 Umsetzung von silylierten Liganden mit Zinntetrafluorid

Wie in Kapitel 1 vorgestellt, wurden Zinn(II)- und Zinn(IV)-verbindungen bisher zum einen über die Umsetzung der entsprechenden Zinnhalogenide mit den Alkalimetallsalzen der Alkanolamine und zum anderen über die Umsetzung der Alkanolamine selbst mit Tetra(*tert*-butoxy)zinn dargestellt. Dieses wird zuvor ausgehend von Zinnhalogeniden, *tert*-Butanol und Diethylamin dargestellt. Die literaturbekannte Reinigung des Tetra(*tert*-butoxy)zinn erfolgt über eine zeitaufwändige Sublimation. Erst kürzlich konnte hierfür ein einfacheres Verfahren<sup>[19]</sup> erarbeitet werden, bei dem das Produkt heiß filtriert wird. In jedem Fall erfordert die Darstellung der Zinn-Diethanolamin-Addukte die Filtration von Salzen und gegebenenfalls die destillative Entfernung des *tert*-Butanols.

Diese zusätzlichen Reinigungsschritte schmälern die Ausbeute und erhöhen Lösungsmittel- und Energieverbrauch. Ideal wäre somit eine Darstellungsweise, bei der das Koppelprodukt einfach aus dem Reaktionsmedium entweicht und keine Filtration durchgeführt werden muss.

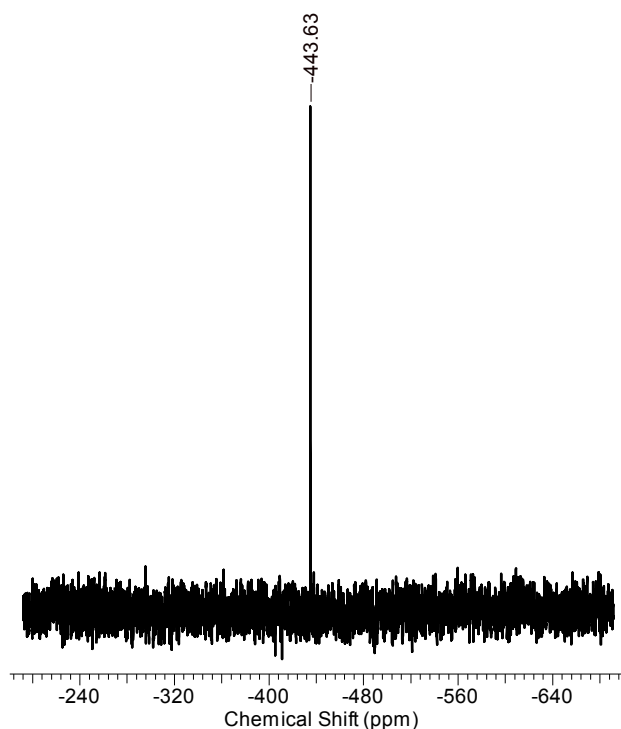
Wie zuvor bei der Darstellung von Antimonaziden (Kapitel 4.3.4) beschrieben eignet sich die Trimethylsilylgruppe hervorragend zur Übertragung von Substituenten. Das bei Verwendung von  $\text{SnF}_4$  entstehende Koppelprodukt  $\text{Me}_3\text{SiF}$  ist eine flüchtige Verbindung und die Reaktion zum entsprechenden Antimonazid verlief innerhalb weniger Minuten vollständig. Dieses Konzept wurde nun auf die Darstellung von bereits bekannten Alkanolaminderivaten des Zinns ausgedehnt.

Die Reaktion von unlöslichem Zinntetrafluorid mit dem Silylether des *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin ergibt nach drei Tagen bei 100 °C in Toluol eine klare Lösung (Schema 6).



**Schema 6:** Darstellung von Verbindung **6.K** ausgehend von  $\text{SnF}_4$ .

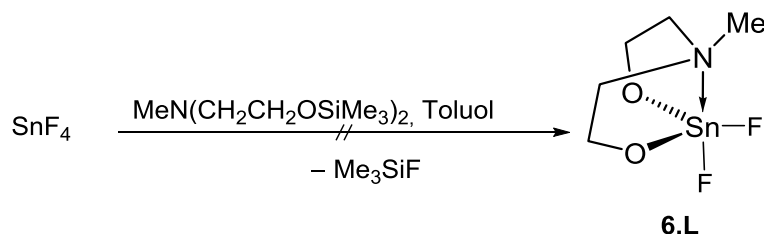
Nach Einengen der Lösung wird ein farbloser Feststoff erhalten, der im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ein Signal bei  $\delta -444$  zeigt, welches der Verbindung **6.K**<sup>[20]</sup> zugeordnet wird (Abbildung 3).



**Abbildung 3:**  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **6.K**.

Die Bildung des Koppelprodukts Trimethylsilylfluorid wird mittels  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie belegt. Das beobachtete Signal bei  $\delta -156.2$  wird Trimethylsilylfluorid zugeordnet. Nach Trocknen des Feststoffs im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) ist dieses Signal verschwunden. Dies zeigt, dass die Reaktion zu Verbindung **6.K** abläuft, dass das Koppelprodukt leicht im Vakuum entfernbar ist und das Konzept somit funktioniert.

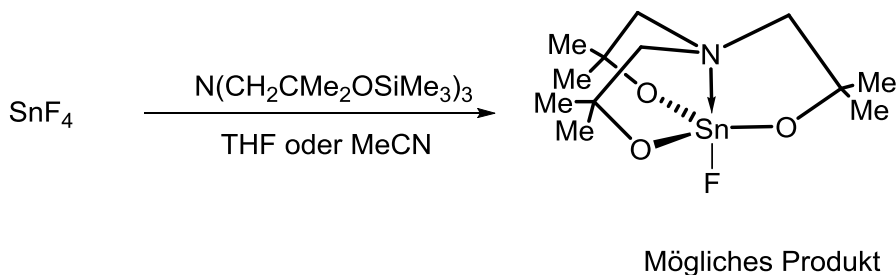
Neben der erfolgreichen Darstellung der Zinn(IV)verbindung **6.K** wurde ebenfalls versucht über diese Reaktion  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SnF}_2$  **6.L** darzustellen. Dazu wurde Zinntetrafluorid mit dem Silylether von *N*-Methyl-bis(2-hydroxyethyl)amin für zwei Tage bei 100 °C in Toluol gerührt (Schema 7).



**Schema 7:** Versuch der Darstellung von Verbindung **6.L**.

Während der Reaktion kommt es zur deutlichen Gasentwicklung. Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung ist bei Raumtemperatur kein Signal sichtbar. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung ist ein Pseudoquintett bei  $\delta -156.2$  ( $^2J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 7$  Hz) sichtbar, während im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei  $\delta 32.2$  ( $^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 255$  Hz) beobachtet wird. Die entsprechende Kopplung im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nicht detektiert. Diese Signale werden Trimethylfluorsilan zugeordnet. Neben dem Signal im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind noch zwei weitere bei  $\delta 10.2$  und  $7.1$  vorhanden, wobei das erste Signal dem Edukt zuzuordnen ist. Die Reaktion verläuft nicht vollständig. Es wurde kein reines Produkt isoliert. In Zukunft sollte die Reaktion in einem geringen Vakuum durchgeführt werden, um die Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiF}$  zu fördern.

Neben den Dialkanolaminen wird ebenfalls der Silylether des Trialkanolamins mit Zinntetrafluorid in siedendem THF oder Acetonitril umgesetzt.



**Schema 8:** Versuch zur Darstellung eines Fluorstannatran.

Bei Durchführung in THF bildet sich eine trübe Suspension, aus der ein farbloser Feststoff ausfällt. Im  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung werden keine

Signale beobachtet. Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung werden Signale bei  $\delta 7.0$ ,  $10.7$  und  $9.3$  beobachtet. Das Letztere entspricht dem Silylether-Startmaterial. Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Feststoffs zeigen die Signale des Trimethylfluorsilans (s.o.).

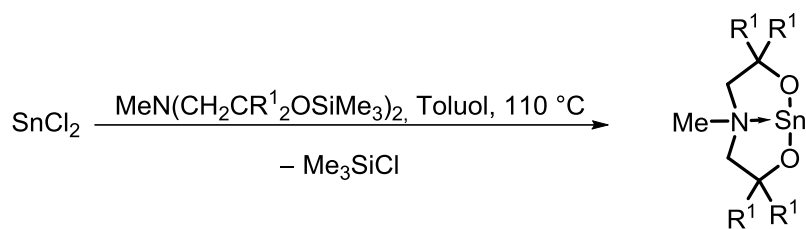
Die Durchführung der Reaktion in Acetonitril verhindert die Bildung eines Feststoffs vollständig. Dennoch wird im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kein Signal beobachtet. Das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigen erneut die Signale des Trimethylfluorsilans (s.o.). Nach vollständigem Einengen der Lösung im Vakuum wird das erhaltene blassgelbe Öl in Hexan gelöst, woraus sich blockartige Kristalle bildeten. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigen sich keine Signale einer Trimethylsilylgruppe. Stattdessen werden Signale des Trialkanolaminliganden beobachtet, welche im Vergleich zum Edukt bzw. dem ungeschützten Trialkanolamin eine Tieffeldverschiebung aufweisen. Im  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung werden keine Signale beobachtet. Es kann somit nicht eindeutig belegt werden, dass das Fluorostannatran erhalten wurde.

Aus diesen Studien kann gefolgert werden, dass die Umsetzung von Silylethern mit Zinntetrafluorid die entsprechenden Aminoalkoholate des Zinns ergibt. Die Reaktion zu Verbindung **6.K** verläuft scheinbar quantitativ. Eine einfache Aufarbeitung in Form von Destillation von nicht reagierten Aminen ist weiterhin notwendig. Ein Schwachpunkt der Methode ist jedoch der Preis von Zinntetrafluorid.

#### 6.2.4 Umsetzung von silylierten Liganden mit Zinndichlorid

Die Umsetzung der Silylether von Dialkanolaminen mit Zinn(II)- und Zinn(IV)-chloriden führt ebenfalls zu einem leicht entfernbaren Koppelprodukt,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Dessen Siedepunkt liegt mit  $57\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[21]</sup> nur unwesentlich höher als der von  $\text{Me}_3\text{SiF}$  ( $16 - 18\text{ }^\circ\text{C}$ ). Diese Reaktion bietet den Vorteil, dass das Koppelprodukt schon durch Anlegen eines geringen Vakuums entfernt werden kann. Zudem ist das Trimethylchloresilan eine Basischemikalie in der organischen Chemie, insbesondere in der Schutzgruppenchemie.<sup>[22]</sup>

Die Silylether von *N*-Methyl bis(2-hydroxy-ethyl)amin und *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin werden jeweils mit Zinndichlorid in Toluol für 5 h am Rückfluss umgesetzt.



**6.5:** R<sup>1</sup> = H

**6.6:** R<sup>1</sup> = Me

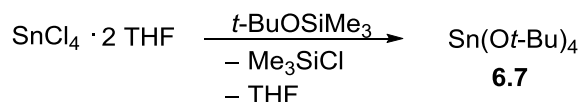
**Schema 9:** Darstellung der Stannabicyclooctane **6.5** und **6.6** aus SnCl<sub>2</sub>.

Nach destillativem Einengen der Reaktionslösungen ergeben sich honigartige, braun gelbe Öle. Die <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren dieser Öle zeigen Signal bei δ–329.5 bzw. –323.5, welche den bekannten<sup>[13]</sup> Stannabicyclooctanen **6.5** (71% d.Th.) bzw. **6.6** (75% d.Th.) zugeordnet werden.

Mit dieser Syntheseroute können somit auf einfache Weise Stannabicyclooctane dargestellt werden, die wiederum als Vorstufe zu katalytisch aktivem Zinn(IV) verwendet werden.

### 6.2.5 Alternative Darstellung von Sn(O*t*-Bu)<sub>4</sub>.

Ähnlich wie bei der Darstellung der Stannabicyclooctane kann die „Silylmethode“ auch zur Synthese von Ausgangsverbindungen wie Tetra(*tert*-butoxy)zinn verwendet werden. Dazu wird SnCl<sub>4</sub>·2 THF mit *tert*-Butyltrimethylsilylether umgesetzt (Schema 10).



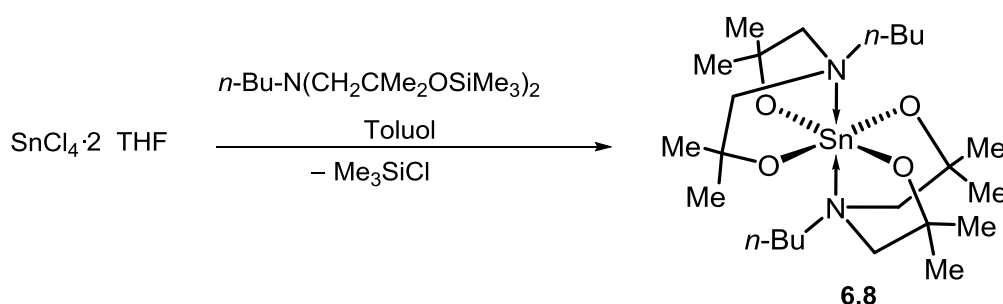
**Schema 10:** Darstellung von Tetra(*tert*-butoxy)zinn (**6.7**) über die „Silylmethode“.

Im <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts sind zwei Signale bei δ–392 (66%) und –610 (33%) beobachtbar. Das erste Signal wird der Zielverbindung Sn(O*t*-Bu)<sub>4</sub>

zugeordnet. Das zweite Signal liegt im Bereich von höher koordinierten Zinnverbindungen. Durch Sublimation bei 40 °C und  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar wird das Produkt sauber in einer Ausbeute von 40% erhalten. Dies ist etwas besser als die Darstellung über Zinntetrachlorid und *tert*-Butanol (37%),<sup>[19]</sup> aber weniger aufwendig. Zudem kann die Reaktion weiter optimiert werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt die Identität der Verbindung. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Massencluster bei  $m/z$  444.8, der  $[M+H]^+$  entspricht.

### 6.2.6 Umsetzung von silylierten Liganden mit Zinntetrachlorid

Zur Darstellung eines Spirozyklus wird Zinntetrachlorid als sein THF-Addukt mit dem Silylether von *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin in Toluol am Rückfluss umgesetzt (Schema 11).



**Schema 11:** Darstellung des Spirozyklus **6.8** ausgehend von  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ .

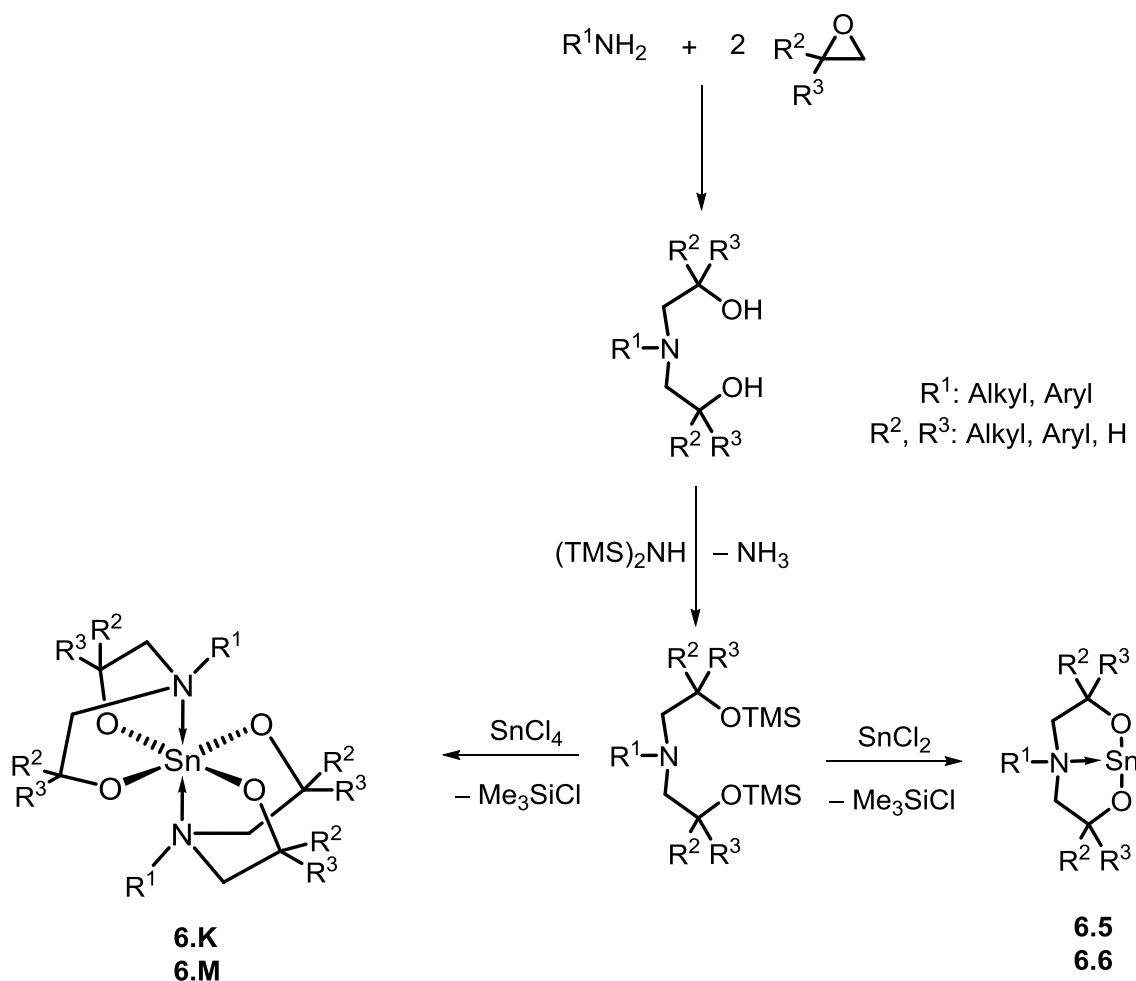
Nach destillativem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein farbloser Feststoff erhalten. Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt dieser Feststoff ein Signal bei  $\delta -493$ , welches Verbindung **6.8** zugeordnet wird. Interessanterweise wird die analoge Reaktion zur Darstellung von germaniumhaltigen Spirozyklen in der Literatur als nicht erfolgreich beschrieben.<sup>[23]</sup>

Durch Sublimation des Feststoffs wird das farblose Produkt quantitativ in reiner Form erhalten. Somit ist die Umsetzung von silylierten Aminoalkoholen mit Zinnfluoriden und insbesondere -chloriden eine ökonomische Alternative zu den bereits etablierten Methoden.

### 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde mit dem *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxy-ethyl)amin das neue Stannabicyclooctan **6.1** und der Spirozyklus **6.2**, sowie auch die neuen offenkettigen Zinnalkoxide **6.3** und **6.4** dargestellt.

Mit der „Silylmethode“ wurden auf einfache Weise Stannabicyclooctane, die spirozyklischen und andere Zinn(IV)verbindungen dargestellt, die wiederum als Vorstufe oder direkt als katalytisch aktive Zinnverbindungen verwendet werden können. Die Reaktion mit Zinnchloriden ist der Reaktion mit Zinnfluoriden überlegen, da Letztere teurer sind bei ähnlicher Effizienz der Reaktion. Bezieht man die Darstellung der silylierten Liganden, ausgehend von Hexamethyldisilazan, Alkylaminen und leicht zugänglichen Epoxiden ein (Kapitel 3), ergibt sich ein sehr ökonomischer und einfacher Reaktionsweg zu diesen Verbindungen. Tetra(*tert*-butoxy)zinn,  $\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_4$ , wurde ebenfalls über die „Silylmethode“ ausgehend von  $\text{SnF}_4$  und *t*-BuOSiMe<sub>3</sub> dargestellt.

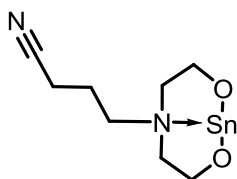


**Schema 12:** Darstellung und Umsetzung von silylierten Liganden mit  $\text{SnCl}_2$  bzw.  $\text{SnCl}_4$ .

## 6.4 Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[24]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H), Fluortrichlormethan (<sup>19</sup>F) und Tetramethylstannan (<sup>119</sup>Sn) kalibriert. Für die <sup>13</sup>C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.06 ppm, CDCl<sub>3</sub>: 77.00 ppm, DMSO-*d*<sub>6</sub> 39.52 ppm). Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erfolgte, wenn notwendig, durch Messung von gHSQC-Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932* der Firma *Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray- Massenspektren wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol (c = 0.1 mg/ml) als mobile Phase. Die ESIMS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden von ABCR und Fisher Scientific erworben und die Liganden wie in Kapitel 3 vorgestellt dargestellt oder ebenfalls käuflich erworben. Das *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxy-ethyl)amin wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[25]</sup> dargestellt.

### 6.4.1 Darstellung von *N*-Butyronitril-(5-aza-2,8-dioxa-1-stannabicyclo-[3.3.0]octan, NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Sn (6.1)



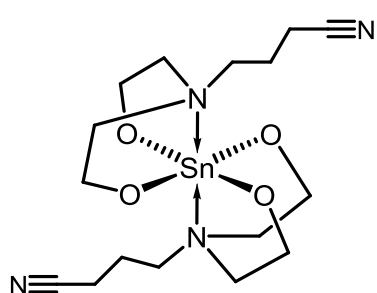
Zinndichlorid (1.56 g, 8.23 mmol), gelöst in THF (25 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.39 g, 16.46 mmol), in Methanol (3 ml) und *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxyethyl)amin (1.67 g, 8.23 mmol) in THF (5 ml) 2 h bei 70 °C gerührt.

Das Natriumchlorid wird durch Filtration und das Lösungsmittel wird destillativ im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser, kristalliner Feststoff (1.90 g, 6.58 mmol, 80%

d.Th.) erhalten. Aufgrund der hohen Hygroskopie war eine Aufnahme eines Schmelzpunktes nicht möglich.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 1.07$  (br. s, 4 H,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.15 (br. s, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.87 (br. s, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.21 (br. s, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ).  **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -239.4$ . **ESI-MS**: (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  579.1  $[\text{M}_2+\text{H}]^+$ . **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$  (288.92 g/mol): C 33.26, H 4.4, N 9.7; gefunden C 22.9, H 3.6, N 6.0. Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich.

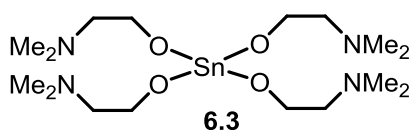
#### 6.4.2 Darstellung von Spiroverbindung ( $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$ )<sub>2</sub>Sn (6.2)



Zinntetrachlorid·2 THF (1.284 g, 3.17 mmol), gelöst in THF (30 ml), wird mit dem Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.29 g, 12.69 mmol), in Methanol (5 ml) und *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxyethyl)amin (1.09 g, 6.34 mmol) in THF (5 ml) 2 h bei 70 °C gerührt. Das Natriumchlorid wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel wird destillativ im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff (1.31 g, 2.85 mmol, 90%) mit einem Schmelzpunkt von 196 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta(\text{ppm}) = 1.08$  (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 4 H,  $\text{CNCH}_2$ ), 1.67 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz, 4 H,  $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.10 (tt,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 5 Hz, 4 H,  $\text{CNCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.36 (komplexes Muster, 16 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

#### 6.4.3 Darstellung von Zinn-tetrakis(dimethylaminoethanolat), ( $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>Sn (6.3)

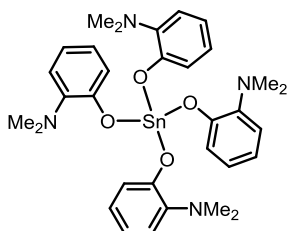


Tetra(*tert*-butoxy)zinn (1.48 g, 3.60 mmol) wird in Toluol (30 ml) gelöst und zu Dimethylaminoethanol (1.29 g, 14.42 mmol) gegeben. Beides wird bei 100 °C gerührt. Das *tert*-Butanol wird destillativ entfernt. Das Produkt wird als

mikrokristalliner, farbloser Feststoff (1.54 g, 3.2 mmol, 90% d.Th.) mit einem Zersetzungspunkt von 245 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = 2.36 (br. s., 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.50 (br. s., 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.10 (br. s., 12 H,  $\text{OCH}_2$ ).  $^{119}\text{Sn}(^1\text{H})\text{-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ (ppm) = -534 (s).

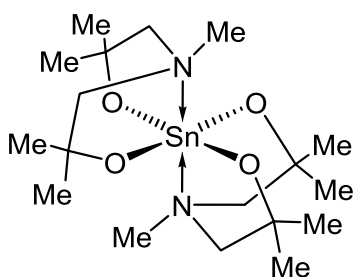
#### 6.4.4 Versuch zur Darstellung von Zinn-tetrakis(2-dimethylaminophenolat), $(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{Sn}$ (6.4)



Tetra(*tert*-butoxy)zinn (0.33 g, 0.79 mmol) wird in Toluol (5 ml) gelöst und 2-Dimethylaminophenol (0.44 g, 3.17 mmol) dazugegeben. Beides wird bei 100 °C gerührt. Das *tert*-Butanol wird destillativ entfernt. Es werden farblose Kristalle (0.43 g, 6.48 mmol, 82% d. Th.) erhalten. Ein Schmelzpunkt wurde nicht aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = 2.11 (s, 24 H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.37 (d,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 4 H,  $\text{H}_o$ ), 6.52 (d,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz, 4 H,  $\text{H}_p$ ), 6.65 (t,  $J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz, 4 H,  $\text{H}_m$ ), 6.92 (komplexes Muster, 4 H).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ (ppm) = -350.4 (s).

#### 6.4.5 Darstellung des Spirozyklus 6.K, $(\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2)_2\text{Sn}$ über Silylmethode



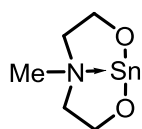
Zinntetrafluorid (0.34 g, 1.75 mmol) wird zu *N*-Methyl-bis(2-trimethylsilyloxy-2-methylpropyl)amin,  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OSiMe}_3)_2$  (2.82 g, 8.75 mmol) gegeben. Beides wird über 3 Tage bei 100 °C erhitzt. Es ist eine bräunliche Verfärbung des Amins sichtbar. Es wird ein Rohprodukt NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -148.8, -156.2$ .  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -444$  (s, Spiro **6.K**)

Die Reaktionsmischung wird in Toluol aufgenommen und die Lösung abdekantiert. Von diesem farblosen Feststoff (0.45 g, 0.97 mmol, 55% d.Th.) werden NMR-Spektren aufgenommen.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -156.2$ .  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -444$  (s).

#### 6.4.6 Darstellung von *N*-Methyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stanna-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}$ über die Silylmethode (6.5)

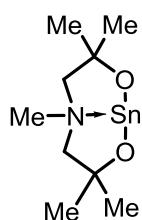


*N*-Methyl-bis-(trimethylsilyloxyethyl)amin (1.20 g, 4.46 mmol) wird in Toluol gelöst und Zinndichlorid (0.71 g, 3.72 mmol) wird dazugegeben.

Die Reaktionsmischung wird zum Rückfluss erhitzt. Nach Einengen ergibt sich ein sehr viskoses bräunliches Öl (0.62 g, 2.63 mmol, 70% d.Th.).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -330$ (s).

#### 6.4.7 Darstellung von *N*-Methyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-stanna-bicyclo[3.3.0]octan, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_2\text{Sn}$ über die Silylmethode (6.6)



*N*-Methyl-bis-(trimethylsilyloxy-2-methylpropyl)amin (1.09 g, 3.35 mmol) wird in Toluol gelöst und Zinndichlorid (0.64 g, 3.34 mmol) wird dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird zum Rückfluss erhitzt. Nach

Einengen ergibt sich ein gelbes Öl (0.74 g, 2.52 mmol, 75% d. Th.).

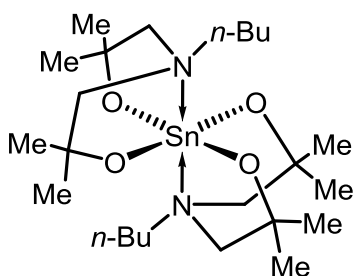
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -324$  (s).

### 6.4.8 Darstellung von Tetra(*tert*-butoxy)zinn über Silylmethode (6.7)

Zu Zinntetrachlorid·2 THF (1.00 g, 2.47 mmol) wird *tert*-Butyltrimethylsilan (4.76 g, 32.55 mmol) gegeben und beides auf 100 °C erhitzt. Es ergibt sich eine Suspension von farblosem kristallinem Tetra(*tert*-butoxy)zinn und einer bräunlichen Lösung, welches durch Sublimation bei 40 °C und  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar (0.41 g, 0.99 mmol, 40% d.Th.) erhalten wird.

$^1\text{H-NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta(\text{ppm}) = 1.24$  (s, 9 H, *Ot*-Bu).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta(\text{ppm}) = -392.2$  (s) (Sn*Ot*Bu),  $-610.3$  (s) (koordinierte Spezies). **ESI-MS** (positiver Modus, MeOH):  $m/z$  444.8 [ $\text{M}+\text{MeOH}$ ] $^+$ .

### 6.4.9 Darstellung der spirozyklischen Verbindung 6.8



Zinntetrachlorid·2 THF (0.341 g, 1.75 mmol) wird zu *N*-*n*-Butyl-bis(2-trimethylsiloxy-2-methylpropyl)amin, *N*-*n*-ButylN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.27 g, 0.87 mmol) in THF (10 ml) gegeben. Beides wird über 3 Tage bei 100 °C erhitzt. Es wird aus der Reaktionslösung ein Rohprodukt-NMR-Spektrum aufgenommen. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff (0.10 g, 0.23 mmol, 52% d.Th.) erhalten.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (111.92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -493$  (s).

## 6.5 Literatur

- [1] A. A. Selina, S. S. Karlov, E. K. Lermontova, *Chem. Heterocy. Comp*, **2007**, *43*, 813–834.
- [2] T. J. Boyle, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, C. A. Zechmann, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2574–2582.
- [3] a) M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.*, **1991**, *69*, 121–129, b) C. D. Chandler, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, A. L. Rheingold, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2491–2497, c) H. Reuter, M. Kremser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, *259*, 598–599.
- [4] a) T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 939–941, b) M. Veith, P. Hobein, R. Rosler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1989**, *44*, 1067–1081. c) M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *246*, 219–226.
- [5] a) B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2088–2089.
- [6] D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. G. Watkin, *Acta Cryst.*, **1994**, *C50*, 702–704.
- [7] a) C. Stanciu, A. F. Richards, M. Stender, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 477–483, b) B. D. Reken, T. M. Brown, J. C. Fettinger, F. Lips, H. M. Tuononen, R. H. Herber, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10134–10148.
- [8] D. A. Dickie, I. S. MacIntosh, D. D. Ino, Q. He, O. A. Labeodan, M. C. Jennings, G. Schatte, C. J. Walsby, J. A. C. Clyburne, *Can. J. Chem.*, **2008**, *86*, 20–31.
- [9] E. Martinez-Ferrero, K. Boubekour, F. Ribot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 802–807.
- [10] a) N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, M. G. Kuznetsova, V. N. Khrustalev, Y. A. Ustynyuk, M. S. Nechaev, V. V. Lunin, J. Barrau, G. Rima, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1675–1681. b) R. R. Aysin, L. A. Leites, S. S. Bukalov, V. M. Khrustalev, I. V. Borisova, N. N. Zemlyansky, A. Y. Smirnov, M. S. Nechaev, *Russ. Chem. Bull.*, **2011**, *60*, 69–80.
- [11] A. Tzschach, K. Jurkschat, *Comm. Inorg. Chem.*, **1983**, *3*, 35–50.
- [12] H. Plum, M. Buschhoff, A. Cejka, *DE2610931 (A1) 1977-09-22*, **1976**.
- [13] T. Behrends, *Dissertation 2010*, TU Dortmund.
- [14] T. Zöllner, *Dissertation, 2014*, TU Dortmund.

- [15] a) J. Krause, S. Reiter, S. Lindner, A. Schmidt, K. Jurkschat, M. Schürmann, G. Bradtmöller, Patent: EP 2 274 092 B1 Al. b) F. Richter, K. Jurkschat, L. Iokova-Berends, T. Zöller, Patent: EP 2772496 A1
- [16] M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, *Can. J. Chem.*, **1991**, *69*, 121–129.
- [17] a) E. K. Pichugina, E. R. Ishkenov, V. A. Glybovskaya, *Khim. i Khimiches. Tekhnol.*, **1977**, *22*, 71–75, b) D. A. Lewis, D. J. Williams, *Polyhed.*, **1996**, *15*, 555–558.
- [18] H. Wang, Y. Li, F. Sun, Y. Feng, K. Jin, X. Wang, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 8639–8642.
- [19] A. Witte, *Bachelorarbeit*, **2013**, TU Dortmund.
- [20] L. Iokova-Berends, T. Berends, T. Zöller, D. Schollmeyer, G. Bradtmöller, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *21*, 3463–3473.
- [21] Eintrag zu Trimethylchlorsilan Gestis-Stoffdatenbank.
- [22] P. J. Kocienski, *Protecting Groups 3rd Edition*, Georg Thieme Verlag, **2005** Stuttgart New York.
- [23] A. A. Selina, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Chem. Heterocy. Comp.*, **2006**, *42*, 1518–1556.
- [24] W. L. F. Amarego; C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- [25] R. M. Peck, R. K. Preston, H. J. Creech, *J. A. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 3984–3989.

## 7. Darstellung von Dialkanolamin- und Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums

### 7.1 Einleitung

Aluminiumalkoxidverbindungen werden auf klassischem Weg aus Aluminiumhydrid und Alkoholen unter Wasserstoffbildung dargestellt.<sup>[1]</sup> Organoaluminiumalkoholate wurden von GIRGDIES aus flüchtigen Aluminiumalkanen, wie Trimethylaluminium, und Alkoholen dargestellt. Hierbei ist die Verwendung von optisch aktiven Alkoholen, ausgehend von Aminosäuren (Abbildung 1, **7.A**), welche nicht zur Racemisierung neigen, möglich.<sup>[2]</sup> Neben diesen sind auch Triethanolaminverbindungen des Aluminiums bekannt, welche erstmals von HEIN und ALBERS erwähnt wurden.<sup>[3]</sup> Die Darstellung eines monomeren Alumatrans gelang erstmals KIM und VERKADE.<sup>[4]</sup> Komplexe, mit aromatischen Liganden versehene, Pseudoalumatrane wurden von VERKADE<sup>[5]</sup> und auch von CONTRERAS<sup>[6]</sup> (Abbildung 1, **7.B**) dargestellt.

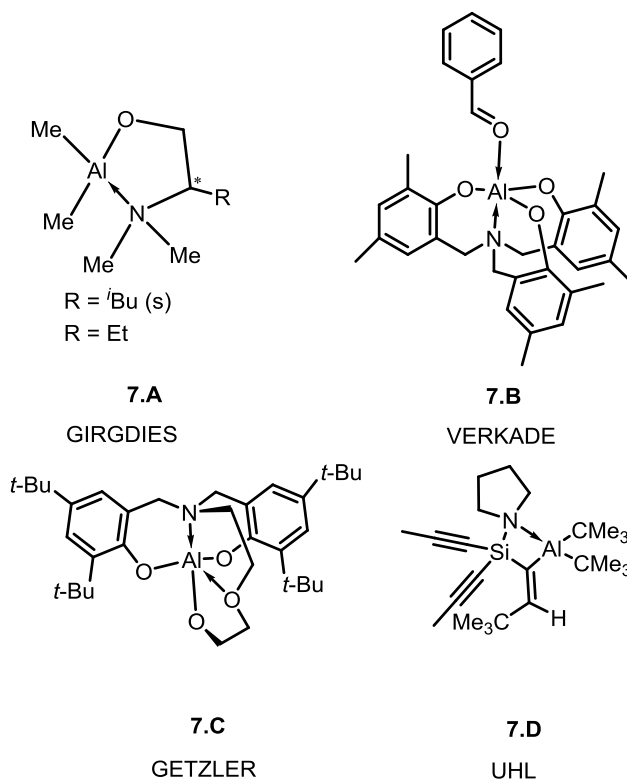


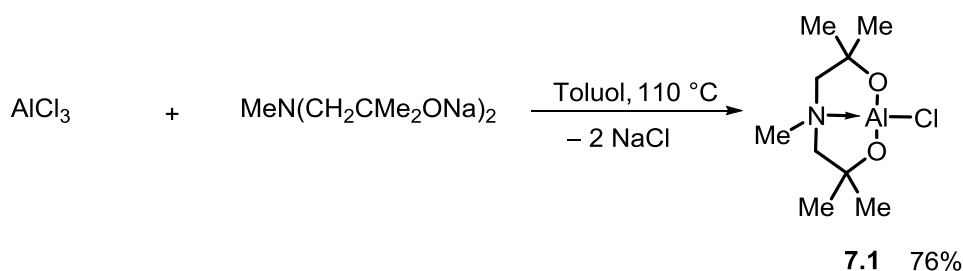
Abbildung 1: Alkanolaminverbindungen des Aluminiums.

Die Chemie der Alumatrane ist nach wie vor aktuell, da sie beispielsweise zur Darstellung von mesoporen Oxiden<sup>[7]</sup> wie auch Zeolithen<sup>[8]</sup> verwendet werden. Diese spielen eine wichtige Rolle als Trägermaterialien.<sup>[9]</sup> Weiter werden Alumatrane und ihre verwandten Verbindungen als Katalysatoren zur Lactidpolymerisation (Abbildung 1, **7.C**) verwendet.<sup>[10]</sup> Frustrierte Lewispaare basierend auf Hauptgruppenmetallen wie Aluminium stellen exzellente Katalysatoren für die Aktivierung von  $\sigma$ -Bindungen dar (Abbildung 1, **7.D**).<sup>[11]</sup> In diesem Kapitel werden die Ergebnisse beschrieben, die aus der Umsetzung von Di- und Trialkanolaminen mit Aluminiumverbindungen erhalten wurden.

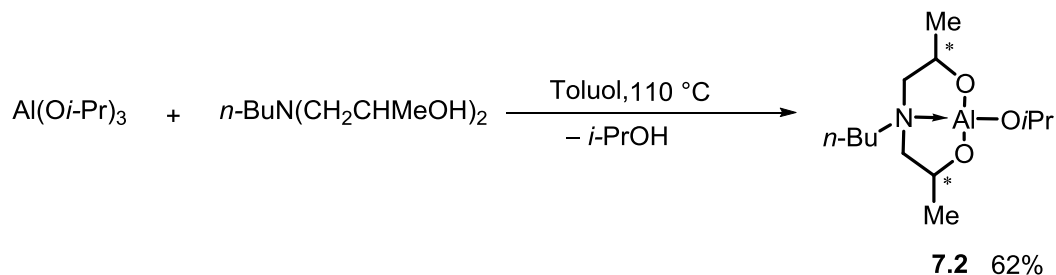
## 7.2 Ergebnisse und Diskussion

### 7.2.1 Dialkanolaminverbindungen des Aluminiums

Dialkanolaminverbindungen des Aluminiums werden durch Umsetzung von Tri-*iso*-propoxyaluminium oder Aluminiumtrichlorid mit den entsprechenden Liganden dargestellt. Die Reaktionen von Aluminiumtrichlorid und *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin bzw. Tri-*iso*-propoxyaluminium,  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  mit *N*-*n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin liefern gemäß Schema 1 und Schema 2 die Verbindungen **7.1** und **7.2** als farblose Feststoffe in einer Ausbeute von 76% bzw. 62%.

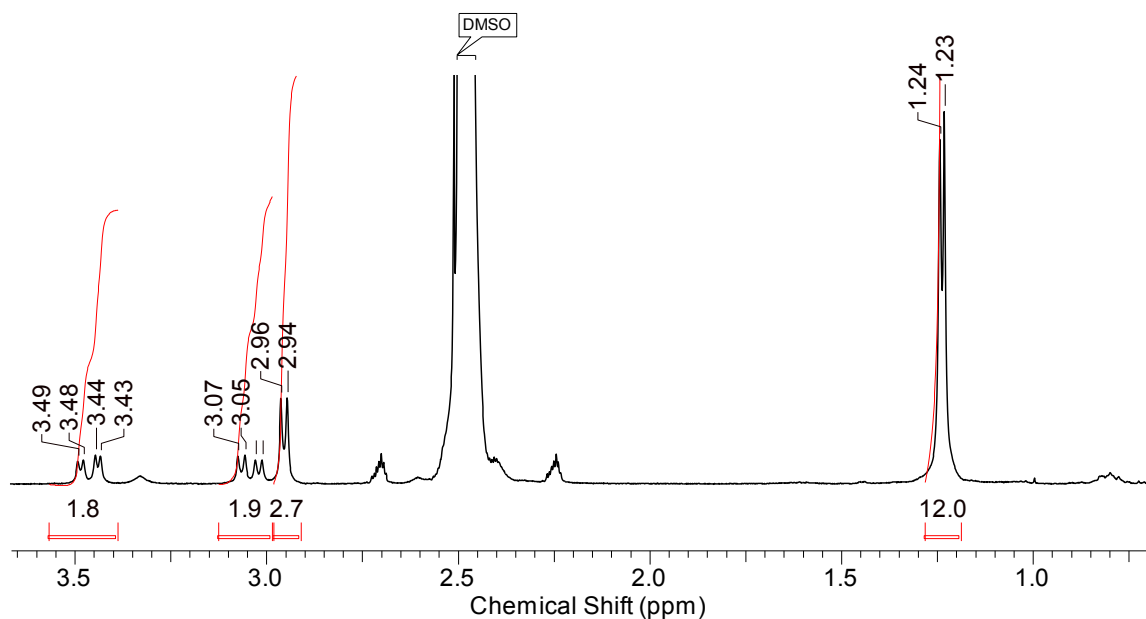


**Schema 1:** Darstellung von Verbindung **7.1**



**Schema 2:** Darstellung von Verbindung **7.2**.

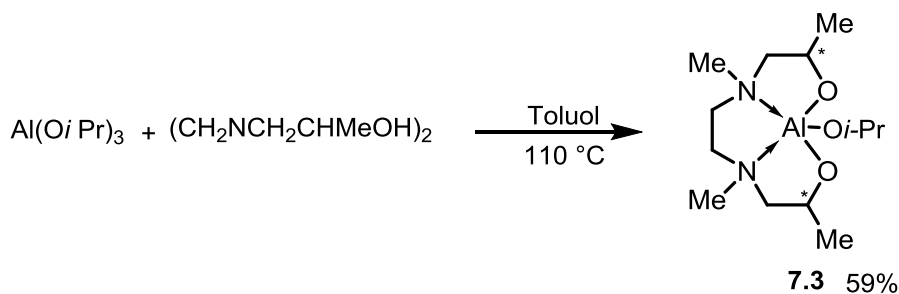
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **7.1** ist in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 2:** Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **7.1** in  $\text{DMSO-}d_6$ .

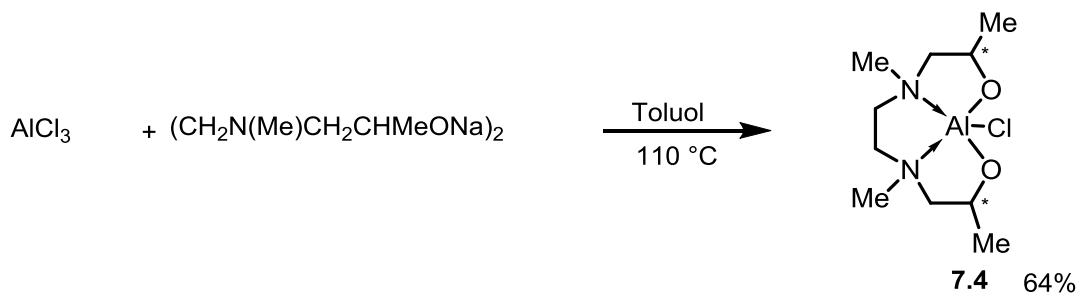
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **7.1** zeigt doppelte Signalsätze für alle Protonensignale. Dies deutet auf mindestens ein Dimer hin. Die Signale bei  $\delta$  1.23 und 1.24 werden den  $\text{CCH}_3$ -Protonen, die Signale bei  $\delta$  2.94 und 2.96 den  $\text{NCH}_3$ -Protonen und das AB-System bei  $\delta$  3.04 bzw. 3.55 wird den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **7.2** zeigt, dass das Produkt als Diastereomerenmisch vorliegt. Es zeigt Signale bei  $\delta$  0.42, welche den  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet werden und ein komplexes Muster bei  $\delta$  0.86, welches den  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -Protonen zugeordnet wird. Auch der Bereich, in dem die übrigen Signale beobachtet werden, ist vergleichbar zu den analogen Metallverbindungen der vierten und fünften Hauptgruppe. Im ESI-MS ist ein Massencuster bei  $m/z$  248.2, welcher  $[\text{M}+\text{MeOH}+2\text{H}-\text{O}i\text{-Pr}]^+$  zugeordnet wird, sowie ein Massencuster bei  $m/z$  306.2 welcher  $[\text{M}+\text{MeOH}+\text{H}]^+$  zugeordnet wird, sichtbar.

Ähnliche Dialkanolverbindungen wurden durch Umsetzung von  $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH})_2$  mit  $\text{AlMe}_3$  von LEE und KIM erhalten.<sup>[12]</sup> Die Darstellung von Verbindung **7.3** wird analog zu Verbindung **7.2** durchgeführt. So wird die Verbindung als Diastereomerenmisch in Form eines farblosen Feststoffs in einer Ausbeute von 59% isoliert (Schema 3)



**Schema 3:** Darstellung von Verbindung 7.3.

Das Produkt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen und zeigt ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta 1.12$ , welches den  $\text{HCCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird, ein Singulett bei  $\delta 2.33$ , welches  $\text{NCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird, ein breites Singulett bei  $\delta 2.61$ , welches den  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet wird, sowie ein weiteres, breites Signal bei  $\delta 3.9$ , welches den  $\text{CH}$ -Protonen zugeordnet wird. Die Breite der Signale deutet sowohl auf Diastereomere als auch auf Oligomere hin. Im positiven Modus des ESI-MS werden Massencuster bei  $m/z$  263.2 und 321.2 detektiert, welche  $[\text{M-O}i\text{-Pr}+2\text{H}+\text{MeOH}]^+$  bzw.  $[\text{M}+\text{MeOH}+\text{H}]^+$  zugeordnet werden. Das entsprechende Chlor-substituierte Derivat dieses Aluminiumalkoholats könnte durch vorsichtige Umsetzung mit  $\text{HCl}$  dargestellt werden. Einen einfacheren Zugang bietet die Darstellung ausgehend von Aluminiumtrichlorid und dem deprotonierten Liganden (Schema 4).



**Schema 4:** Darstellung von Verbindung 7.4.

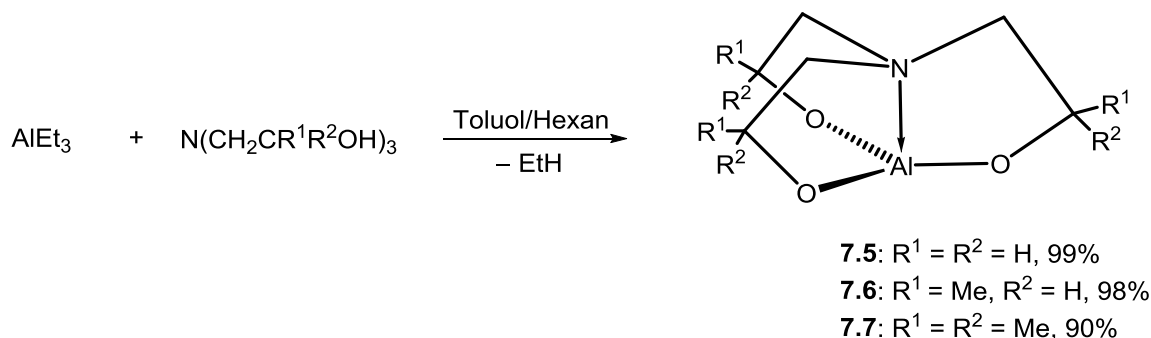
Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 64% d.Th. erhalten. Das Produkt wird mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen und zeigt ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta 1.12$ , welches den  $\text{CH}_3\text{CH}$ -Protonen zugeordnet wird, ein Singulett bei  $\delta 1.36$ , welches den  $\text{NCH}_3$ -Protonen zugeordnet wird, ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta 2.10$ , welches den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet wird sowie ein Signal bei  $\delta 3.26$ , welches den  $\text{CH}$ -Protonen zugeordnet

wird. Im positiven Modus im ESI-Massenspektrum wird ein Massencluster bei  $m/z$  263.2 detektiert, welcher  $[M-H]^+$  zugeordnet wird.

Diese leicht zugänglichen 2-Hydroxy-propylamine wurden zu den entsprechenden Aluminiumderivaten **7.2-7.4** als Gemische ihrer Diastereomere erhalten.

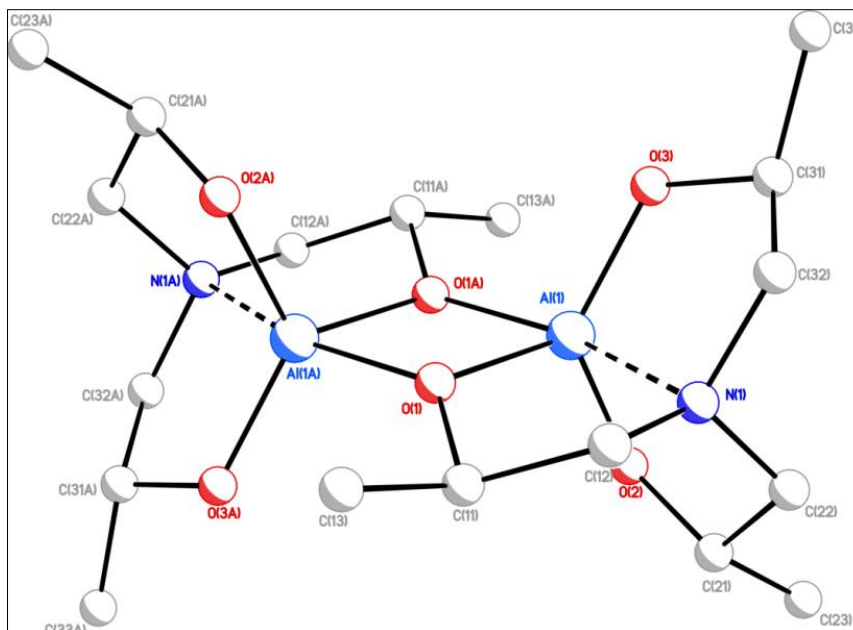
### 7.2.2 Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums

Analog zu bereits bekannten Verbindungen wurde Triethylaluminium mit unterschiedlich substituierten Trialkanolaminverbindungen umgesetzt. Die Umsetzung der deprotonierten Trialkanolamine mit  $AlCl_3$  sowie die Umsetzung des Liganden mit  $Al(Oi-Pr)_3$  sind ebenfalls denkbar. Die Darstellung über die Abspaltung von Ethan ist allerdings günstiger, schneller und aufarbeitungsfrei. Hierbei wurde im Gegensatz zur Literatur anstelle von Trimethylaluminium aufgrund des höheren Siedepunkts Triethylaluminium verwendet, was die Handhabung etwas vereinfachte. Die dargestellten Verbindungen sind in Schema 5 aufgeführt.



**Schema 5:** Darstellung der Alumatrane **7.5-7.7**.

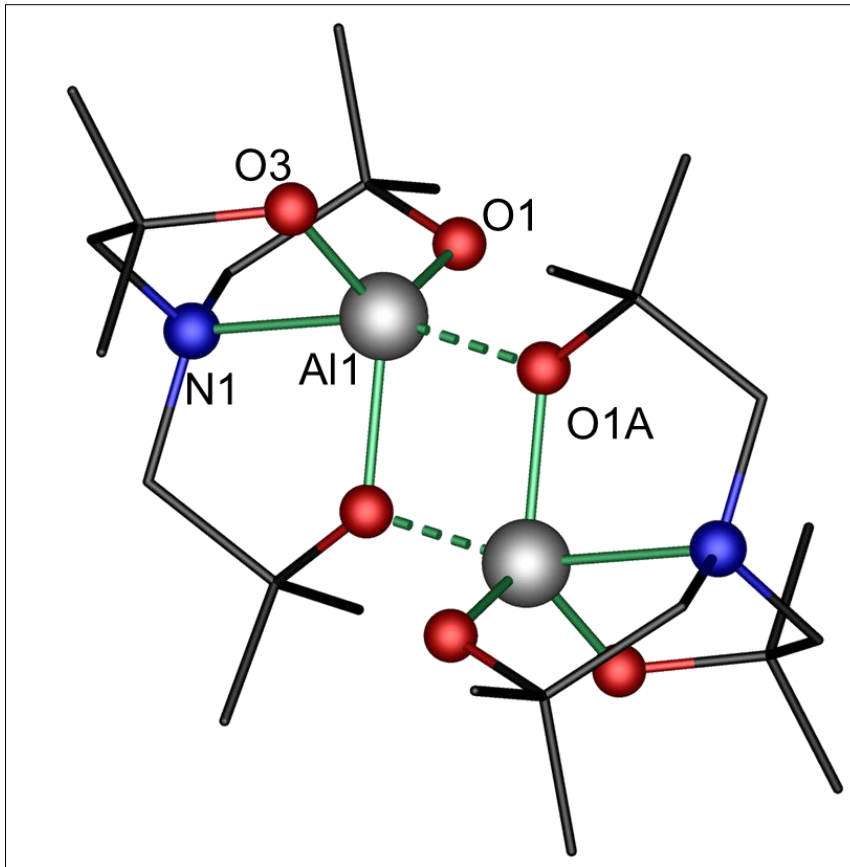
Verbindung **7.5** ist bereits bekannt. Die Verbindung liegt im Festkörper tetramer vor.<sup>[13]</sup> In Lösung werden auch höhere Aggregationen wie Pentamere, Hexamere oder sogar Heptamere gebildet.<sup>[14]</sup> Die Verbindungen **7.6** und **7.7** werden kristallin aus Toluol erhalten. Die Molekülstruktur der Verbindung **7.6** wurde aufgrund von Fehlordnungen nicht vollständig gelöst. Eine Abbildung ist hier dennoch gezeigt (Abbildung 3). Auf eine Diskussion wird jedoch verzichtet. Die Molekülstruktur von Verbindung **7.7** ist in Abbildung 4 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



**Abbildung 3:** Molekülstruktur von Verbindung 7.6. Ein Molekül Toluol ist zur besseren Übersicht weggelassen. Die Struktur konnte nicht vollständig gelöst werden.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass diese Verbindung im Gegensatz zur vollständig nicht substituierten Verbindung als Dimer vorliegt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  weist für alle Protonenarten jeweils komplexe Aufspaltungsmuster auf. Dies deutet auf ein Vorhandensein mehrerer Diastereomere hin, wodurch auch die starke Fehlordnung der Kristallstruktur erklärbar ist. Im ESI-MS wird ein Massencluster beim  $m/z$  431.2 detektiert, welcher  $[\text{M}_2+\text{H}]^+$  zugeordnet wird. Die erhaltene Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein.

Die analoge Verbindung mit sechs Methylgruppen wird ebenfalls einkristallin erhalten. Auch diese Verbindung liegt dimer vor (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Molekülstruktur und Atomnummerierung Verbindung **7.7**. Symmetriecode A:  $-x+1, -y+1, -z$ . Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

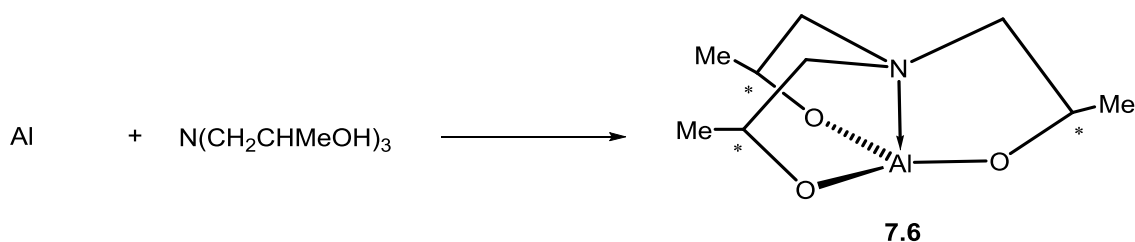
Verbindung **7.7** kristallisiert mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe  $P2_1/n$  aus Toluol. Die Aluminiumatome sind verzerrt trigonal bipyramidal konfiguriert und werden jeweils von vier Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom koordiniert. Das Dimer wird durch einen zentralen Al(2)–O(2)–Al(1A)–O(1A)-Vierring gebildet. Die Al(1)–O-Abstände liegen im ähnlichen Bereich. Der Al(1)–O(1)-Abstand (1.8488(13) Å) ist etwas länger als die übrigen Al(1)–O(2) Abstände (1.7572(14) Å). Die O–Al–O-Winkel liegen nahe beim idealen Winkel von 120°. Der axiale O(1A)–Al(1)–N(1)-Winkel beträgt 160.92(6)°. Der Al(1)–N(1)-Abstand beträgt 2.1141(16) Å und ist somit etwas länger als in kovalenten Al–N-Bindungen von etwa 1.9850(2)<sup>[15]</sup>. Alle O–Al(1)–N(1)-Winkel liegen nahe bei 90°. Die relevanten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 gezeigt.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **7.7**.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von <b>7.7</b>			
Al(1)–O(1)	1.8488(13)	Al(1)–N(1)	2.1141(16)
Al(1)–O(2)	1.7572(14)	Al(1A)–O(1)	1.8577(13)
Al(1)–O(3)	1.7402(14)	O(2)–Al(1)–O(1)	120.93(7)
Al(1)–O(1A)	1.8577(13)	O(2)–Al(1)–N(1)	86.72(6)
O(3)–Al(1)–O(1)	116.57(7)	O(3)–Al(1)–N(1)	87.37(6)
O(3)–Al(1)–O(2)	120.73(7)	O(1A)–Al(1)–N(1)	160.92(6)
O(1)–Al(1)–O(1A)	78.32(6)	O(1)–Al(1)–N(1)	82.61(6)

Die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind gut aufgelöst im Vergleich zu Verbindung **7.6**. Es werden drei verschiedene Signale für die  $\text{CCH}_3$ -Protonen gefunden, wobei sich die Signale bei  $\delta$  1.34 und 1.38 nur wenig unterscheiden. Das dritte Signal ist bei  $\delta$  1.55 zu beobachten und gegenüber **7.6** deutlich verschoben. Im ESI-Massenspektrum werden Massencluster bei  $m/z$  258.2 und 513.3 detektiert, welche dem Monomer  $[\text{M}+\text{H}]^+$  und dem Dimer  $[\text{M}_2+\text{H}]^+$  zugeordnet werden. In der erhaltenen Elementaranalyse fällt der Kohlenstoffgehalt leicht zu niedrig aus.

Es wurde bereits demonstriert, dass die Aktivierung von elementarem Zinn durch Aminoalkohole unter Bildung von Spirozyklen oder Stannabicyclooctanen gelingt.<sup>[16]</sup> Daher sollte es möglich sein, auch das unedlere Aluminium mit Aminoalkoholen zu stabilen Verbindungen umzusetzen, wobei sich die Bildung von Alumatranen anbietet. Bei der Reaktion von Tri-*iso*-propanolamin mit gereinigten Aluminiumspänen wird das entsprechende Alumatran **7.6** in geringer Ausbeute von 2% nach destillativem Entfernen des Liganden erhalten (Schema 6).

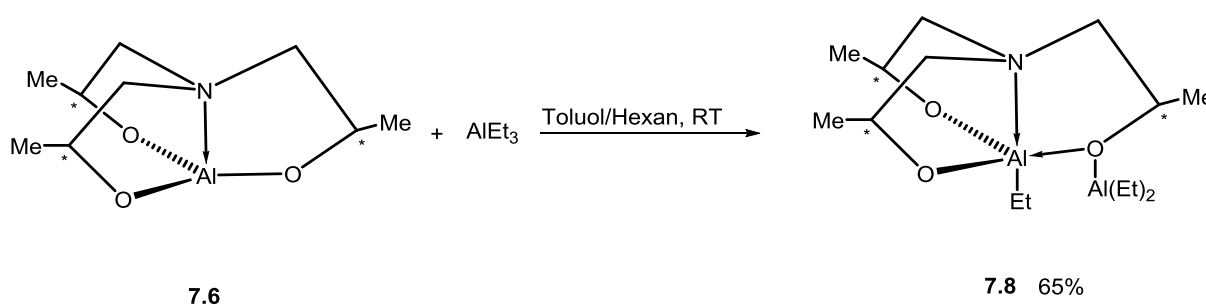
**Schema 6:** Darstellung von Alumatran **7.6** aus elementarem Aluminium.

## 7. Darstellung von Dialkanolamin- und Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums

Das Produkt wird über ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und über ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen. Der Versuch der Darstellung dieser Verbindung ausgehend von Aluminiumhydroxid war nicht erfolgreich. Hierbei wird ein bräunlicher Feststoff erhalten und im ESI-MS war lediglich ein Massencluster bei  $m/z$  192.1 sichtbar, welcher dem Liganden zugeordnet wird sowie ein Hauptmassencluster bei 230.1, welcher nicht zugeordnet wurde.

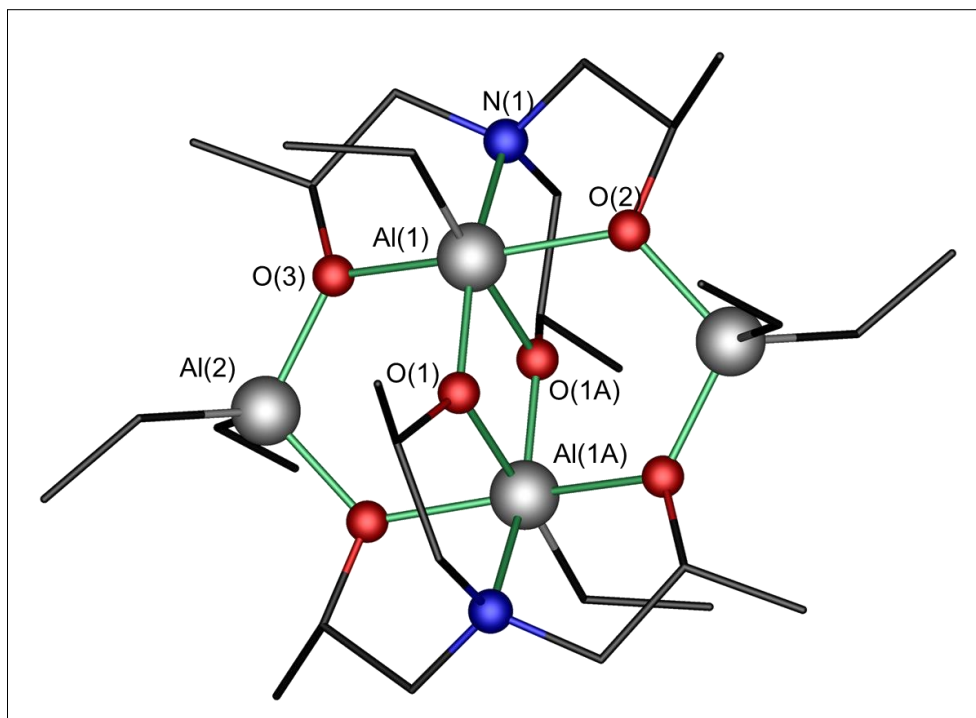
### 7.2.3 Reaktion von Triethylaluminium mit Alumatranen

Verbindung **7.6** wird mit einem weiteren Äquivalent Triethylaluminium in Toluol/Hexan umgesetzt (Schema 7). Triethylaluminium ist ähnlich reaktiv wie ein Grignardreagenz. Aus dieser Lösung wird das Produkt als Diastereomeregemisch in einer Ausbeute von 65% als farblose Kristalle erhalten.



**Schema 7:** Darstellung von Verbindung **7.7**.

Es findet eine Alkylierung des Alumatrans am Aluminiumatom statt. Es handelt sich im klassischen Sinne um eine Redistribution. Eine der Ethylgruppe wird vom Triethylaluminium zum Aluminium im Alumatran übertragen. Gleichzeitig wird das Diethylaluminiumkation von einem Sauerstoffatom des Alumatrans koordiniert. Im Festkörper liegt die Verbindung als Dimer vor und bildet somit einen vierkernigen Komplex. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 abgebildet. Eine analoge Verbindung wurde von BARRON durch die Umsetzung von Trimethylaluminium mit Triethanolamin in einem Verhältnis von 2:1 erhalten.<sup>[17]</sup> Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



**Abbildung 5:** Molekülstruktur des Dimers der Verbindung **7.8**. Symmetriecode A: 1-x, 1-y, 1-z. Alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **7.7** kristallisiert mit zwei Molekülen pro Elementarzelle monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  aus Toluol und Hexan. Das Aluminiumatom A(1) ist verzerrt oktaedrisch konfiguriert und wird von vier Sauerstoffatomen, einem Alkylkohlenstoffatom und einem Stickstoffatom koordiniert. Das Aluminiumatom A(2) ist verzerrt tetraedrisch konfiguriert und wird von zwei Sauerstoffatomen und zwei Alkylkohlenstoffatomen koordiniert. Die Al(1)–O-Abstände reichen von 1.8396(18) Å bis 1.9990(18) Å. Der Al(2)–O(3)-Abstand ist mit 1.843(2) Å etwas kürzer als der Al(1)–O(3)-Abstand mit 1.9744(19) Å. Die Bindung zum  $\mu$ -Oxo-verbrückten Sauerstoff ist somit vom Al(1) ausgehend etwas stärker. Der relativ kurze Al(2)–O(2A)-Abstand deutet auch auf eine sehr starke Bindung im Dimer hin. Die O(3)–Al(1)–O(1)- und O(2)–Al(1)–O(1)-Winkel sind mit 83.90(8) bzw. 83.44(8)° nahe bei 90° ebenso wie der O(1)–Al(1)–O(1A)-Winkel mit 78.58(8)°. Die O–Al(1)–N(1)-Winkel betragen etwa 82°. Der O(1A)–Al(1)–N(1)-Winkel von 160.40(9) ist, wie bei axialen Positionen zu erwarten, etwas kleiner als 180°. Der Al(2)–O(3)–Al(1)-Winkel von 124.25(9)° liegt wie erwartet nahe bei 120°.

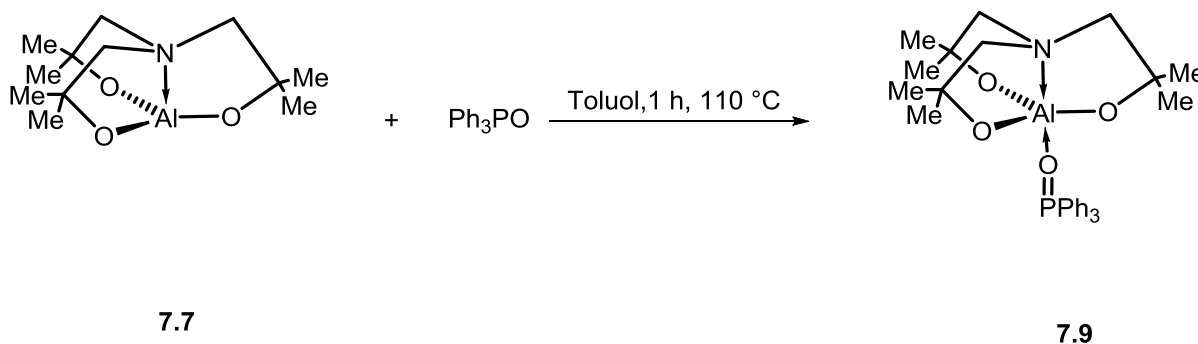
**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von **7.8**.

Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° von <b>7.8</b>			
Al(1)–O(1)	1.9990(18)	Al(1)–N(1)	2.050(2)
Al(1)–O(2)	1.9891(19)	Al(1A)–O(1)	1.8397(18)
Al(1)–O(3)	1.9744(19)	Al(2)–O(2A)	1.8388(18)
Al(1)–O(1A)	1.8396(18)	Al(2)–O(3)	1.843(2)
O(2)–Al(1)–O(1)	83.90(8)	O(2)–Al(1)–N(1)	82.14(9)
O(3)–Al(1)–O(1)	83.44(8)	O(3)–Al(1)–N(1)	82.35(9)
O(3)–Al(1)–O(2)	161.20(9)	O(1A)–Al(1)–N(1)	160.40(9)
O(1)–Al(1)–O(1A)	78.58(8)	Al(2)–O(3)–Al(1)	124.25(9)
O(1)–Al(1)–N(1)	81.87(8)	-	-

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine unterschiedlichen Signalsätze für die Protonen der Ethylgruppen, die sich am hexakoordinierten oder tetrakoordinierten Aluminiumatom befinden. Im positiven Modus des ESI-Massenspektrums wird ein Massencluster bei  $m/z$  230.2 detektiert, welcher  $[\text{M-Al}(\text{Et})_2]^+$  zugeordnet wird.

### 7.2.4 Darstellung eines Alumatran–Triphenylphosphanoxidadduktes **7.9**

Die Reaktion des Alumatrans **7.7** mit Triphenylphosphanoxid in Toluol führt nach kurzem Erwärmen und anschließendem Einengen des Lösungsmittels zur Bildung des Alumatran-Triphenylphosphanoxidadduktes **7.9** (Schema 8).

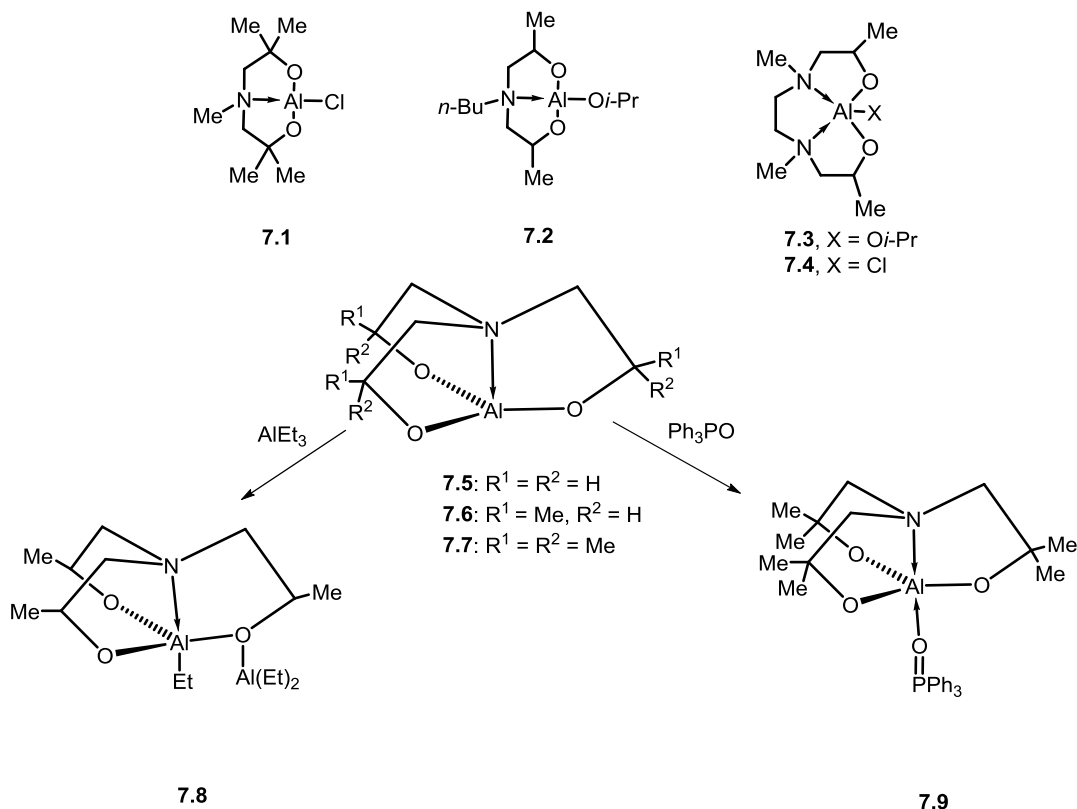
**Schema 8:** Darstellung des Adduktes **7.9**.

Während des Abkühlens fiel ein farbloser Feststoff aus. Dieser zeigt im ESI-Massenspektrum neben einem Massencluster für das Dimer des Alumatrans **7.7** bei

$m/z$  515.3 einen weiteren Massencuster bei 536.2, welcher  $[M+H]^+$  zugeordnet wird. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Feststoffs zeigt ein Signal bei  $\delta$ 29.5, welches gegenüber Triphenylphosphanoxid ( $\delta$ 23.6) hochfeldverschoben ist. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist aufgrund der Koordination eine Vielzahl von Signalen vorhanden. Eine Zuordnung kann daher nur qualitativ erfolgen.

### 7.3 Zusammenfassung

Innerhalb dieser Arbeit wurden die Dialkanolaminderivat **7.1** und **7.2** sowie die Dialkanoldiaminverbindungen **7.3** und **7.4** des Aluminiums dargestellt. Das bereits bekannte Alumatran **7.5** und zwei neue Alumatrane **7.6** und **7.7** wurden dargestellt und hinsichtlich ihrer Struktur im Festkörper verglichen. Die Untersuchung der Stabilität und Reaktivität der dargestellten Alumatrane zeigte, dass diese Verbindungen von starken Basen wie Alkylaluminiumverbindungen nicht deprotoniert werden, sondern unter Adduktbildung wie bspw. zu Verbindung **7.8** reagieren. Neben diesen wurde die Koordinationsverbindung **7.9** des Alumatrans **7.7** dargestellt. Einige der hier vorgestellten Verbindungen wurden auf ihre katalytische Aktivität untersucht.<sup>[18]</sup>

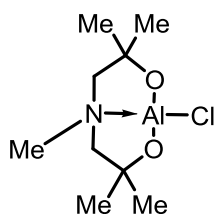


**Schema 9:** Übersicht der dargestellten Verbindungen und ihre Folgereaktionen.

## 7.4 Experimentelles

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Standardverfahren gereinigt und vor dem Gebrauch destilliert und wenn möglich über Molsieb gelagert.<sup>[19]</sup> Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das Argon wurde zuvor über Molsieb 4 Å getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit den Spektrometern *Bruker DPX-300, DRX-400, DPX-500, Varian Mercury 200* und *Varian Inova 600* ermittelt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Signale von Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% in D<sub>2</sub>O, <sup>31</sup>P) kalibriert. Für die <sup>13</sup>C-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale als interner Standard verwendet (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.06 ppm, CDCl<sub>3</sub>: 77.00 ppm). Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erfolgte durch Messung von gHSQC-Spektren. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *CHNS-932 der Firma Leco* sowie dem *VarioMicroCube* der Firma *elementar* durchgeführt. Die Elektrospray-Ionisationsmassenspektren (ESI-MS) wurden mit dem Gerät *Thermoquest Finnigan Instrument* aufgenommen. Dabei diente Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol (c = 0.1 mg/ml) als mobile Phase. Die ESI-MS und die Elementaranalysen wurden nicht unter vollständig inerten Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden von ABCR und Fisher Scientific erworben und die Liganden wie in Kapitel 3 vorgestellt dargestellt oder sind kommerziell erhältlich.

### 7.4.1 Darstellung von Chlorido-5-*n*-butyl-(5-aza-3,3,7,7-tetramethyl-2,8-dioxa-1-aluma-bicyclo[3.3.0]<sup>1,5</sup>octan, MeN(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>AlCl (7.1)

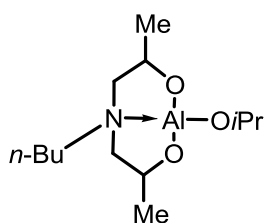


Aluminiumtrichlorid (0.35 g, 2.64 mmol) wird in THF (25 ml) gelöst und das Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.12 g, 5.27 mmol) und *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (0.46 g, 2.64 mmol) in Methanol (20 ml), wird dazugegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch

Destillation und des Natriumchlorids durch Filtration und Umkristallisation in Toluol wird das Produkt als Gemisch von Diastereomeren (0.68 g, 1.63 mmol, 62% d.Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.23 (s, 12 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.24 (s,  $\text{CCH}_3$ , 12 H), 2.96 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.96 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.02 (d, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.06 (d, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.42 (d, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.47 (d, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ). **Elementaranalyse** berechnet (%) für  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{AlClNO}_2$  (235.69 g/mol): C 45.86, H 8.13, N 5.94; gefunden C 47.1, H 9.5, N 5.5. Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich.

#### 7.4.2 Darstellung von 1-*iso*-Propoxy-5-*n*-butyl-(5-aza-3,7-dimethyl-2,8-dioxa-1-aluma-bicyclo[3.3.0]<sup>1,5</sup>octan, *n*-BuN(CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>Al-*i*-OPr (7.2)

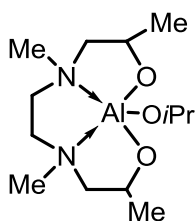


Tri-*iso*-propoxyaluminium (0.38 g, 1.87 mmol) wird in Toluol (25 ml) gelöst und *N-n*-Butyl-bis(2-hydroxypropyl)amin (0.36 g, 1.87 mmol) wird dazugegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation und Umkristallisation in Toluol wird das Produkt als farbloser Feststoff (0.39 g, 76% d.Th.)

erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.14 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 0.42 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.86 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-O-}i\text{-Pr}$ ), 1.03 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{HCH}_3$ ), 1.37 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.23 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.02 (s, 1 H,  $\text{CH-O-}i\text{-Pr}$ ), 3.63 (komplexes Muster, 2 H,  $\text{HCH}_3$ ). **ESI-MS**: (positiver Modus, MeOH):  $m/z$  248.2 [ $\text{M}+\text{MeOH}+2\text{H-O-}i\text{-Pr}$ ]<sup>+</sup>, 306.2 [ $\text{M}+\text{MeOH}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>.

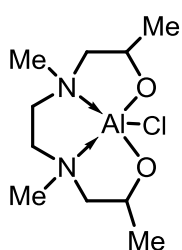
#### 7.4.3 Darstellung von *iso*-Propoxy-*N,N'*-5,8-dimethyl-3,10-tetramethyl(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-aluma(III)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1,5;1,8</sup>undecan, ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CHMeO}$ )<sub>2</sub>Al-*O-i-Pr* (7.3)



Zu einer Suspension von Tri-*iso*-propoxyaluminium (2.40 g, 11.75 mmol) in Toluol (25 ml) wird *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxypropyl)]-ethylendiamin (2.44 g, 11.75 mmol) gegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation und Umkristallisation in Toluol wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (2.00 g, 6.93 mmol, 59% d.Th.) Eine Elementaranalyse und ein Schmelzpunkt wurden nicht aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.13 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.12 (komplexes Muster, 12 H, CCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.61 (br. s., 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.90 (br. s., 2 H CH). **ESI-MS**: (positiver Modus, MeOH): *m/z* 205.2 [L+H]<sup>+</sup>, 263.2 [M-O*i*-Pr+2H+MeOH]<sup>+</sup>, 321.2 [M+MeOH+H]<sup>+</sup>.

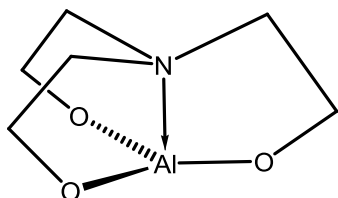
#### 7.4.4 Darstellung von 1-Chlorido-*N,N'*-5,8-dimethyl-3,10-tetramethyl(5,8-diaza-2,11-dioxa-1-aluma(III)tricyclo[3.2.3.0.0]<sup>1.5;1.8</sup>undecan, (CH<sub>2</sub>N(Me)CH<sub>2</sub>CHMeO)<sub>2</sub>AlCl (7.4)



Aluminiumtrichlorid (1.46 g, 10.94 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst und das Natriumsalz des Liganden, dargestellt aus Natrium (0.50 g, 21.90 mmol) und *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-propyl)]-ethylendiamin (2.24 g, 10.94 mmol) in Methanol (30 ml), wird dazugegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation und des Natriumchlorids durch Filtration und Umkristallisation aus Toluol, wird das Produkt (3.00 g, 10.33 mmol, 94% d. Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.14 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.12 (komplexes Muster, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 2 H, NCH<sub>3</sub>), 2.10 (komplexes Muster, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.26 (m, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, CH). **ESI-MS** (positiver Modus, MeOH): *m/z* 263.2 [M-H]<sup>+</sup>.

#### 7.4.5 Darstellung von Triethanolalumatran, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Al (7.5)

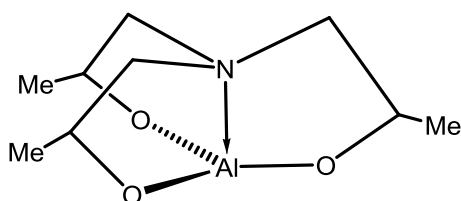


Die Synthese wurde anders als in der Literatur beschrieben durchgeführt.

Zu einer 1.3 molaren Lösung von Triethylaluminium (2.00 g, 17.52 mmol) in Hexan, gelöst in Toluol (50 ml), wird Triethanolamin (2.61 g, 17.52 mmol) gelöst in Toluol (10 ml) getropft. Unter Raumentwicklung fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Produkt wird quantitativ (3.00 g, 17.33 mmol, 99% d.Th.) als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.51 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$  Hz, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.71 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5$  Hz, 6 H,  $\text{OCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus):  $m/z$  150.1  $[\text{M}-\text{Al}-2\text{H}]^+$ , 172.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . **Elementaranalyse**: berechnet (%) für  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AlNO}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$  C 44.4, H 7.6, N 7.6; gefunden C 44.6, H 8.1, N 8.1.

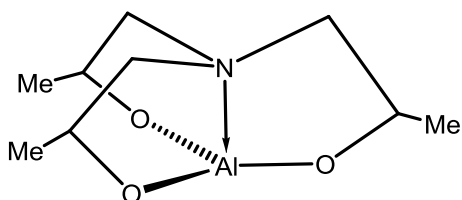
#### 7.4.6 Darstellung des Alumatrans $\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeOH})_3\text{Al}$ (7.6)



Zu einer 1.3 molaren Lösung von Triethylaluminium (2.00 g, 17.52 mmol) in Hexan, gelöst in Toluol (50 ml), wird Tris(2-hydroxypropyl)amin (3.35 g, 17.52 mmol) suspendiert in Toluol (10 ml) getropft. Nach Einengen der Lösung wird das Produkt quantitativ (3.70 g, 17.19 mmol, 98% d.Th.) als farblose kristalline Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 187 °C erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.42 (komplexes Muster, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.16 (komplexes Muster, 4 H,  $\text{CCH}_3\text{H}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 59.6 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 67.3 (s,  $\text{NCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  431.2  $[\text{M}_2+\text{H}]^+$ . **Elementaranalyse**: berechnet (%) für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{AlNO}_3$  (215.23 g/mol) C: 50.2, H 8.4, 6.5; gefunden C 50.0, H 8.3, N 6.1.

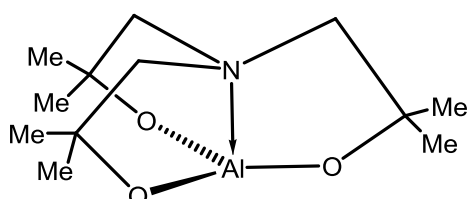
#### 7.4.7 Darstellung des Alumatrans $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMeH})_3\text{Al}$ (7.6) aus Aluminiumspänen



Zu mit Säure angeätzten Aluminiumspänen (5.6 g, 49.05 mmol) wird Tris(2-hydroxypropyl)amin (8.7 g, 44.59 mmol) gegeben und die Mischung 20 h erhitzt. Die Aluminiumspäne werden abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel sowie darin gelöstes, nicht reagiertes Tris(2-hydroxypropyl)amin werden abdestilliert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten (0.18 g, 2% d.Th.)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm) = 1.16 (d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz,  $\text{CCH}_3$ , 5 H) 1.21 (dd,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6$  Hz, 2 Hz, 4 H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.48 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (komplexes Muster, 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  431.2  $[\text{M}_2+\text{H}]^+$ .

#### 7.4.8 Darstellung des Alumatrans $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{Al}$ (7.7)

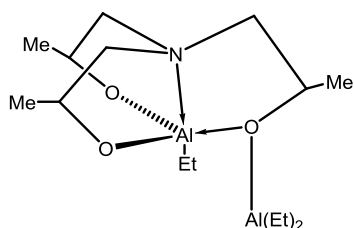


Zu einer 1.3 molaren Lösung von Triethylaluminium (2.08 g, 18.22 mmol) in Hexan, gelöst in Toluol (50 ml), wird Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (3.35 g, 17.52 mmol)

suspendiert in Toluol (10 ml) getropft. Nach dem Einengen der Lösung wird das Produkt (4.21 g, 16.36, 90% d.Th) als farblose kristalline Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 200 °C erhalten.

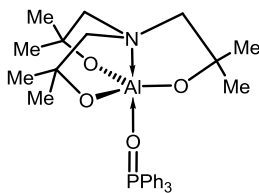
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.34 (s, 6 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (s, 6 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.55 (s, 6 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.36 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.47 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 29.9 ( $\text{CCH}_3$ ), 69.1 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 71.9 (s,  $\text{NCH}_2$ ). **ESI-MS**: (positiver Modus, MeOH): 258.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 515.3  $[\text{M}_2+\text{H}]^+$ . **Elementaranalyse**: berechnet (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{AlNO}_3$  (257.31 g/mol) C 56.01 H 9.40 N 5.44; gefunden C 53.8 H 9.2 H 5.5. Der Kohlenstoffwert weicht etwas nach unten ab.

#### 7.4.9 Darstellung des Adduktes $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CHMeO})_3\text{AlEt}]\text{AlEt}_2$ (7.8)



Zu dem Alumatran 7.6 (0.18 g, 0.83 mmol) in Toluol wird Triethylaluminium (0.10 g, 0.83 mmol) in Hexan getropft. Die klare Lösung wird im Kühlschrank gelagert und es werden farblose Kristalle (0.18, 0.54 mmol, 65%) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.93 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.22 (komplexes Muster, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.54 (q,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8$  Hz, 6 H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.42 (komplexes Muster, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ). **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 230.2  $[\text{M}-\text{Al}(\text{Et})_2]^+$ .

7.4.10 Darstellung des Adduktes  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{O})_3\text{AlOPPh}_3$  (7.9)

Alumatran (0.53 g, 2.07 mmol) und Triphenylphosphinoxid (0.58 g, 2.07 mmol) werden in Toluol zusammengegeben und kurz erwärmt. In der Kälte fällt ein farbloser Feststoff aus (0.86 g, 1.60 mmol, 77% d.Th.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.34 (s, 6 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (s, 6 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.55 (s, 6 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.36 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.47 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.08 (komplexes Muster, 10 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.75 (ddd,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 12 \text{ Hz}, 8 \text{ Hz}, 2 \text{ Hz}$ , 5 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (200.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 29.9 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 33.0 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 72.0 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 73.0 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 132.0 (s,  $\text{C}_i$ ), 132.8 (s,  $\text{C}_m$ ), 134.1 (s,  $\text{C}_o$ ), 135.2 (s,  $\text{C}_p$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.6. **ESI-MS** (positiver Modus,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  536.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 515.3  $[(\text{M}-\text{Ph}_3\text{PO})_2+\text{H}]^+$ .

## 7.5. Kristallographie

Die Messung der Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **7.1** und **7.4** wurde auf einem Gerät vom Typ XcaliburS CCD Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) bei 110(1) K durchgeführt. Zur Lösung der Strukturen wurde die direkte Methode SHELXS97<sup>[20]</sup> und anschließende sukzessive Differenzfouriersynthese verwendet. Zur Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate SHELXL97 verwendet. Atomstreu Faktoren für neutrale Atome und Real- und Imaginärteile der Dispersion wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen. Abbildungen wurden mit den Programmen SHELXP und Diamond 3.0<sup>[21]</sup> erstellt. In Verbindung **7.7** ist C11 mit einem Besetzungsfaktor von 0.67 fehlgeordnet.

## 7. Darstellung von Dialkanolamin- und Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums

**Tabelle 3:** Kristalldaten zu den Verbindungen **7.6** und **7.7**.

<b>Strukturbezeichnung</b>	<b>7.7</b>	<b>7.8</b>
<b>Summenformel</b>	$C_{24}H_{48}Al_2N_2O_6$	$C_{24}H_{48}Al_2N_2O_6$
<b>Molgewicht/ g/mol</b>	514.60	658.77
<b>Kristallsystem</b>	<i>Monoklin</i>	<i>Monoklin</i>
<b>Kristallgröße/ mm</b>	0.47 x 0.06 x 0.05	0.17 x 0.10 x 0.08
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$	$P2_1$
<b>a/Å</b>	9.4489(7)	10.7877(9)
<b>b/Å</b>	10.5407(6)	14.1679(14)
<b>c/Å</b>	14.0628(11)	12.1125(13)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	90	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	91.326(7)	99.340(9)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	90°	90
<b>V/ Å<sup>3</sup></b>	1400.25(17)	1826.7(3)
<b>Z</b>	2	2
<b><math>\rho_{\text{calc}} / \text{Mg/m}^3</math></b>	1.221	1.198
<b><math>\mu / \text{mm}^{-1}</math></b>	0.143	0.168
<b>F(000)</b>	560	720
<b><math>\theta</math>-Winkel/°</b>	2.41–25.50	2.23–25.50
<b>h, k, l Werte</b>	–11 ≤ h ≤ 11, –12 ≤ k ≤ 12, –17 ≤ l ≤ 17	–13 ≤ h ≤ 12, –17 ≤ k ≤ 17, –11 ≤ l ≤ 14
<b>Gemessene Reflexe</b>	13275	9603
<b>Vollständigkeit zu <math>\theta_{\text{max}}</math>/ %</b>	100.0	100.0
<b>Unabhängige Reflexe</b>	2605	3395
<b>R(int)</b>	0.0570	0.0530
<b>Fixierungen</b>	0	0
<b>Verfeinerungsparameter</b>	160	195
<b>GOOF (F<sup>2</sup>)</b>	1.121	1.033
<b>R<sub>1</sub>-(F) [I &gt; 2σ (I)]</b>	0.0406	0.0513
<b>wR<sub>2</sub> (F<sup>2</sup>)</b>	0.0901	0.1244
<b>Max/min Peak e<sup>-</sup>/ Å<sup>3</sup></b>	0.247 und –0.285	0.382 und –0.327

## 7.6 Literatur

- [1] K. Iyakutti, Y. Kawazoe, M. Rajarajeswari and V. J. Surya, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 370–375.
- [2] H. Schumann, S. Wernik, B. C. Wassermann, F. Girgsdies, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *621*, 317–326.
- [3] F. Hein, P. W. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1952**, *269*, 67–75.
- [4] Y. Kim, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4804–4806.
- [5] W. Su, Y. Kim, A. Ellern, I. A. Guzei, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13727–13735.
- [6] M. A. Paz-Sandoval, C. Fernandez-Vincent, G. Uribe, A. Conteras, *Polyhedr.*, **1988**, *7*, 679–684.
- [7] S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amoros, *Sol. Stat. Sci.*, **2000**, *2*, 405–420.
- [8] M. Sathupunya, E. Gulari, A. Jamieson, S. Wongkasemjit, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2004**, *69*, 157–164.
- [9] M. Brenk, R. Ernst, EP0269851 A2, **1986**.
- [10] J. Weil, R. T. Mathers, Y. D. Y. L. Getzler, *Macromol.*, **2012**, *45*, 1118–1121.
- [11] W. Uhl, J. Bohnemann, B. Kappelt, A. Hepp, M. Layh, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 14386–14398.
- [12] S. H. Kim, S. Y. Han, J. H. Kim, Y. Y. Kang, J. Lee, Y. Kim, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2323–2329.
- [13] J. Pinkas, J. C. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2711–2716.
- [14] M. G. Bartlett, S. A. Burns, D. A. Bruce and K. L. Busch, *J. Mass Spect.*, **1995**, *30*, 741–746.
- [15] K. Ouzounis, H. Riffel, H. Hess, U. Kohler Und J. Weidlein, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1983**, *604*, 67–76.
- [16] F. Richter, K. Jurkschat, L. Iokova-Berends, T. Zöller, EP2772496 A1, **2014**.
- [17] M. D. Healy, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 399–400.
- [18] F. Richter, K. Jurkschat, V. Gock, Patent im Prozess.
- [19] W. L. F. Amarego; C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* **2003**, Elsevier, Amsterdam.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

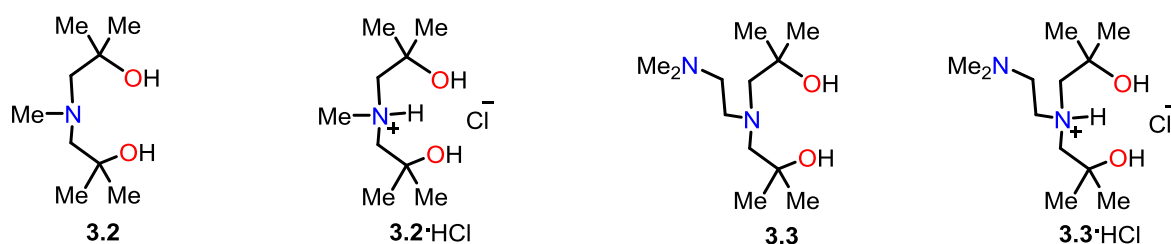
[21] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Deutschland.



## 8. Zusammenfassung

### 8.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Alkanolaminen

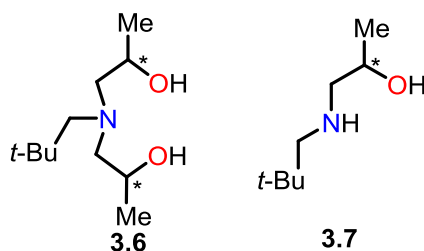
In dieser Arbeit wurde eine neue Darstellungsmethode von Dialkanolaminverbindungen am Beispiel von *N-n*-Butyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin untersucht. Hierbei wurde die Umsetzung von Propylenoxid und *n*-Butylamin unter dem Einfluss von Ultraschall studiert. Es hat sich ergeben, dass die bisherige Methode unter Verwendung eines J-Young-Gefäßes<sup>®</sup> und Druck weiterhin die besten Ausbeuten ergibt. Aufgrund der deutlich kürzeren Reaktionszeit kann die Ultraschallmethode in Zukunft dennoch eine wertvolle Alternative zur Darstellung von Ethanolaminliganden darstellen. Insbesondere die Bildung von sekundären Aminoalkoholen verläuft sehr schnell. Diese können im Anschluss weiter funktionalisiert werden. Es wurde ebenfalls versucht, Bis(2-mercaptoethyl)amine durch diese neue Synthesemethode darzustellen. Diese Versuche waren nicht erfolgreich. Es wurde die Bildung von quartären Ammoniumsalzen beobachtet. Das Produkt wurde nur im ESI-Massenspektrum nachgewiesen. Bekannte Dialkanolaminverbindungen wie *N*-Methyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.2**) oder *N*-Dimethylaminoethyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.3**) wurden erstmals als messbare Einkristalle erhalten und die Molekülstrukturen wurden denen ihrer Hydrochloridaddukte gegenübergestellt (Schema 1).



**Schema 1:** Vergleich von Dialkanolaminen mit ihren Hydrochloriden.

Vom bereits bekannten Triethanolamin-Natriumchlorid-Addukt (**3.14**) wurden aus THF Kristalle erhalten, die eine neuartige Kettenstruktur zeigen. Weitere Kettenstrukturen wurden auch bei *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-2-methylpropyl)]-ethyldiamin·NaOMe·2 MeOH (**3.19**), sowie *N,N'*-Di[(methyl)(2-hydroxy-ethyl)]-ethyldiamin-hydrochlorid-tetrachloridogallat·Dichlormethan (**3.20**) erhalten. Sie

weisen ebenfalls eine Kettenstruktur auf. Die neuen Liganden *N*-Diphenylphosphanoxyethyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.5**), *N*-neo-Pentyl-bis(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.6**), *N*-neo-Pentyl-(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin (**3.7**), 2-Hydroxy-2,2-phenylethylamin (**3.10**) und *N,N*-Tetra(2-hydroxy-2-methylpropyl)-ethylendiamin (**3.21**) wurden dargestellt und einkristallin erhalten.



**Schema 2:** Verbindung **3.6** und Verbindung **3.7**.

Tris(2-hydroxy-2-methylpropyl)amin-Diethylether (**3.13**) wurde einkristallin in einer interessanten Hohlraumstruktur erhalten. Silylierte Dialkanolamine und Trialkanolamine **3.18-3.20** wurden ebenfalls dargestellt. Diese ermöglichen im Folgenden neue Wege zur Darstellung von Metallverbindungen.

### 8.2 Darstellung von Alkanolaminderivaten des Antimons

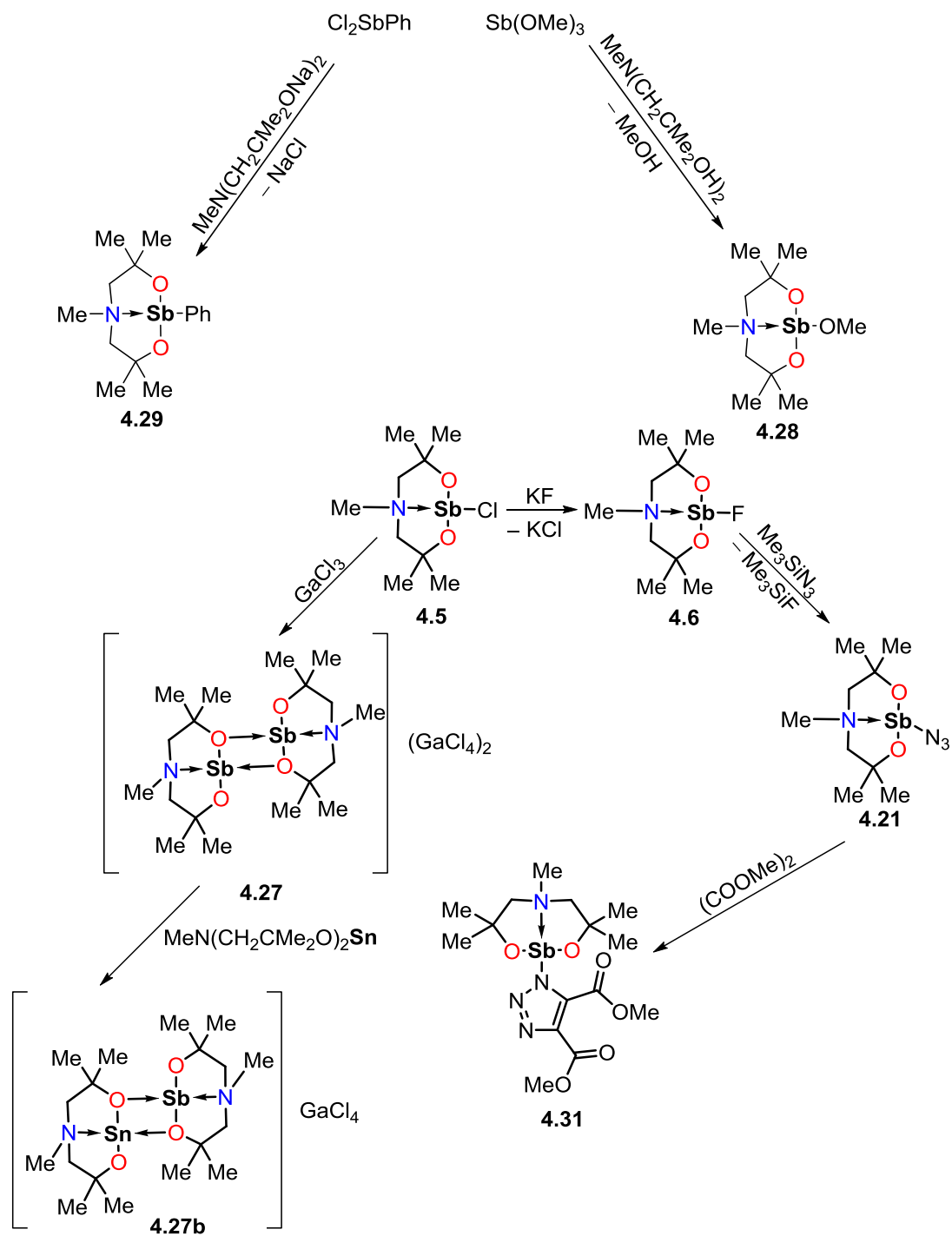
Innerhalb dieser Arbeit wurden die neuen Stibabicyclooctane **4.7-4.11** dargestellt und hinsichtlich ihrer Struktur verglichen. Durch Verwendung der unterschiedlichen Liganden und mit verschiedenen Substituenten wird die Struktur beeinflusst. Kleine Substituenten führen eher zur Dimerisierung. Packungseffekte spielen hierbei auch eine Rolle. Die Stibabicycloundecane **4.12-4.14** wurden ebenso dargestellt und Unterschiede im Aggregationsgrad in Abhängigkeit von Substituenten beobachtet. Auch hier wird eine Dimerisierung bei fluoridsubstituierten Verbindungen beobachtet. Die Pseudostibatrane **4.15-4.20** besitzen Liganden mit exozyklischen Donoren. Ihre Struktur wurde mit analogen Zinnverbindungen verglichen.

Durch Einführung von Azidgruppen wurden die neuen Verbindungen **4.21-4.26** erhalten, mit denen Folgereaktionen wie z.B. Click-Reaktionen möglich sind.

Die Eingangsfrage über strukturelle Ähnlichkeiten und Unterschiede in der Antimon- und Zinnchemie bei isoelektronischen System wurde über die Darstellung des 3,3,5,7,7-Pentamethyl-(5-aza-2,8-dioxa-1-stibenium)-bicyclo-[3.3.0]octan tetrachloridogallats (**4.27**) geklärt. Ein bimetallischer Komplex **4.27b** wurde über multinukleare NMR-Spektroskopie sowie Massenspektroskopie nachgewiesen. Umsetzungen von Stibabicyclooctanen mit  $\text{Ph}_2\text{PR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Li}, \text{SiMe}_3$ ) zeigten, dass keine vollständige Reaktion unter Sb–P-Bindungsknüpfung stattfindet, sondern Reduktion zu elementarem Antimon stattfinden. Organisch substituierte Antimonverbindungen **4.28–4.30** wurden auf ähnlichem Wege dargestellt. Ausgehend von acetylen-substituierten Verbindungen und Azidverbindungen wurden Folgeprodukte wie das Tetrazol **4.31** erhalten. Eine Auswahl der dargestellten Verbindungen ist in Schema 3 gezeigt.

In zukünftigen Arbeiten ist die I-Click Reaktion näher zu untersuchen und mit milden Katalysatoren zu aktivieren. Die Darstellung gemischter Dimere mit unterschiedlichen Metallkernen sollte weiter untersucht werden. In diesem Zusammenhang spielt auch die Darstellung weiterer kationischer Spezies eine große Rolle. Die Abhängigkeit der Struktur von den verwendeten Liganden sollte durch weitere, sterisch stärker gehinderte Liganden wie den phenylsubstituierten Liganden (Kapitel 3) untersucht werden. Nach wie vor sind die Untersuchungen am Antimon hilfreich, um Reaktivitäten auf ähnliche Systeme übertragen zu können.

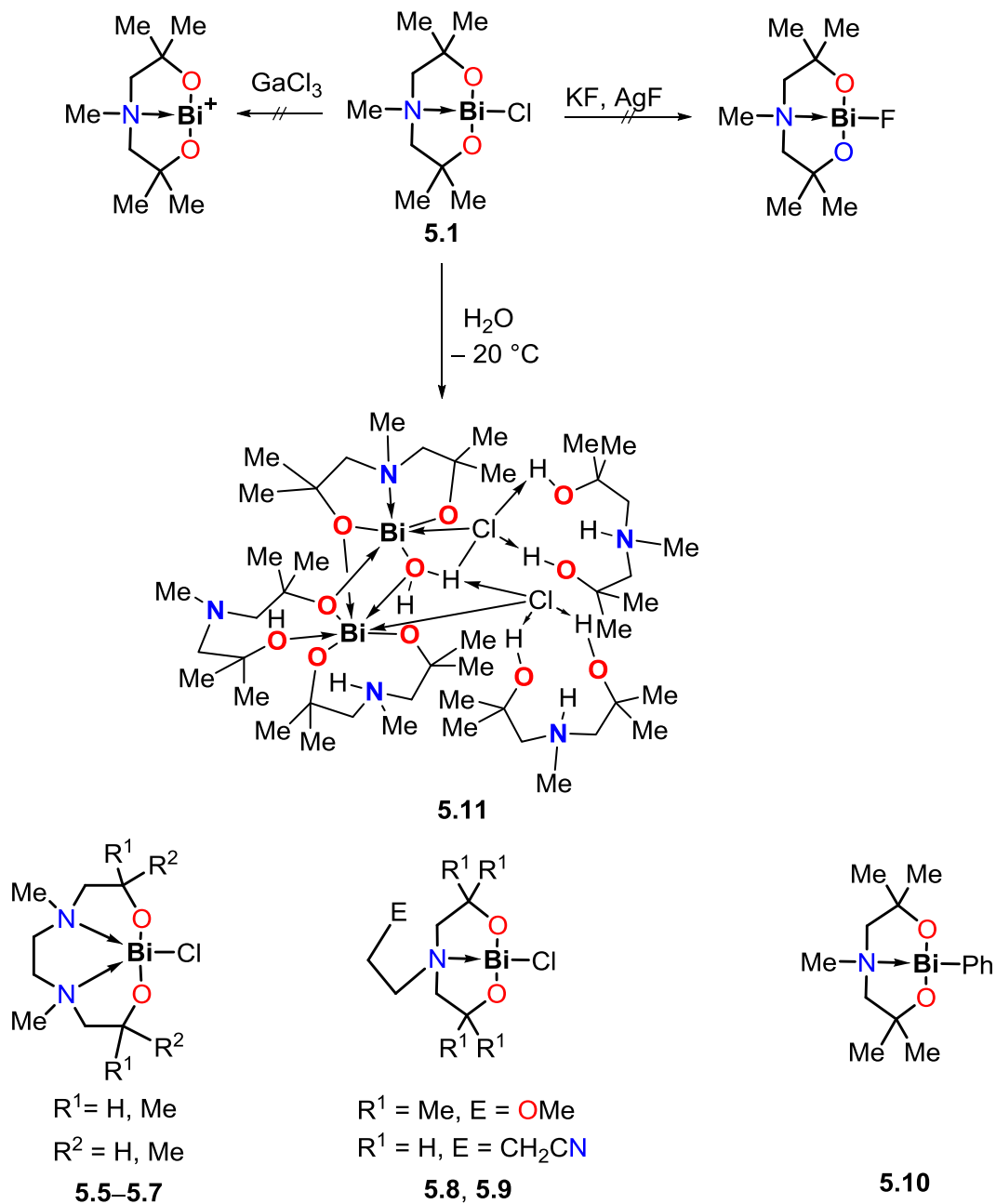
## 8. Zusammenfassung



**Schema 3:** Auswahl aus den dargestellten Verbindungen in Kapitel 4.

## 8.3 Darstellung von Dialkanolaminderivaten des Bismuts

Neue Bismutabicyclooctane **5.1-5.4** wurden dargestellt und die erhaltene Molekülstruktur von Verbindung **5.1** mit analogen Antimon- und Zinnverbindungen verglichen. Ausgehend hiervon wurde ohne Erfolg die Darstellung der fluoridsubstituierten Verbindungen und eines Kation versucht. Durch partielle Hydrolyse wurde der strukturell interessante Bismutcluster **5.11** erhalten (Schema 4).



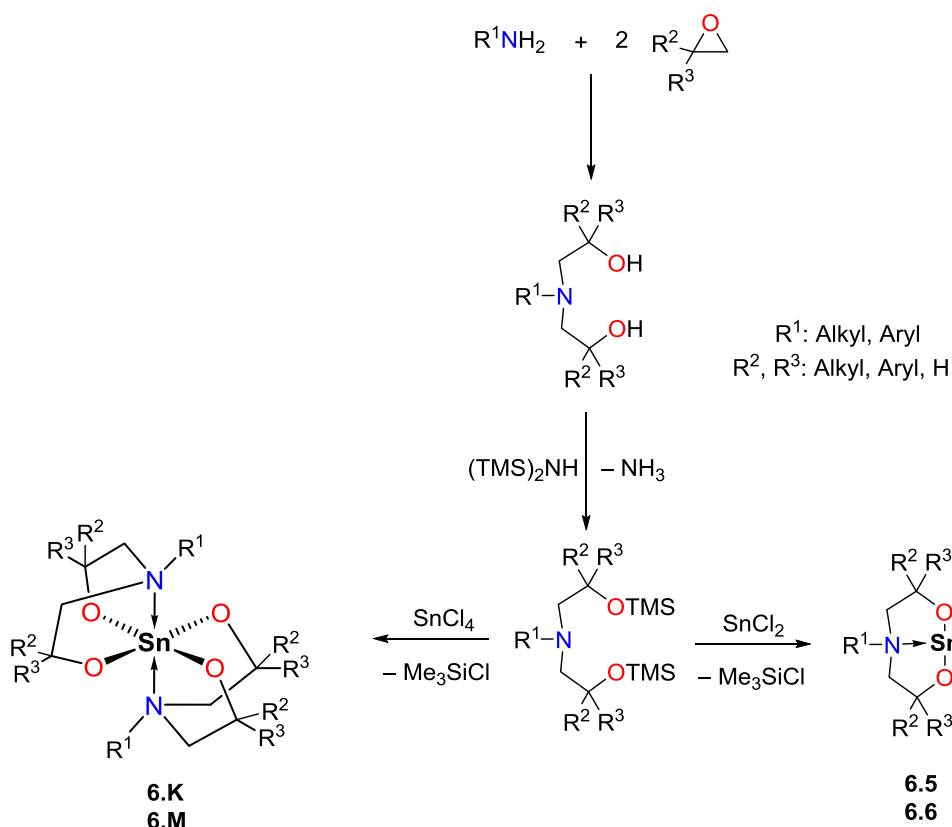
Schema 4: Syntheschema für Kapitel 5.

Die strukturell ähnlichen Bismutabicycloundecanverbindungen **5.5-5.7** wurden ebenfalls dargestellt. Die Fluorverbindung und das Kation konnten auch mit dem besser stabilisierenden Ring nicht erhalten werden. Die Pseudobismutatrane und Bismutatrane wurden durch analoge Reaktionen wie die Pseudostibatrane dargestellt. Die hohe Elektronendichte der Bismutatome erschwert die kristallographische Lösung der Struktur. Einige Verbindungen wurden auf ihre Eignung als Katalysator untersucht. Auch Organobismutverbindungen wurden dargestellt, die eine etwas geringere Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen.

### **8.4 Darstellung von Alkanol- und Dialkanolaminverbindungen von Zinn(II)- und Zinn(IV)**

In dieser Arbeit wurde mit dem *N*-Butyronitril-bis(2-hydroxy-ethyl)amin das neue Stannabicyclooctan **6.1** und der Spirozyklus **6.2**, sowie auch die neuen offenkettigen Zinnalkoxide **6.3** und **6.4** dargestellt.

Mit der „Silylmethode“ wurden auf einfache Weise Stannabicyclooctane, die spirozyklischen und andere Zinn(IV)verbindungen dargestellt, die wiederum als Vorstufe oder direkt als katalytisch aktive Zinnverbindungen verwendet werden können. Die Reaktion mit Zinnchloriden ist der Reaktion mit Zinnfluoriden überlegen, da Letztere teurer sind bei ähnlicher Effizienz der Reaktion. Bezieht man die Darstellung der silylierten Liganden, ausgehend von Hexamethyldisilazan, Alkylaminen und leicht zugänglichen Epoxiden ein (Kapitel 3), ergibt sich ein sehr ökonomischer und einfacher Reaktionsweg zu diesen Verbindungen. Tetra(*tert*-butoxy)zinn,  $\text{Sn}(\text{O}t\text{-Bu})_4$ , wurde ebenfalls über die „Silylmethode“ ausgehend von  $\text{SnF}_4$  und  $t\text{-BuOSiMe}_3$  dargestellt.

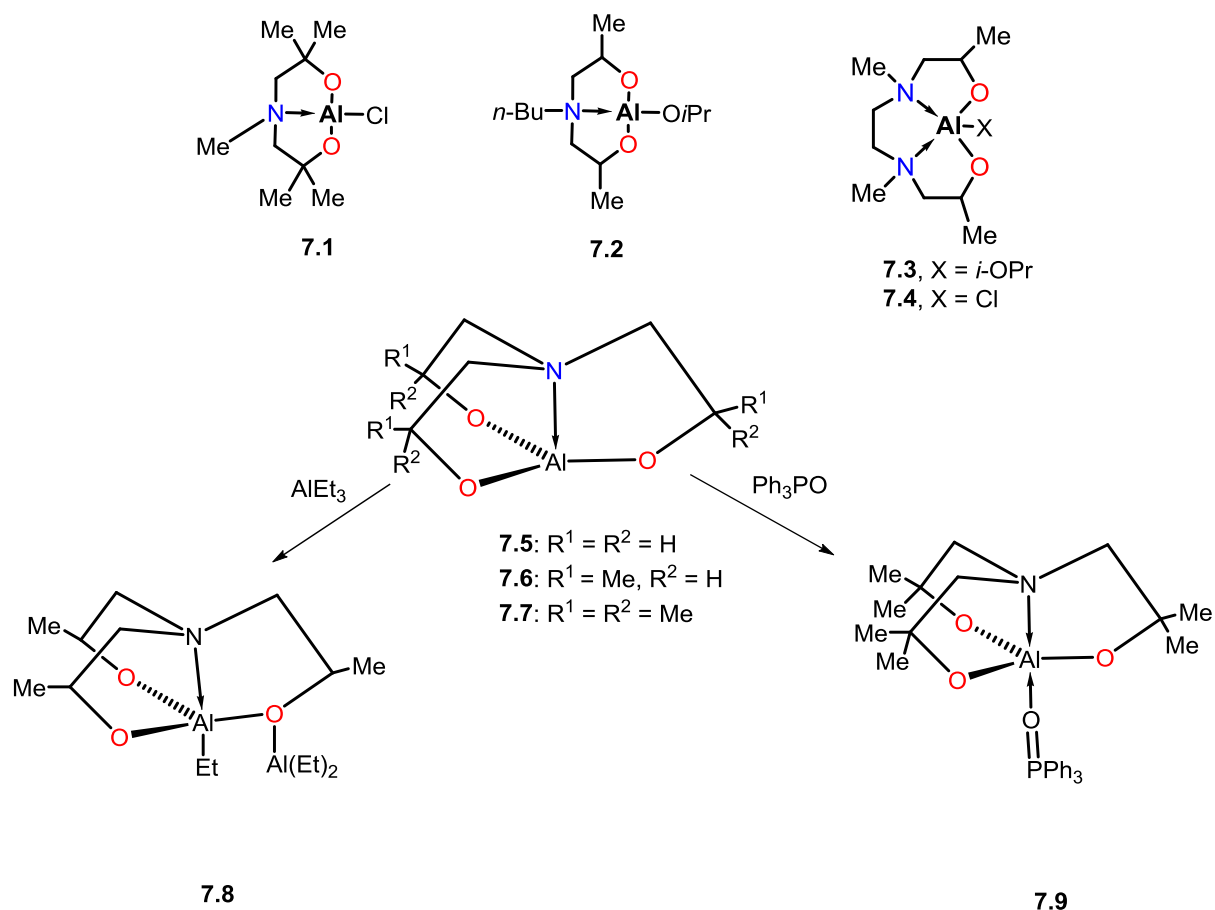


Schema 5: Darstellung und Umsetzung von Silylierten Liganden mit  $SnCl_2$  bzw.  $SnCl_4$ .

## 8.5 Darstellung der Dialkanolamin- und Trialkanolaminverbindungen des Aluminiums

Innerhalb dieser Arbeit wurden die Dialkanolaminderivat **7.1** und **7.2** sowie die Dialkanoldiaminverbindungen **7.3** und **7.4** des Aluminiums dargestellt. Das bereits bekannte Alumatron **7.5** und zwei neue Alumatrane **7.6** und **7.7** wurden dargestellt und hinsichtlich ihrer Struktur im Festkörper verglichen. Die Untersuchung der Stabilität und Reaktivität der dargestellten Alumatrane zeigte, dass diese Verbindungen von starken Basen wie Alkylaluminiumverbindungen nicht deprotoniert werden, sondern unter Adduktbildung wie bspw. zu Verbindung **7.8** reagieren. Neben diesen wurde die Koordinationsverbindung **7.9** des Alumatrans **7.7** dargestellt.

## 8. Zusammenfassung

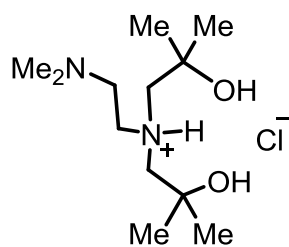


**Schema 6:** Übersicht der Dargestellten Verbindungsklassen und der Folgereaktionen.

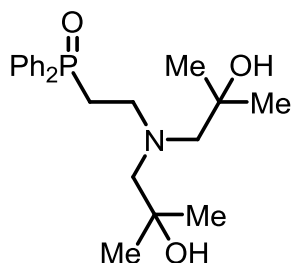
## 9. Anhang

## 9.1 Verbindungsverzeichnis der erstmals dargestellten Verbindungen

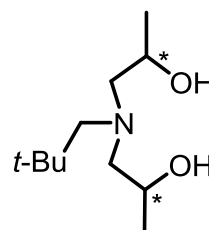
## Kapitel 3



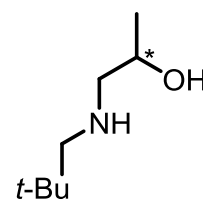
3.2



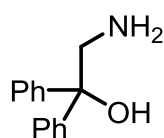
3.5



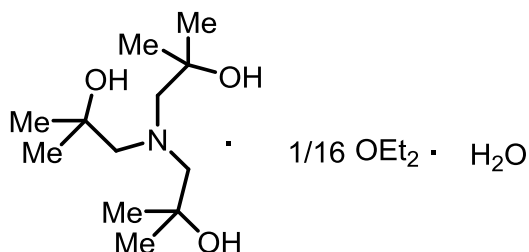
3.6



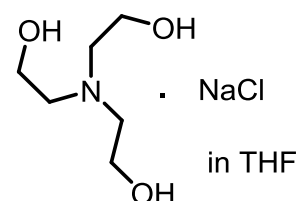
3.7



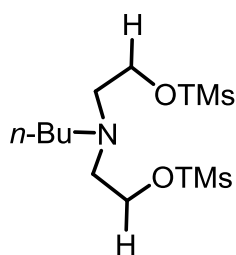
3.10



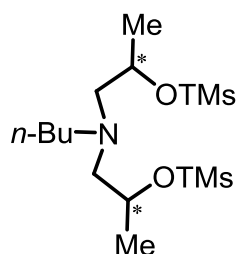
3.13



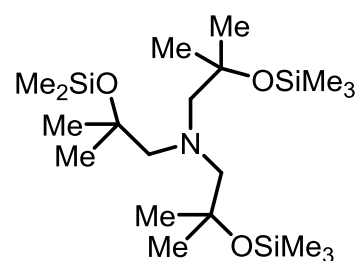
3.14



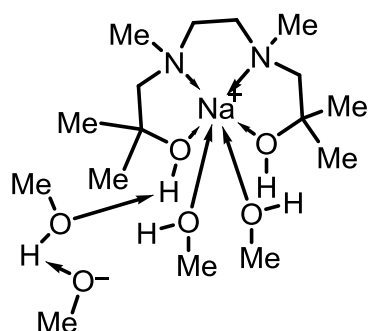
3.16



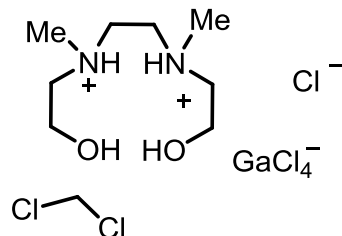
3.17



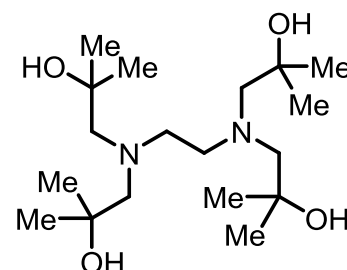
3.18



3.19

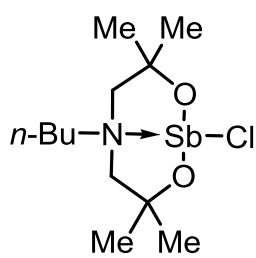


3.20

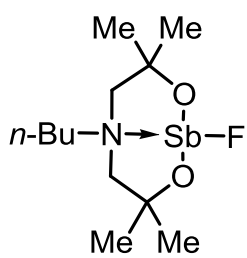


3.21

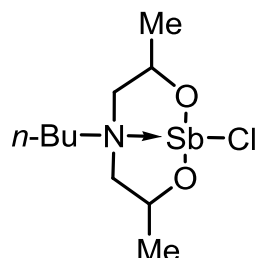
## Kapitel 4



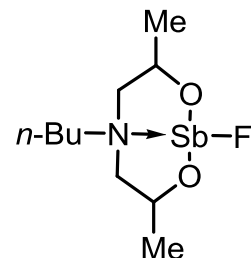
4.7



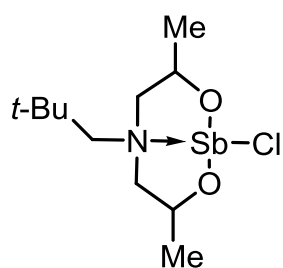
4.8



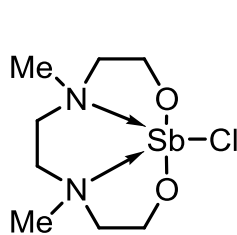
4.9



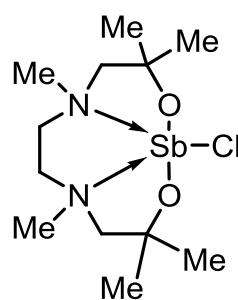
4.10



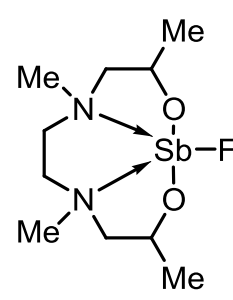
4.11



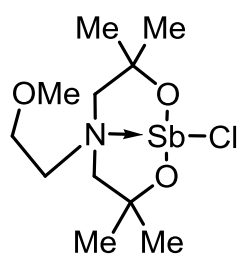
4.12



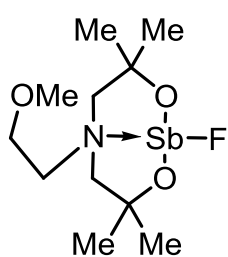
4.13



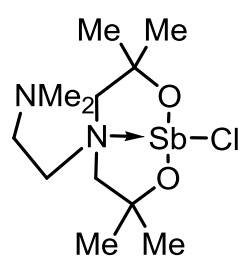
4.14



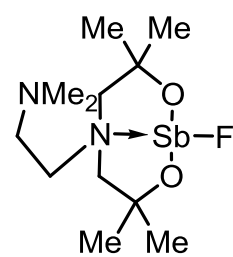
4.15



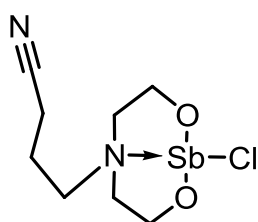
4.16



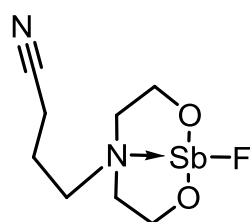
4.17



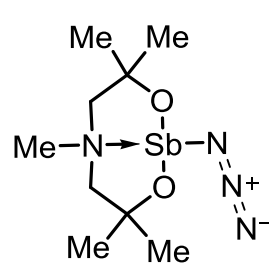
4.18



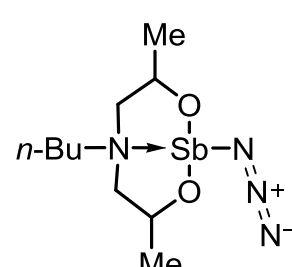
4.19



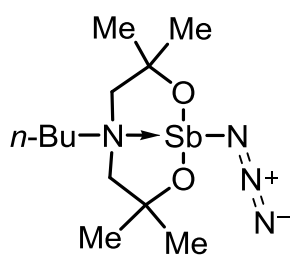
4.20



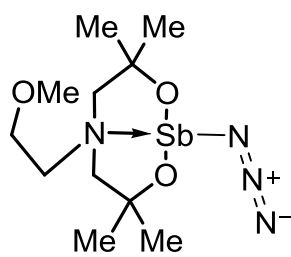
4.21



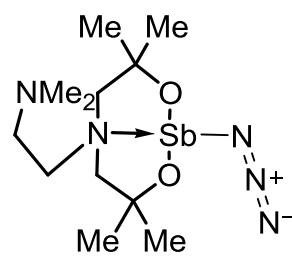
4.22



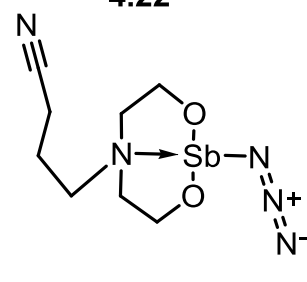
4.23



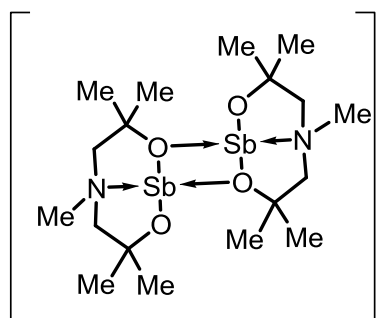
4.24



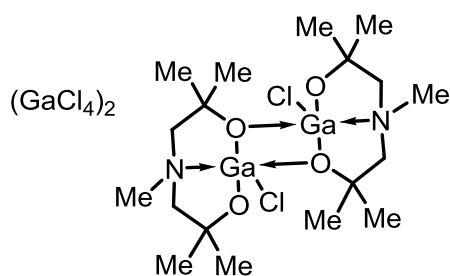
4.25



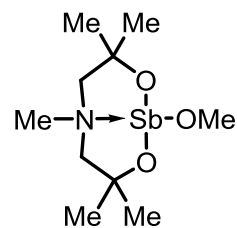
4.26



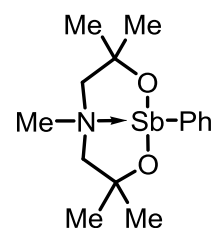
4.27



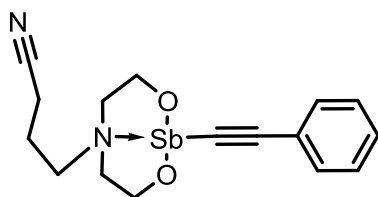
4.27c



4.28

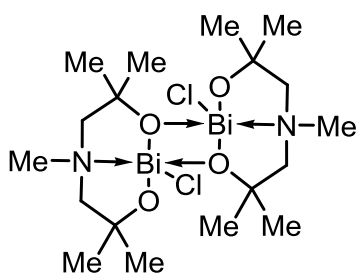


4.29

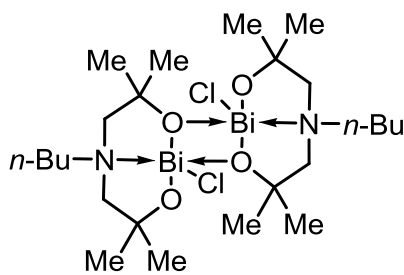


4.30

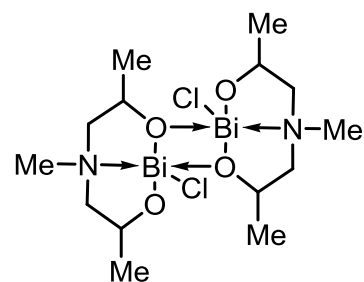
## Kapitel 5



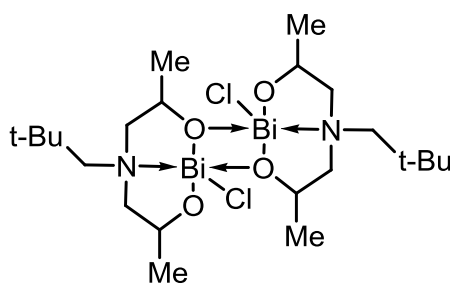
5.1



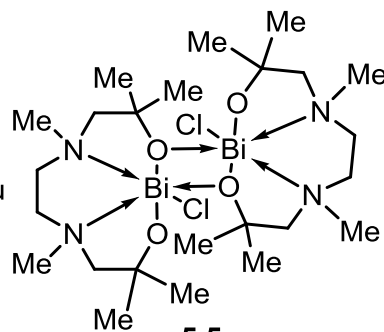
5.2



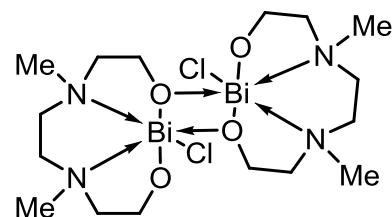
5.3



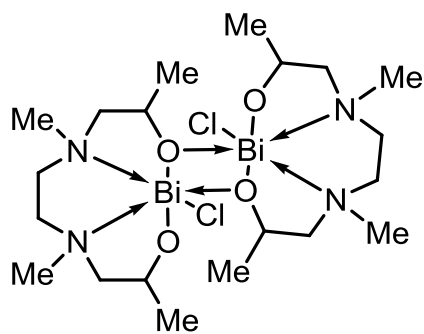
5.4



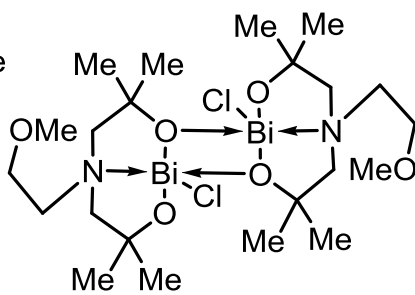
5.5



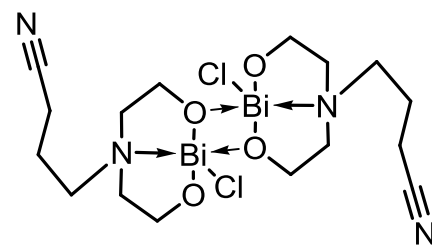
5.6



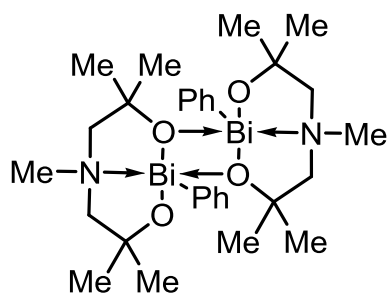
5.7



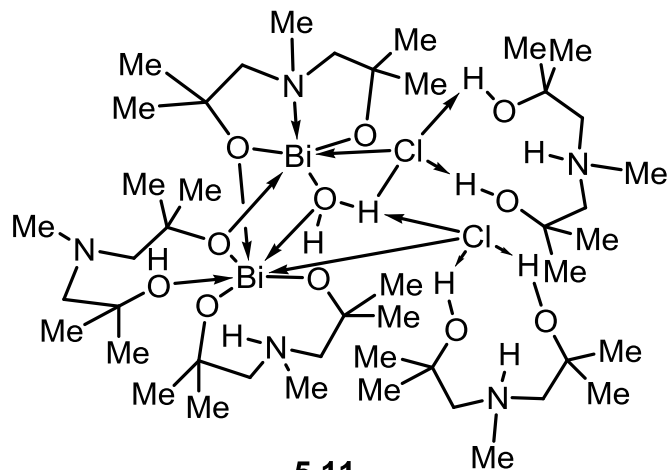
5.8



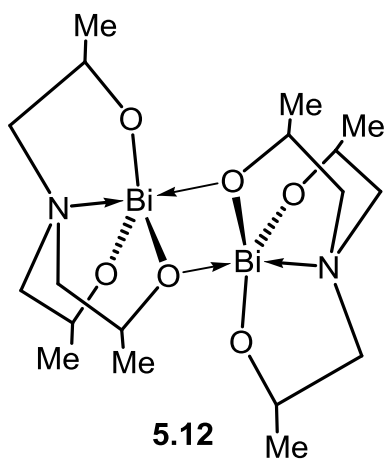
5.9



5.10

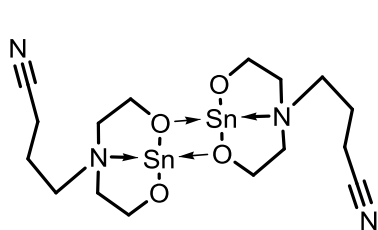


5.11

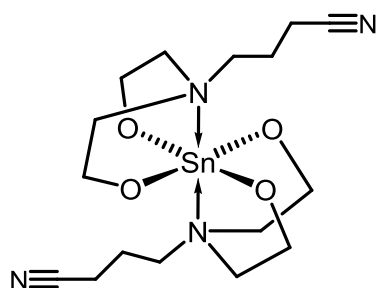


5.12

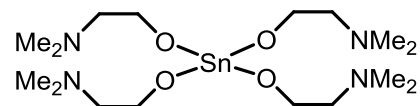
## Kapitel 6



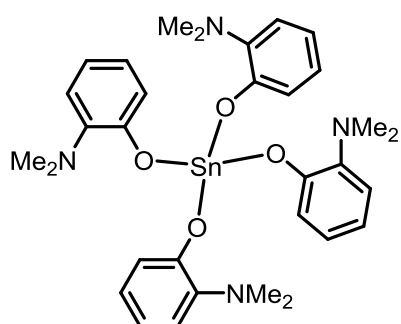
6.1



6.2

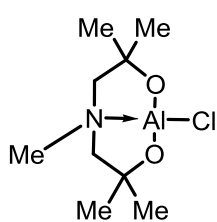


6.3

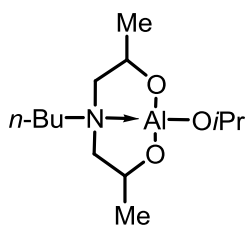


6.4

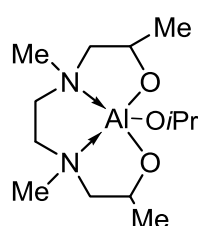
## Kapitel 7



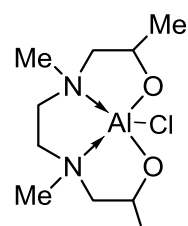
7.1



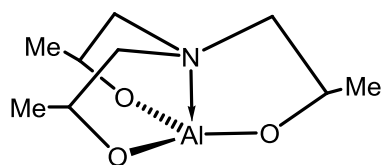
7.2



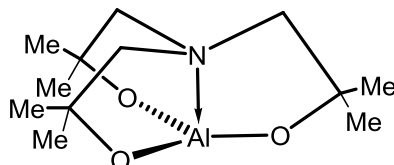
7.3



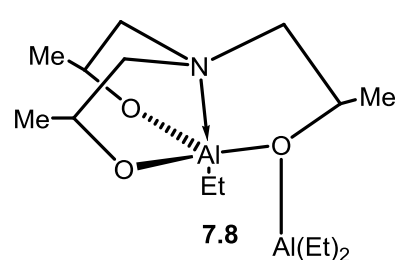
7.4



7.6



7.7



7.8

## 9.2 Lebenslauf

### ■ Persönliche Informationen

Name: Vinusuya Gock, geborene Abeyawarathan  
Geburtsdaten: 12.04.1986 in Schwerte  
Adresse: Diedrichstraße 24, 44379 Dortmund  
E-Mail: vinusuya.gock@tu-dortmund.de

### ■ Berufserfahrung

2010–bis jetzt                      Wissenschaftliche Angestellte TU Dortmund:

- Präparative Darstellung von Metallaminoalkoholaten des Antimons, Bismuts und Zinns
- Forschungsprojekt mit Bayer MaterialScience AG.

2008–2010                          Studentische Hilfskraft TU Dortmund:

- Tutor-Tätigkeit
- Betreuung des Grundpraktikums Allgemeine und Anorganische Chemie

### ■ Schulische Ausbildung/Studium

seit 2010                              Promotionsstudium Chemie, TU Dortmund  
2008–2010                            Master of Science (Chemie), TU Dortmund  
2005–2008                            Bachelor of Science (Chemie) TU Dortmund  
1996–2005                            Abitur, Ruhrtal-Gymnasium, Schwerte

### ■ Sprachkenntnisse

- Deutsch – Muttersprache
- Tamil – Muttersprache
- Englisch – fließend
- Französisch – Grundkenntnisse
- Latein – Großes Latinum

### ■ EDV-Kenntnisse

- Sehr gute Kenntnisse in MS Office, Chemdraw, CorelDRAW, Bildbearbeitungsprogramme (GIMP, Picasa), NMR-Programme (MestRe-C, ACD/Labs).
- Gute Kenntnisse in Kristallographie-Software (Diamond)
- Grundkenntnisse in Röntgenbeugungsanalyse (SHELX)
- Grundkenntnisse in DFT-Rechnung (Gaussian)

### ■ Zusatzqualifikationen

- Grundkenntnisse in Betriebswirtschaftslehre
- Grundkenntnisse in Innovationsmanagement

### ■ Veröffentlichungen

- „Simplicity Meets Beauty. Trapping Molecular Dimethyltin Oxide in the Novel Organotin-oxo Cluster  $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SnMe}_2 \cdot \text{Me}_2\text{SnO}]_3$ ” M. Gock, B. Wiedemann, C. Dietz, C. Bai, M. Lutter, V. Abeyawarathan, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, 32, 4262–4269.
- Bayer MaterialScience AG Eur. Pat. Appl. 14182806

### ■ Teilnahme an Tagungen

Ausgewählte Vorträge und Poster:

- Tag der Chemie 2014 (Von der industriellen Anwendung zurück zum akademischen Interesse: Metallaminoalkoholate) (**Vortragspreis**)
- YoungChem 2013 Poznan, Polen (Antimony-, Bismuth- and Aluminum-containing Bicyclooctanes and Tricycloundecanes)
- Tag der Chemie 2013 (Synthesis of antimony azide compounds and bismuth compounds-Synthesis and Structures) (**Posterpreis**)
- EuChemS Chemistry congress Prag 2012, Tschechien (Novel Diethanolamine Derivatives of Antimony and Bismuth-Synthesis and Structures)

### ■ Ehrenamtliches Engagement

JungChemikerForum Dortmund

- 2012-2013 als 1. Sprecherin, danach aktives Mitglied
- 2010-2012 Schriftführerin und 2. Sprecherin

