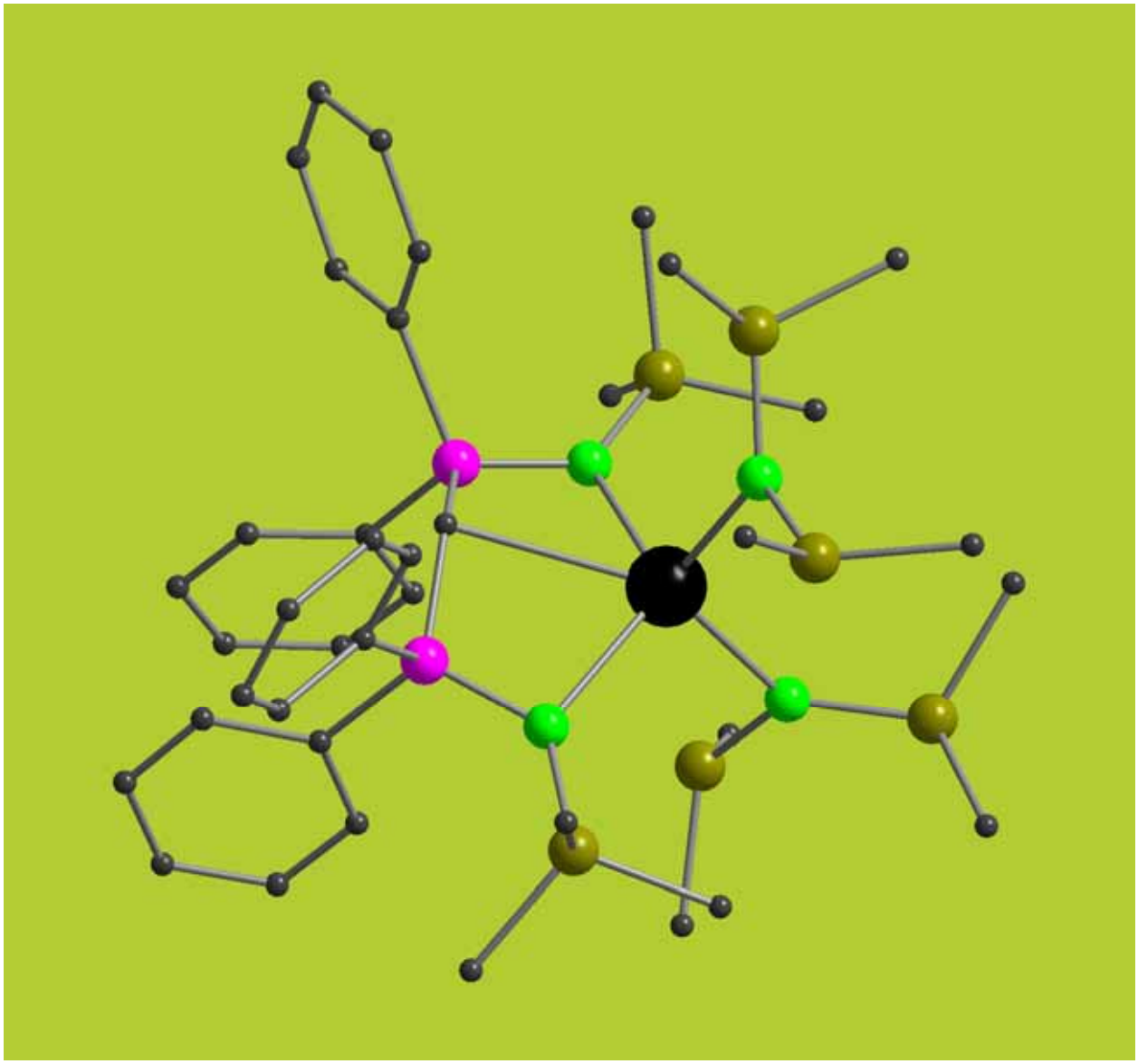
Marcus Rastätter

P-N-Liganden in der Lanthanoid-, Zirkonium- und Aluminiumalkyl-Chemie

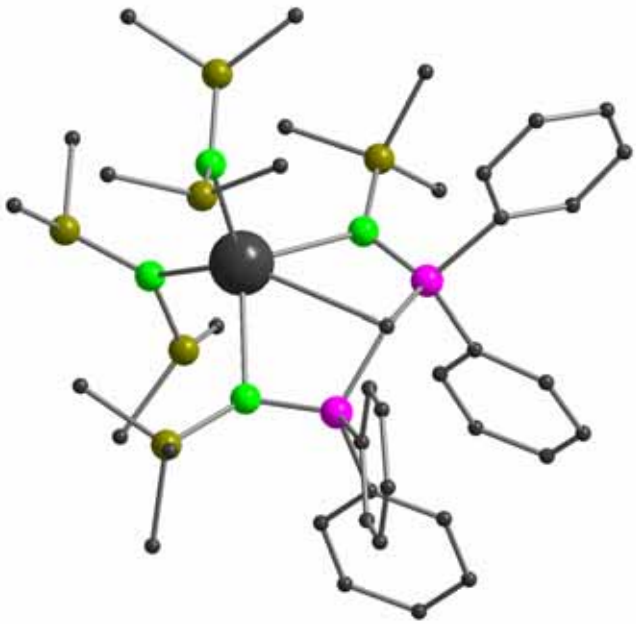
Synthese – Charakterisierung – Katalyse



Cuvillier Verlag Göttingen

P-N-Liganden in der Lanthanoid-, Zirkonium- und Aluminiumalkyl-Chemie

Synthese – Charakterisierung – Katalyse



Zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin
eingereichte

DISSERTATION

von
Dipl.-Chem. Marcus Rastätter
aus Karlsruhe

Oktober 2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007
Zugl.: Berlin, Univ., Diss., 2006

978-3-86727-162-2

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 2003 bis Oktober 2006 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin (FU) unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. W. Roesky angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. P.W. Roesky
2. Gutachter: Prof. Dr. U. Abram

Disputation am: 20.12.2006

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2007
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-162-2

"Lanthanons ……

These elements perplex us in our researches,

baffle us in our speculations, and haunt us in

our very dreams. They stretch like an

unknown sea before us –

mocking, mystifying and murmuring strange

relevations and possibilities."

Sir William Crookes (16. Februar 1887)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Seltenerdmetalle 1

1.2 Organometallchemie der Lanthanoide 8

1.3 Seltenerdamide 11

1.3.1 Einleitung 11

1.3.2 Bis(trimethylsilyl)amid und Bis(dimethylsilyl)amid als Ligandsystem 14

1.3.3 Die Silylamid-Route 17

1.3.4 Bis(phosphinimino)methanid als Ligandsystem 19

2 Aufgabenstellung 21

3 Ergebnisse und Diskussion 23

3.1 Bis(phosphinimino)methanid-bis-dimethylsilylamid-Komplexe 23

3.1.1 Bis(phosphinimino)methanid als Ligandsystem in der Katalyse 23

3.1.2 Synthese von $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**) und Lu (**1e**)) 23

3.1.3 Synthese von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_2]$ (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**) und Lu (**2e**)) 25

3.1.4 Synthese von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}La\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ 30

3.1.5 Katalytische Eigenschaften der Seltenerdmetallkatalysatoren $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_2]$ (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**) und Lu (**2e**)) 31

3.1.5.1 Allgemeiner Überblick zu der Hydroaminierung 31

3.1.5.2 Hydroaminierung und Hydrosilylierung in Abhängigkeit des Zentralmetalles 32

3.1.5.3 Sequentielle Hydroaminierung/Hydrosilylierung 35

3.2 Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe 37

3.2.1 Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane als Ligandsystem 37

3.2.2 Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe 41

3.2.3 Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Lanthanoid-Komplexe mit Lithiumchlorid in der Ligandsphäre 44

3.2.3.1 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Ln(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**) und Er (**3c**)) 44
3.2.3.2 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl$_3$Li$_2$THF$_2$] (**4**) 47
3.2.3.3 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y{(NPh$_2$)$_2$}{Li(THF)$_4$}] (**5**) 49
3.2.4 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}LnCl·THF] (Ln = Y (**6a**), La (**6b**) und Sm (**6c**)) 51

3.3 Bis(t-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Aluminiumalkyl-Addukte 53
3.3.1 Aluminiumalkyle als Lewis-Säure 53
3.3.2 Synthese von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$X)N*t*Bu)] (X = Me (**7a**), Cl (**7b**) und Br (**7c**)) 56
3.3.3 Isomerisierung von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Cl)N*t*Bu)] (**7b**) 59
3.3.4 Synthese von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·AlXCl$_2$)(P(H)N*t*Bu)] (X = Me (**7d**) und Cl (**7e**)) 60

3.4 Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Derivate 63
3.4.1 Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane 63
3.4.2 Synthese von *cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8a**) und *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8b**) 64
3.4.3 Synthese von *cis*-[(Me$_2$NC$_2$H$_4$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**9**) 66
3.4.4 Synthese von *cis*-[(2,6-*i*PrC$_6$H$_3$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**10**) 68

3.5 Chirale Zirkoniumverbindungen 70
3.5.1 HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh$_2$) als Ligandsystem 70
3.5.2 HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh$_2$) als Ligandsystem in der Zirkoniumchemie 71
3.5.2.1 Synthese von HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) (**11a**) und HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) (**11b**) 71
3.5.2.2 Synthese von LiN(*R*-*CHMePh)(PPh$_2$) (**12a**) und LiN(*S*-*CHMePh)(PPh$_2$) (**12b**) 73
3.5.2.3 Synthese von [(η^5-C$_5$H$_5$)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh$_2$)}] (**13a**) und [(η^5-C$_5$H$_5$)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh$_2$)}] (**13b**) 73
3.5.2.4 Synthese von [(PhCH$_2$)$_3$Zr{η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh$_2$)}] (**14**) 75

4 Experimenteller Teil 79

4.1 Allgemeines 79

4.1.1 Arbeitstechnik 79
4.1.2 Lösungsmittel 79
4.1.3 Spektroskopie 80
4.2 Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen 80
4.3 Darstellung der neuen Verbindungen 81
4.3.1 Bis(phosphinimino)methanid-bis-dimethylsilylamid-Komplexe 81
4.3.1.1 Synthese von $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**) und Lu (**1e**)). 81
4.3.1.2 Synthese von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_2]$ (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**) und Lu (**2e**)) 83
4.3.2 Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe 86
4.3.2.1 Synthese von *cis*-$[\{(t\text{BuN})_2(PNt\text{Bu})_2\}Ln(Cl_2)\{Li(THF)_4\}]$ (Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**) und Er (**3c**)) 86
4.3.2.2 Synthese von $[\{(t\text{BuN})_2(PNt\text{Bu})_2\}SmCl_3Li_2(THF)_4]$ (**4**). 87
4.3.2.3 Synthese von $[\{(t\text{BuN})_2(PNt\text{Bu})_2\}Y\{(NPh_2)_2\}\{Li(THF)_4\}]$ (**5**) 87
4.3.2.4 Synthese von *cis*-$[\{(t\text{BuN})_2(PNt\text{Bu})_2\}LnCl\cdot THF]$ (Ln = Y (**6a**), La (**6b**) und Sm (**6c**)) 88
4.3.3 Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Aluminiumalkyl-Addukte 89
4.3.3.1 Synthese von *cis*-$[(t\text{BuNH})_2(PNt\text{Bu})(P(\cdot AlMe_2X)Nt\text{Bu})]$ (X = Me (**7a**), Cl (**7b**) und Br (**7c**)) 89
4.3.3.2 Synthese von *cis*-$[(t\text{BuNH})(PNt\text{Bu}_2)(t\text{BuN}\cdot AlMeCl_2)(P(H)Nt\text{Bu})]$ (**7d**) 90
4.3.3.3 Synthese von *cis*-$[(t\text{BuNH})(PNt\text{Bu})(t\text{BuN}\cdot AlCl_3)(P(H)Nt\text{Bu})]$ (**7e**) 91
4.3.4 Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Derivate 91
4.3.4.1 Synthese von *cis*-$[(PhMeHC(R)^*NH)_2(PNt\text{Bu})_2]$ (**8a**) und *cis*-$[(PhMeHC(S)^*NH)_2(PNt\text{Bu})_2]$ (**8b**) 92
4.3.4.2 Synthese von *cis*-$[(Me_2NCH_2CH_2NH)_2(PNt\text{Bu})_2]$ (**9**) 92
4.3.4.3 Synthese von *cis*-$[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2C_6H_3NH)_2(PNt\text{Bu})_2]$ (**10**) 93
4.3.5 HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) als Ligandsystem in der Zirkoniumchemie 93
4.3.5.1 Synthese von HN(*R*-*CHMePh)($P(=O)Ph_2$) (**11a**) und HN(*S*-*CHMePh)($P(=O)Ph_2$) (**11b**) 93
4.3.5.2 Synthese von LiN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) (**12a**) und LiN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) (**12b**). 94
4.3.5.3 Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp})_2Zr(Cl)\{\eta^2\text{-N}(R\text{-}^*\text{CHMePh})(PPh_2)\}]$ (**13a**) und $[(\eta^5\text{-Cp})_2Zr(Cl)\{\eta^2\text{-N}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(PPh_2)\}]$ (**13b**). 94
4.3.5.4 Synthese von $[(PhCH_2)_3Zr\{\eta^2\text{-N}(S\text{-}^*\text{CHMePh})(PPh_2)\}]$ (**14**). 95

5 Kristallstrukturuntersuchungen 97

5.1 Datensammlung und Verfeinerung 97

5.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen 99

5.2.1 Kristallstruktur von [Ho{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (**1d**) 100

5.2.2 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Y{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (**2a**) 101

5.2.3 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}La{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (**2b**) 102

5.2.4 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Sm{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (**2c**) 103

5.2.5 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Ho{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (**2d**) 104

5.2.6 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Lu{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (**2e**) 105

5.2.7 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (**3a**) 106

5.2.8 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Ho(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (**3b**) ... 109

5.2.9 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Er(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (**3c**) 113

5.2.10 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl$_3$Li$_2$THF$_2$] (**4**) 117

5.2.11 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y{(NPh$_2$)$_2$}{Li(THF)$_4$}] (**5**) 120

5.2.12 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}YCl·THF] (**6a**) 124

5.2.13 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}LaCl·THF] (**6b**) 127

5.2.14 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl·THF] (**6c**) 130

5.2.15 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_3$)N*t*Bu)] (**7a**) 133

5.2.16 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Cl)N*t*Bu)] (**7b**) 136

5.2.17 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Br)N*t*Bu)$_2$] (**7c**) 139

5.2.18 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·AlMeCl$_2$)(P(H)N*t*Bu)] (**7d**) 141

5.2.19 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·AlCl$_3$)(P(H)N*t*Bu)] (**7e**) 144

5.2.20 Kristallstruktur von *cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8a**) 147

5.2.21 Kristallstruktur von *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8b**) 150

5.2.22 Kristallstruktur von *cis*-[(Me$_2$NCH$_2$CH$_2$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**9**) 153

5.2.23 Kristallstruktur von *cis*-[(2,6-*i*PrC$_6$H$_3$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**10**) 155

5.2.24 Kristallstruktur von HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) (**11a**) 158

5.2.25 Kristallstruktur von HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) (**11b**) 160

5.2.26 Kristallstruktur von [(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh$_2$)}] (**13a**) 161

5.2.27 Kristallstruktur von [(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh$_2$)}] (**13b**) 162

5.2.28 Kristallstruktur von [(PhCH$_2$)$_3$Zr{η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh$_2$)}] (**14**) 163

6 Zusammenfassung/Summary 165

6.1 Zusammenfassung 165

6.2 Summary 170

7 Verwendete Abkürzungen 177

8 Literatur 179

1 Einleitung

1.1 Seltenerdmetalle

Die Reihe der Lanthanide* bilden zusammen mit der Reihe der Actiniden die Gruppe, die im Periodensystem „ganz unten“ steht. Zusammen mit den Metallen der Gruppe 3 gehören die Lanthanide zu der Familie der „Seltenerdmetalle“. Nach der Entdeckung der ersten Elemente in Schweden im 18. Jahrhundert stellte sich die Frage, wie viele Seltenerdmetalle es noch zu entdecken gab. Dies konnte auch nach der Erstellung des Periodensystems durch Mendelejew und Meyer[1] nicht beantwortet werden, da sich die Einordnung dieser Elemente in das Periodensystem als nicht einfach erwies. Erst die Ermittlung der Kernladungszahlen durch Moseley[2] konnte hier endgültige Klarheit schaffen. Nur die Entdeckung des Elements 61, des Promethiums, stand aufgrund dessen kurzlebiger, radioaktiver Isotope zu dieser Zeit noch aus.[2] Vergleicht man das Vorkommen der Seltenerdmetalle mit anderen Metallen, so stellt man fest, dass Zinn und Kobalt seltener sind als Cer. Blei ist seltener zu finden als Neodym. Im Vergleich zu Silber, Gold und Platin erweisen sich sogar Europium und Thulium als häufiger (Tabelle 1).[2,3] Was die Vorkommen allerdings unterscheidet ist die Tatsache, dass die Seltenen Erden stets mineralogisch vergesellschaftet sind und nur in wenigen Lagerstätten vorkommen.[2] Selbst im Pflanzenreich lassen sich Seltenerdmetalle nachweisen. So findet man zum Beispiel in der Trockenmasse von Lupinen ca. 15ppm Y, sowie ca. 10ppm Sc, Yb, Eu, Gd.[4] Die Seltenen Erden sind also keineswegs „selten“ auf Erden.

———

*Die Lanthanide sind die 14 Elemente, die im Periodensystem nach dem Lanthan folgen. Nach einer Empfehlung der IUPAC werden die Lanthanide zusammen mit dem La als Lanthanoide bezeichnet (Abkürzung Ln), da Lanthan gewissermaßen der Prototyp für die folgenden 14 Elemente ist. Der Begriff „Seltene Erden“ gilt für die Oxide der Elemente der Gruppe 3 und den Lanthaniden, als Seltenerdmetalle werden die entsprechenden Elemente bezeichnet.

Tabelle 1 Massen-% in der Erdrinde einschließlich Wasser- und Lufthülle:

> 10 %:	O, Si
10 – 1 %:	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg
1 – 10^{-1} %:	H, Ti, Cl
10^{-1} – 10^{-2} %:	P, C, Mn, S, N, F, Ba, Zr, Cr, Ni, Sr, V, Zn, Cu
10^{-2} – 10^{-3} %:	W, Li, **Ce**, Co, Sn, Rb, **Y**, **Nd**, Nb, Pb, **La**, Mo, Th
10^{-3} – 10^{-4} %:	Ta, Cs, Br, **Sm**, **Gd**, Ge, As, **Pr**, **Sc**, Be, **Dy**, Hf, Ar, U, **Yb**, **Er**, **Ho**
10^{-4} – 10^{-5} %:	**Tb**, Se, **Lu**, Sb, Hg, Cd, Tl, Bi, **Tm**, In, Ag
10^{-5} – 10^{-6} %:	**Eu**, I, Ru, Os, Pd, Te
10^{-6} – 10^{-7} %:	Au, Ne, Pt, He, Ir, Re, Rh
10^{-7} – 10^{-9} %:	Kr, Xe
10^{-9} – 10^{-20} %:	Ra, Pa, Ac, Po, Rn, Np, Pu, **Pm**
< 10^{-20} %:	Fr, At, Am, Tc, Transmericium-Elemente

Das Hauptproblem bei der Gewinnung der Lanthanoide ist deren Trennung. Früher wurde die unterschiedliche Löslichkeit der Nitrate oder der Hydroxide bei der fraktionierten Kristallisation ausgenutzt.[5] Es ist auch möglich, die Seltenerdmetalle aufgrund der unterschiedlichen Komplex- bzw. Adduktbildung mit Hilfe der Solventextraktion, z.B. mit Tri-*n*-butylphosphat (TBP), zu trennen.[3] Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass mehrere hundert einzelne Trennungsschritte nötig sind und diese Methode technisch sehr aufwendig ist (Mischer-Scheider-Batterien) und wird aus diesem Grund heute kaum noch verwendet. Der heute angewandte, moderne Gesamtproduktionsprozess läuft über den Ionenaustausch.[3,5] Die Seltenerdmetallerze werden zuerst fein gemahlen und anschließend bei hoher Temperatur in konzentrierter Natronlauge gelöst. Die ausfallenden, schwerlöslichen Seltenerdhydroxide werden abgetrennt, in Salpetersäure gelöst und anschließend durch eine Ionenaustauschersäule geschickt. Die auf den organischen Austauschersäulen (z.B. Ammoniumpolystyrolsulfonat) adsorbierten Seltenerdmetalle werden in Abhängigkeit ihrer Ionengröße („hydrodynamischer Radius“) mehr oder weniger stark gebunden. Analog zu den Alkalimetallionen besitzt beispielsweise das kristallographisch kleinste Lanthanoid Lu den größten hydratisierten Radius, während Lanthan den kleinsten hydratisierten Radius hat. Infolge dessen wird La am stärksten und

Lu am schwächsten gebunden, und die Eluierungsfolge ergibt sich zu Lu → La. Diese Abfolge wird durch den Einsatz von Komplexbildnern (z.B. $EDTAH_4$, $Me_2CH(OH)CO_2H$ bzw. andere Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren) bei passendem pH-Wert noch verstärkt; das Ion mit dem kleinsten Radius bildet auch die stärksten Komplexe und somit wird die Präferenz für die wässrige Phase erhöht.[3,5,6] Zur Herstellung der Metalle werden entweder Seltenerdmetallfluoride mit Calcium oder die Seltenerdchloride elektrolytisch reduziert.[3] Die Weltjahresproduktion an Lanthanoiden beträgt insgesamt ca. 50 000t.[5]

Tabelle 2 Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen der Lanthanoide und Sc, Y.

Z	Name	Symbol	Elektronenkonfiguration		Wertig-keiten
			Ln	Ln(+III)	
21	Scandium	Sc	[Ar]$3d^1 4s^2$	[Ar]	3
39	Yttrium	Y	[Kr]$4d^1 5s^2$	[Kr]	3
57	Lanthan	La	[Xe]$5d^1 6s^2$	[Xe]	3
58	Cer	Ce	[Xe]$4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^1$	3,4
59	Praseodym	Pr	[Xe]$4f^3 6s^2$	[Xe]$4f^2$	3,4
60	Neodym	Nd	[Xe]$4f^4 6s^2$	[Xe]$4f^3$	3
61	Promethium	Pm	[Xe]$4f^5 6s^2$	[Xe]$4f^4$	3
62	Samarium	Sm	[Xe]$4f^6 6s^2$	[Xe]$4f^5$	2,3
63	Europium	Eu	[Xe]$4f^7 6s^2$	[Xe]$4f^6$	2,3
64	Gadolinium	Gd	[Xe]$4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^7$	3
65	Terbium	Tb	[Xe]$4f^9 6s^2$	[Xe]$4f^8$	3,4
66	Dysprosium	Dy	[Xe]$4f^{10} 6s^2$	[Xe]$4f^9$	3
67	Holmium	Ho	[Xe]$4f^{11} 6s^2$	[Xe]$4f^{10}$	3
68	Erbium	Er	[Xe]$4f^{12} 6s^2$	[Xe]$4f^{11}$	3
69	Thulium	Tm	[Xe]$4f^{13} 6s^2$	[Xe]$4f^{12}$	3
70	Ytterbium	Yb	[Xe]$4f^{14} 6s^2$	[Xe]$4f^{13}$	2,3
71	Lutetium	Lu	[Xe]$4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe]$4f^{14}$	3

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Lanthanoid-Elemente verlaufen im Periodensystem teils kontinuierlich, teils diskontinuierlich.[6] Die Gründe liegen in den elektronischen Verhältnissen. Innerhalb der Gruppe der Lanthanoide werden die 4*f*-Zustände kontinuierlich besetzt (mit Ausnahme von Ce, Gd und Lu die Elektronenkonfigurationen $6s^2\ 5d^0\ 4f^{n+1}$).[2,6] Da die *f*-Orbitale energetisch tiefer liegen als die 6*s*- und 5*d*-Orbitale und diese räumlich nicht so ausgedehnt sind, ist die Zahl der *f*-Elektronen für die Chemie dieser Elemente praktisch ohne Bedeutung.[2,6] So bilden beispielsweise alle Lanthanide dreiwertige Ln^{3+}-Ionen, wie sie auch bereits beim Lanthan selber vorliegen (Elektronenkonfiguration $6s^0\ 5d^0\ 4f^n$) (Tabelle 2).[2,6] Die Besetzung der *f*-Zustände hat damit nur Auswirkungen kontinuierlicher Art. Am wichtigsten ist hierbei die sogenannte *Lanthanoidenkontraktion*, d.h. die kontinuierliche Abnahme der Ionen- (z.B. für Ln^{3+}) und Atomradien.[2,6] So beträgt der Ionenradius von La^{3+} 117pm und nimmt bis zum Lutetium auf 100pm ab (Abbildung 1).[7] Der Grund hierfür ist

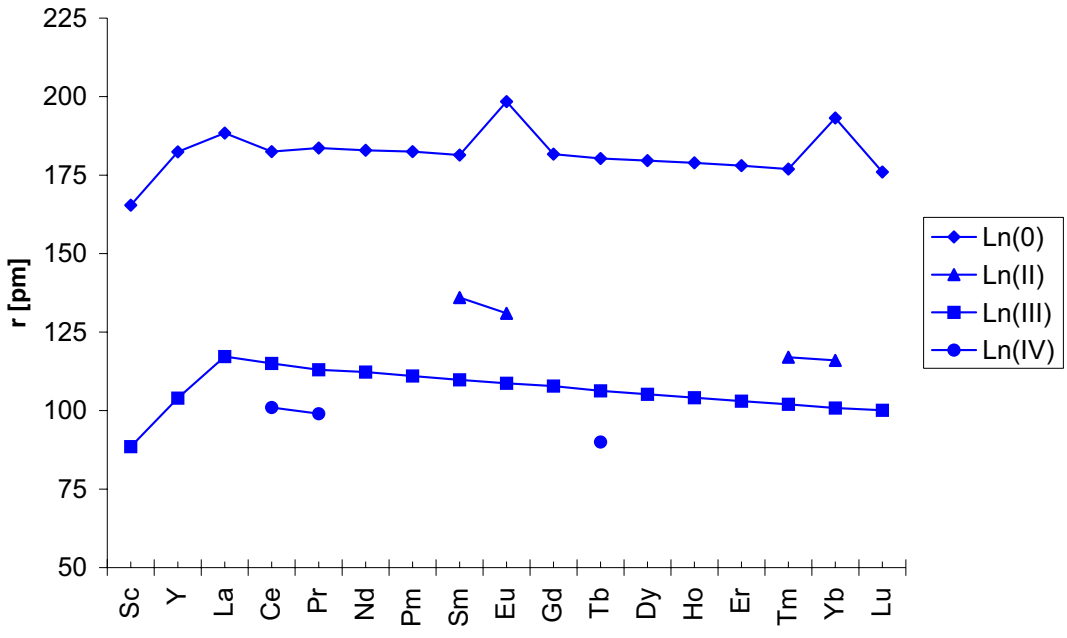


Abbildung 1 Atom-[8] und Ionenradien[7] der Lanthanoide (Atomradius: Hälfte des interatomaren Abstandes für die bei Raumtemperatur stabilste Modifikation, berechnet aus den Gitterkonstanten. Ionenradius: KZ 6, $r(O^{2-})$ = 140pm).

die steigende Kernladung bei Erhöhung der Ordnungszahl in Verbindung mit einer schlechteren Abschirmung der *f*-Elektronen bezüglich der Außenelektronen. Dadurch steigt die effektive Kernladungszahl Z_{eff} und die Radien nehmen ab. Es werden jedoch auch relativistische Effekte für die Kontraktion diskutiert.[9] Die Abnahme der Radien bedingt daher unterschiedliche Kristallstrukturen und Koordinationszahlen. So liegen beispielsweise die Metallionen in den Trichloriden von La bis Gd neunfach koordiniert vor, wogegen die Chloride von Tb bis Lu eine $AlCl_3$-Struktur mit oktaedrisch koordinierten Metallatomen (KZ 6) annehmen.[6] Ebenfalls abnehmend ist die Basizität der Oxide und Hydroxide (vgl. z.B. analog zu Ba-Ca).[2,6] Die Lanthanoidenkontraktion hat auch Auswirkung auf die nachfolgenden Elemente der Periode und bewirkt z.B. die große chemische Ähnlichkeit von Zircon und Hafnium, Niob und Tantal und auch noch von Molybdän und Wolfram.[2,6]

Aufgrund der jeweils etwas stabileren Elektronenkonfigurationen f^0 (alle *f*-Zustände unbesetzt), f^7 (alle *f*-Zustände halbbesetzt) und f^{14} (vollständig gefüllte *f*-Zustände) lassen sich die Elemente in zwei Gruppen einteilen:

- Die Oxide der ersten sieben Elemente mit Elektronenkonfigurationen von f^0 bis f^7 bezeichnet man als *Ceriterden.*
- Die Oxide der Elemente mit der Elektronenkonfigurationen zwischen f^8 bis f^{14} bezeichnet man als *Yttererden.*

Schreibt man die beiden Elementgruppen untereinander, so ergeben sich für untereinander stehende Elemente auch Gemeinsamkeiten.[2,3,6] So besitzen z.B. die Schmelz- und Siedepunkte von Europium und Ytterbium jeweils ein Minima. Die Dichte dieser Elemente besitzt ebenfalls ein Minimum, die metallischen Radien haben umgekehrt Maxima bei diesen beiden Elementen. Die Oxidationsstufe +IV mit der Grundelektronenfiguration $6s^2\ 5d^2\ 4f^{n-1}$ werden nur von den Elementen eingenommen, die am Anfang der jeweiligen Gruppen stehen. Bei den Ceriterden sind es die Elemente Ce, Pr und Nd, bei den Yttererden die Elemente Tb und Dy. Die zweiwertigen Ionen sind nur bei den jeweils letzten Elementen der beiden Gruppen stabil (Grundkonfiguration

$6s^2\ 5d^0\ 4f^{n+1}$); bei den Ceriterden Europium und Samarium und bei den Yttererden Thulium und Ytterbium. Es sind auch zweiwertige Verbindungen von Neodym, Dysprosium und Thulium bekannt.[10] Die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen mit ungepaarten Elektronen sind auf Grund Laporte-verbotener $4f \rightarrow 4f$ Übergänge schwach farbig und mehr oder weniger stark paramagnetisch,[2,6] wodurch spektroskopische Untersuchungen mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) nicht immer möglich sind. Die farblosen, diamagnetischen Verbindungen von Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} und Lu^{3+} können hingegen problemlos gemessen werden. In der zweiwertigen Oxidationsstufe zeigen die Lanthanoiden hingegen sehr intensive Farben, die durch einen Laporte-erlaubten $4f \rightarrow 5d$ Übergang verursacht werden.[2,6] Von den *d*-Übergangsmetallelementen unterscheiden sie sich vor allem durch innen liegende 4*f*-Elektronen, wodurch die darüber liegenden $5s^2$- und $6p^6$-Schalen gegen den Einfluss äußerer Kräfte sehr wirkungsvoll abgeschirmt werden (s.o.). Infolge dessen wirken sich Ligandfelder nur schwach aus. Daher sind auch die Absorptionsbanden der Elektronenübergänge zwischen den *f*-Orbitalen extrem scharf ─ im Gegensatz zu den breiten Banden der *d*-*d*-Übergänge ─ und auch die magnetischen Eigenschaften der Ionen werden durch die chemische Umgebung nur wenig beeinflusst.[2,6] Alle Elemente sind stark elektropositiv und die Potentiale der M^{3+}/M-Redoxpaare liegen in einem Bereich von -2.255V (Lu) bis -2.522V (La) (Tabelle 3).[11] Daher wird die Bindung dieser Elemente vor allem ionisch betrachtet.

Es gibt sehr viele Beispiele für die Verwendung von Seltenerdmetalle. An dieser Stelle sollen nur einige genannt werden, um einen Eindruck zu vermitteln, in welchen Bereichen uns die Lanthanoide ─ oft unbekannterweise ─ begegnen.[2,3,5,6] So ist Cer im „Feuerstein“ von Feuerzeugen enthalten (Auermetall), ebenso in selbstreinigenden Öfen und als Katalysator bei Crackprozessen. Praseodym und Neodym finden in gefärbten Gläsern Verwendung, z. B. in Schweißerschutzbrillen. Neodym wird weiterhin in Feststofflasern an Stelle von Rubinen eingesetzt. Promethium dient z.B. in der Raumfahrt zur Energieversorgung von (unbemannten) Satelliten und Raumsonden (Radioisotopengenerator). Samarium findet hauptsächlich in Permanentmagneten Anwendung, z.B. in Kopfhörern oder Elektromotoren.

Europium- bzw. Gadoliniumverbindungen dienen als Aktivator der roten bzw. grünen Leuchtstoffe in der Fernsehröhre. Terbium wird als Lasermaterial und als Terbium-Eisen-Cobaltlegierungen in der MiniDisc® eingesetzt. Dysprosium ist wie Europium und Thulium als Neutronenabsorber in Kernkraftreaktoren zu

Tabelle 3 Spannungsreihe und Russel-Saunders-Terme der Seltenerdionen.

Symbol	E^0_{298K} [V][11]			Ln(+III)	Farbe der M^{n+}(aq.)-Ionen
	$M^{4+} + e^- = M^{3+}$	$M^{3+} + 3e^- = M$	$M^{3+} + e^- = M^{2+}$		
Sc		- 2.077		$^1S_0$	farblos
Y		- 2.372		$^1S_0$	farblos
La		- 2.522		$^1S_0$	farblos
Ce	1.74	- 2.483		$^2F_{5/2}$	farblos (3+) rotgelb (4+)
Pr	2.86	- 2.462		$^3H_4$	Grün
Nd		- 2.431		$^4I_{9/2}$	violettrot
Pm		- 2.423		$^5I_4$	schwach rosa
Sm		- 2.414	- 1.55	$^6H_{5/2}$	rötlich (+2) schwach gelb (+3)
Eu		- 2.407	- 0.43	$^7F_0$	schwach rosa
Gd		- 2.397		$^8S_{7/2}$	farblos
Tb	1.28	- 2.391		$^7F_6$	schwach rosa
Dy		- 2.353		$^6H_{15/2}$	schwach grüngelb
Ho		- 2.319		$^5I_8$	braungelb
Er		- 2.296		$^4I_{15/2}$	rosa
Tm		- 2.278		$^3H_6$	schwach grün
Yb		- 2.267	- 1.15	$^2F_{7/2}$	schwach grün (+2) farblos (+3)
Lu		- 2.255		$^1S_0$	farblos

finden. Holmium wird in Legierungen eingesetzt und Erbium ist in fotographischen Filtern enthalten. Ytterbium erzeugt Röntgenstrahlen ohne Elektrizität, z.B. in tragbaren Röntgenapparaten und Lutetium dient als Katalysator beim Cracken und Polymerisieren. Gemische aus Salzen und Oxiden der Seltenen Erden werden in China bei fast allen Nutztieren in nahezu jeder Altersstufe als Leistungsförderer mit z.T. erstaunlichen Leistungsverbesserungen eingesetzt. So wurden bei Versuchen in der Schweinemast Verbesserungen bis zu 23% bei der Gewichtszunahme und bis zu 14% bei der Futterverwertung der Tiere erzielt.[12]

1.2 Organometallchemie der Lanthanoide

Obwohl Organolanthanoidverbindungen wie die Cyclopentadienyl-verbindungen der Lanthanoide Cp_3Ln (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd),[13] fast so alt wie Cyclopentadienylverbindungen der Übergangsmetalle (z.B. der Prototyp Ferrocen), schon lange bekannt sind, gibt es erst seit ca. 25 Jahren eine außerordentliche Forschungsaktivität auf dem Gebiet der Organometallchemie der *f*-Elemente. Nachdem der experimentelle Nachweis erbracht war, dass π-Komplexe der *f*-Elemente prinzipiell darstellbar sind, trat eine gewisse Stagnation in der Weiterverfolgung des Themas ein. Dies ist auf die extreme Wasser- und Luftempfindlichkeit, die Unlöslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und die hohe Neigung zu unerwünschter Adduktbildung zurückzuführen.[14] Erst in jüngster Zeit erkannte man, dass die Besonderheiten der *f*-Elementorganyle vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese und der homogenen Katalyse eröffnen.

Die *f*-Elemente besitzen gegenüber den Übergangsmetallen entscheidende Vorteile. So bilden die Seltenerdmetalle im Vergleich zu den Haupt- und Nebengruppenelementen (z.B. Al^{3+}: 68pm, Fe^{3+}(ls): 69pm, Fe^{3+}(hs): 79pm, jeweils KZ 6)[7] relativ große Kationen Ln^{3+}, was die hohe Lewis-Acidität und die Neigung zu hohen Koordinationszahlen erklärt. Dies begünstigt z.B. Katalysereaktionen, bei denen das Substrat zuerst koordinativ an das Zentralmetall des Katalysators gebunden wird. Daher besteht die

Herausforderung darin, gleichzeitig die elektrostatischen Wechselwirkungen zu optimieren und die großen Ln^{3+}-Kationen vor nucleophilem Angriff, z.B. durch harte Basen, sterisch abzuschirmen.

Da bei den Lanthanoidkationen Ln^{3+} bei konstanter Ladung eine Abnahme des Radius stattfindet (Lanthanoidenkontraktion),[2,6] kann man dies zur Steuerung von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionsfolgen ausnutzen. So verläuft zum Beispiel die Hydroaminierung/Zyklisierung von 2,2-Di-methyl-1-aminopent-4-en mit $[(\eta^5\text{-Cp*})_2LaCH(SiMe_3)_2]$ als Katalysator bei Raumtemperatur ca. 300-mal schneller als mit $[(\eta^5\text{-Cp*})_2LuCH(SiMe_3)_2]$ bei 80°C.[15] Bei den Haupt- und Nebengruppenelementen lässt sich eine Reaktion auf diese Weise nicht so einfach steuern. Beispielsweise muss dann wie bei der Katalyse mit Rhodiumverbindungen ein „Feintuning“ der Liganden zur Reaktionssteuerung durchgeführt werden.[16]

Neben der allgegenwärtigen Oxidationsstufe +III sind für einige Lanthanoide auch die benachbarten Stufen +II (z.B Sm, Eu, Yb) oder +IV (z.B. Ce, Tb) zugänglich, aber nie alle drei Oxidationsstufen für ein Element gleichzeitig. Somit werden die wichtigen mechanistischen Schritte der Übergangsmetallchemie, die oxidative Addition und der reduktive Eliminierung,[2,6,14] bei *f*-Metallen nicht angetroffen, da sie immer einen Wechsel um zwei Oxidationsstufen beinhalten würden. Stattdessen spielen in den Reaktionsmechanismen der Lanthanoidorganyle σ-Bindungsmetathesen (σ-BM) und Insertationen (INS) eine wichtige Rolle.

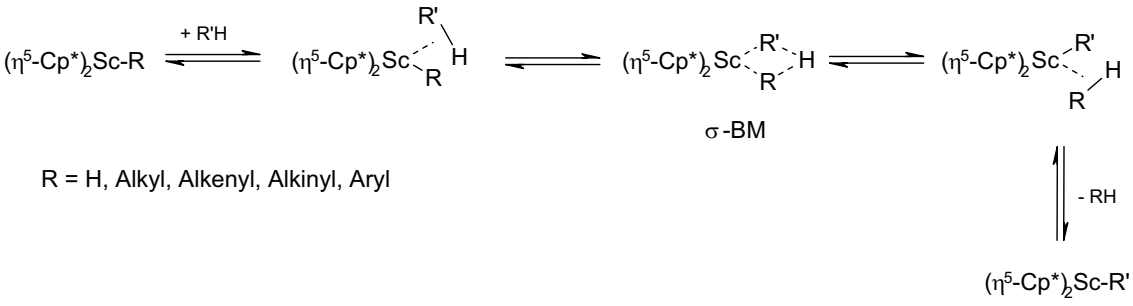


Abbildung 2 Schematische Darstellung der σ-Bindungsmetathese (σ-BM).

Beide Prozesse werden durch eine Adduktbildung eingeleitet, die durch den Grad der sterischen Absättigung am Zentralmetall gesteuert wird.[14] Diese

σ-Bindungsmetathese[17] wird als konzentrierter Prozess mit einem relativ unpolaren Übergangszustand betrachtet (Abbildung 2). Ihre Geschwindigkeit sinkt mit abnehmendem *s*-Charakter der reagierenden σ-Bindung. Ein erster Hinweis auf derartige Reaktionen ist die Beobachtung von Watson et al.,[18] dass $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{LnCH}_3]$ mit C-H-Bindungen extrem niedriger Azidität reagiert, wie das folgende Beispiel zeigt (Abbildung 3):

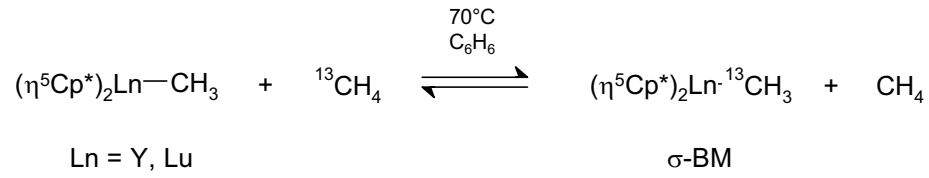


Abbildung 3 Beispiel für die σ-Bindungsmetathese durch Aktivierung von C-H-Bindungen.

Dies ist gleichzeitig ein eindrucksvolles Beispiel einer CH-Aktivierung durch elektronenarme Lanthanoidorganyle. Beide Beispiele lassen sich gut miteinander vergleichen, da es sich um die kleinsten Lanthanoidkationen handelt (vgl. Abbildung 1), die sich somit chemisch analog verhalten.

Als Alternative zur σ-Bindungsmetathese können ungesättigte Substrate auch Insertionen in Ln-C-σ-Bindungen vollführen (Abbildung 4).[19] Entscheidend ist hierbei, dass die sterischen Verhältnisse eine Annäherung des Substrat-π-Systems an das Zentralmetall gestatten. Im Falle des Komplexes $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Sc-R}]$ blockieren die sperrigen η^5-Cp*-Liganden für substituierte Alkene eine Wechselwirkung ihrer π-Orbitale mit dem Zentralmetall, erlauben eine solche jedoch für das sterisch weniger anspruchsvolle Ethylen.[17] Deshalb wird für erstere σ-Bindungsaktivierung, für letztere hingegen Insertion beobachtet. Diese Insertion ist der entscheidende Schritt der durch Cp_2MR katalysierten Olefinpolymerisation mit Lanthanoidorganylen als Ziegler-Natta-Katalysatoren.

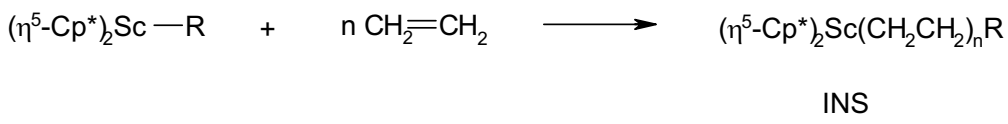


Abbildung 4 Beispiel für die Insertion (INS) von Ethylen in eine Metall-C-Bindung.

Wesentlich für die Organometallchemie der Lanthanoide ist, dass partiell gefüllte *f*-Orbitale aufgrund ungünstiger Überlappung mit Ligandorbitalen als Partner einer Ln-L π-Rückbindung ungeeignet sind, was weite Bereiche der Organoübergangsmetallchemie für die Chemie der Lanthanoide ausklammert, soweit sie vom σ-Donor/π-Akzeptor-Synergismus leben.[14] Typische π-Akzeptorliganden wie CO, CNR und PR_3 sind in der Organolanthanoidchemie somit selten. Akzeptoreigenschaften weisen auch die π-Perimeterliganden $C_5H_5^-$ und C_6H_6 auf. Während in der Organometallchemie der *d*-Elemente kovalent gebundene η^5-Cyclopentadienyl- und η^6-Arenkomplexe umfangreiche Stoffklassen darstellen,[2,6,14] ist die Organo-*f*-Elementchemie eindeutig durch den anionischen Cyclopentadienylliganden beherrscht, und Komplexe ungeladener Arenliganden sind sehr selten.[14] Daraus ist bereits zu folgern, dass der elektrostatischen Wechselwirkung in der Organolanthanoidchemie analog zu den Cyclopentadienylverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetallen zentrale Bedeutung zukommt. Bei diesen Verbindungsklassen wird die Ln-C Bindung als dominant ionisch betrachtet.

1.3 Seltenerdamide

1.3.1 Einleitung

In der Organolanthanoidchemie beschäftigt man sich intensiv mit der Beeinflussung der Reaktivität von Katalysatorsystemen.[20] Durch die Wahl eines geeigneten Liganden (Typ, Größe, Basizität, harte und weiche Säure/Basen-Eigenschaften) können die Eigenschaften des Komplexes (Einkernigkeit, Kationgröße, Lewisacidität, usw.) gezielt beeinflusst werden. In den Anfängen der Organolanthanoidchemie wurden homoleptische Organolanthanoid-verbindungen mit Cyclopentadienylliganden (Cp) und dessen Derivaten (Cp*, ansa-Metallocene etc.) hergestellt und erfolgreich in der Ziegler-Natta-Polymerisationskatalyse eingesetzt (vgl. Kap 1.2).[21,22,23] Neben dem Cp-Liganden und seinen Derivaten sind weitere Komplexe, z.B.

mit Pentadienyl-[24], Indenyl-,[25] Cyclooctatetraen(di)id (COT)-[26] Aren-,[27] Allyl-,[28] und Alkylliganden,[29] mit einer Metall-Kohlenstoffbindung bekannt. Bei der Wahl der Liganden spielen neben den eben genannten anionischen Liganden auch Phosphane als neutrale Donorliganden bisher eine entscheidende Rolle. Neben diesen als klassisch anzusehenden Möglichkeiten zur Steuerung der Reaktivität von Komplexen gibt es seit Beginn der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts verstärkt Bestrebungen, neuartige Liganden, die nicht auf den eben erwähnten Ligandtypen basieren, für die Seltenerdmetallchemie zu entwickeln. So eignen sich z.B. zur Stabilisierung früher, elektronenarmer Übergangsmetalle in mittlerer bis hoher Oxidationsstufe neben den Cp-, auch Alkoxy- oder Amidoliganden (Abbildung 5).[30] Von diesen beiden Alternativen ist der Amidoligand nicht nur für die Übergangsmetallchemie, sondern auch für die Seltenerdmetallchemie besonders interessant, eröffnet er doch aufgrund der zweifachen Substituierbarkeit am Donoratom im Vergleich zu Alkoxyliganden bessere Möglichkeiten zum Ligand- und Komplexdesign.

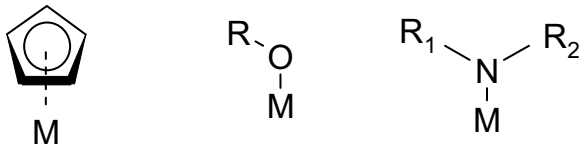


Abbildung 5 Die drei wichtigsten Ligandtypen in der Koordinationschemie der Lanthanoide.[30]

Nach dem HSAB-Konzept von Pearson[31] sind Ln^{3+}-Ionen harte Lewis-Säuren, wodurch sich Amide analog zu den Alkoxiden aufgrund ihrer Eigenschaften als harte Lewis-Basen für die Ausbildung stabiler Ln-N-Bindungen eignen. Diese können wiederum zur Darstellung wohldefinierter Reaktionszentren herangezogen werden, wodurch die Reaktivität der resultierenden Komplexe für unterschiedlichste Anwendungen angepasst werden kann.

In Abbildung 6 ist die Einteilung der verschiedenen Seltenerdamide wiedergegeben. Sie erfolgt in anorganische und organische Amide, wobei die Zugehörigkeit zu einer Gruppe abhängig ist von der Substitution am N-Atom.[32] So werden die N-Alkyl(-Aryl)-Amide und cyclischen (ungesättigten) Amide zu

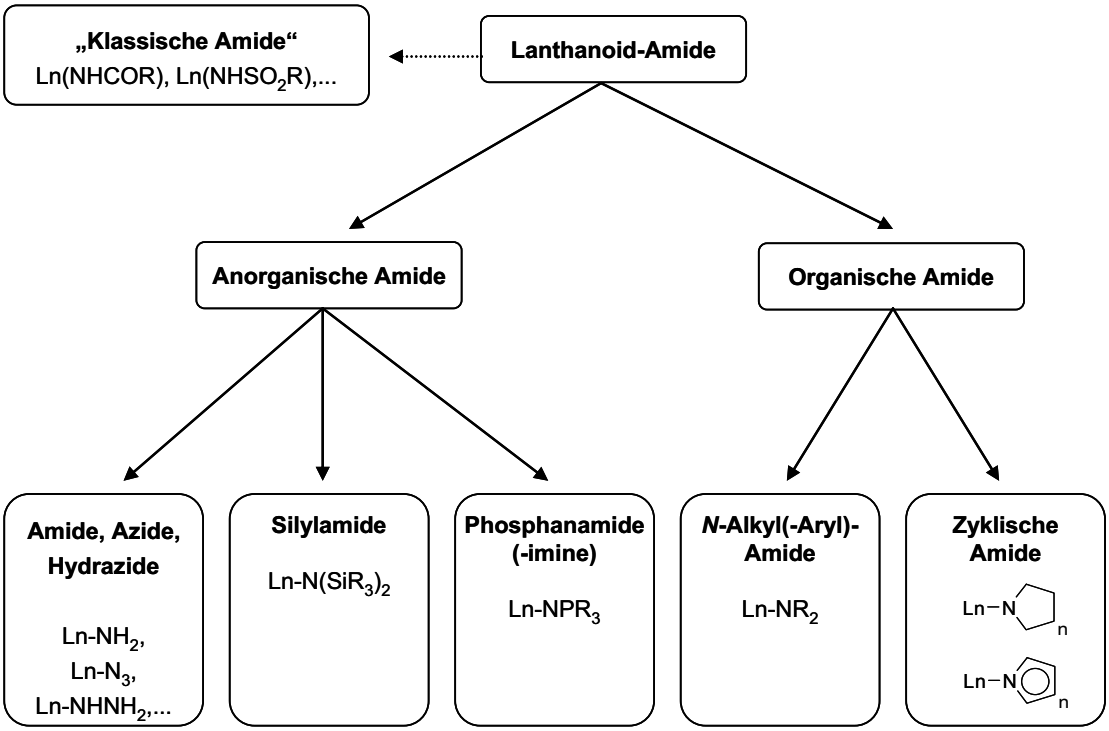


Abbildung 6 Formelle Einteilung der Seltenerdmetallamide. [32]

den organischen Amiden gezählt, während alle anderen Amide, die nicht N-C-substituiert sind (z.B. N-H, N-Si, N-P, etc.), zu den anorganischen Amiden gezählt werden. Die klassischen, nasschemisch zugänglichen Amide (z.B. Säure- und Sulfonamide) spielen an dieser Stelle keine Rolle. Im gängigen Sprachgebrauch und in der Literatur werden die Amide (analog die Alkoxide, usw.) oftmals in die metallorganische Komplexchemie eingegliedert, wobei in diesem Zusammenhang von metallorganischen Amidliganden gesprochen wird,[32] obwohl streng genommen der Begriff „metallorganisch“ nur für Verbindungen und Liganden, die eine Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, gilt. Wie wichtig Lanthanoidamide neben den klassischen metallorganischen Liganden und Alkoxiden inzwischen geworden sind, beweist ein eigenes, umfangreiches Kapitel in „Topics in Current Chemistry“, Band 179.[32] In der Annahme elektrostatischer Ligandwechselwirkung, sollte der optimale Ladungsaustausch von Ln(III)-Kationen durch drei stabile einwertige anionische Liganden erreicht werden. Identische, sterisch weniger anspruchsvollere Anionen bewirken homoleptische neutrale $[(MR_n)_x]$ oder ionische „*at*“-$[MR_n]^{z-}[X_m]^{z+}$ Komplexe.[33] Durch Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Liganden sollte das Zentralmetall sterisch besser gegen

Adduktbildung mit Lösungsmittelmolekülen oder in Form von „*at*“-Komplexbildung abgeschirmt werden. Im folgenden Abschnitt werden aus der großen Vielfalt der Amidoliganden drei anorganische Amidliganden und deren Komplexchemie näher erläutert. Zum einen sind es die Silylamine Bis(trimethylsilyl)amin $HN(SiMe_3)_2$ und Bis(dimethylsilyl)amin $HN(SiHMe_2)_2$ sowie der sterisch anspruchsvolle Bis(phosphinimino)methan-Ligand $(Me_3SiNPPh_2)_2CH_2$.[34]

1.3.2 Bis(trimethylsilyl)amid und Bis(dimethylsilyl)amid als Ligandsystem

Amidoliganden werden in der Regel via Salzmetathese an das Zentralmetall gebunden. Als Transferreagenzien werden die Li-, Na- und K-Salze der Amine verwendet. Die Alkalimetallamide $[M\{N(SiMe_3)_2\}]$ wurden zuerst von Wannagat *et al.* in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts synthetisiert[35] und erfolgreich in der Übergangsmetallchemie[36] zur Stabilisierung von niedrig koordinierten Verbindungen[37] sowie niedrigen Oxidationsstufen[38] der Metalle eingesetzt. Obwohl das Lithiumsalz des sterisch weniger anspruchsvollen Bis(dimethylsilylamid)-Liganden zum ersten mal 1980 von Andersen *et al.* in einer *in situ* Reaktion synthetisiert wurde,[39] sind die Alkalimetallamide überraschenderweise erst vor etwa 8 Jahren vollständig isoliert und charakterisiert worden.[40] Die solvatfreien Alkalimetallamide werden ausgehend von den Neutralverbindungen durch Umsetzung mit geeigneten Alkalibasen in unpolaren Lösungsmitteln hergestellt.

Anwander *et al.* konnten zeigen, dass sich Natriumbis(dimethylsilylamid) durch eine neuartige Transsilylaminierungsreaktion aus Natriumbis(trimethylsilylamid) und dem neutralen Bis(dimethylsilylamin)

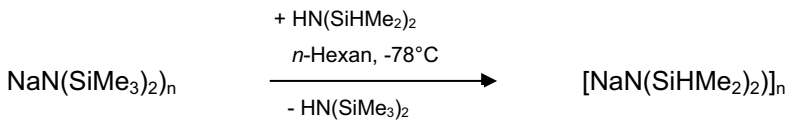


Abbildung 7 Unterschied der Basizität von $HN(SiMe_3)_2$ und $HN(SiHMe_2)_2$.

herstellen lässt (Abbildung 7).[40] Die Reaktion verläuft annähernd quantitativ, da der pK_s-Wert von $HN(SiMe_3)_2$ höher ist (pK_s(THF) = 25.8)[41] als von $HN(SiHMe_2)_2$ (pK_s = 22.8)[40] und somit das Anion $\{N(SiMe_3)_2\}^-$ die stärkere Base darstellt. Außerdem werden Transaminierungsreaktionen durch die geringe Lewisazidität des Alkalimetallkations begünstigt.

Der erste homoleptische Bistrimethylsilyl-Lanthanoidkomplex ist der von Bradley *et al.* synthetisierte Scandiumkomplex $[Sc\{N(SiMe_3)_2\}_3]$.[42] Die Synthese bestand in der direkten Umsetzung von $HN(SiMe_3)_2$ mit *n*-Butyllithium in THF und anschließender Zugabe von $ScCl_3$. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Pentan extrahiert und aus konzentrierter *n*-Pentanlösung kristallisiert. Da allgemein bei der Kristallisation der Produkte unerwünschte Nebenprodukte, wie z.B. $[Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3(\mu\text{-}Cl)Li(THF)_3]$[43] oder $[Y\{N(SiMe_3)_2\}_3(Cl)][Li(THF)_4]$[44] gebildet werden können, werden die dargestellten Seltenerdamide zur besseren Aufreinigung und Abtrennung von Nebenprodukten bei 75-100°C/10^{-4}mbar sublimiert.[45] Mittlerweile werden bevorzugt die Natrium- oder Kaliumsalze von $HN(SiMe_3)_2$ als Transferreagenzien eingesetzt, wodurch Nebenprodukte wie z.B. $[Li\{N(SiMe_3)_2\}(THF)]_2$[46] bei der Synthese vermieden werden.

Die entsprechenden Bis(dimethylsilylamid)-Lanthanoidkomplexe lassen sich hingegen ohne störende Nebenprodukte aus dem Lithiumsalz von $HN(SiHMe_2)_2$ und dem THF-Addukt $LnCl_3 \cdot THF_n$ darstellen, wobei als Produkt das THF-Addukt $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ erhalten wird (Abbildung 8).[47]

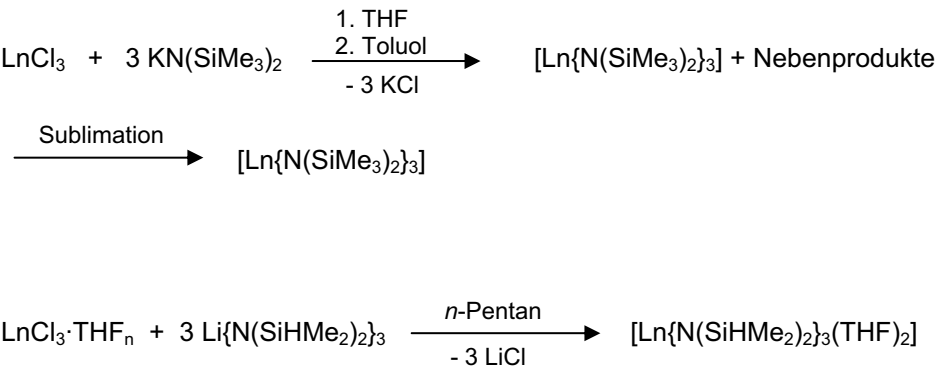


Abbildung 8 Synthese dreifach substituierter Seltenerdamidkomplexe mit $N(SiMe_3)_2^-$ und $N(SiHMe_2)_2^-$.

In Abbildung 9 sind als Beispiele die Molekülstrukturen von $[Sm\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$[48] und $[Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3]$[49] im Festkörper dargestellt. Die $Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3$-Komplexe nehmen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur ein, wobei die $\{N(SiHMe_2)_2\}_3$-Gruppen die äquatorialen und zwei THF-Moleküle die axialen Positionen besetzen. Im Vergleich dazu ist die Molekülstruktur der solvatfreien, homoleptischen $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$-Komplexe wesentlich interessanter. In den Komplexen nimmt das Seltenerdatom unabhängig von der Größe und Zustandes des Metalles eine pyramidale Geometrie ein.[44,45c,49,50,51,52,53,54] Im Vergleich dazu sind die Haupt- und Nebengruppenamide planar.[38c]

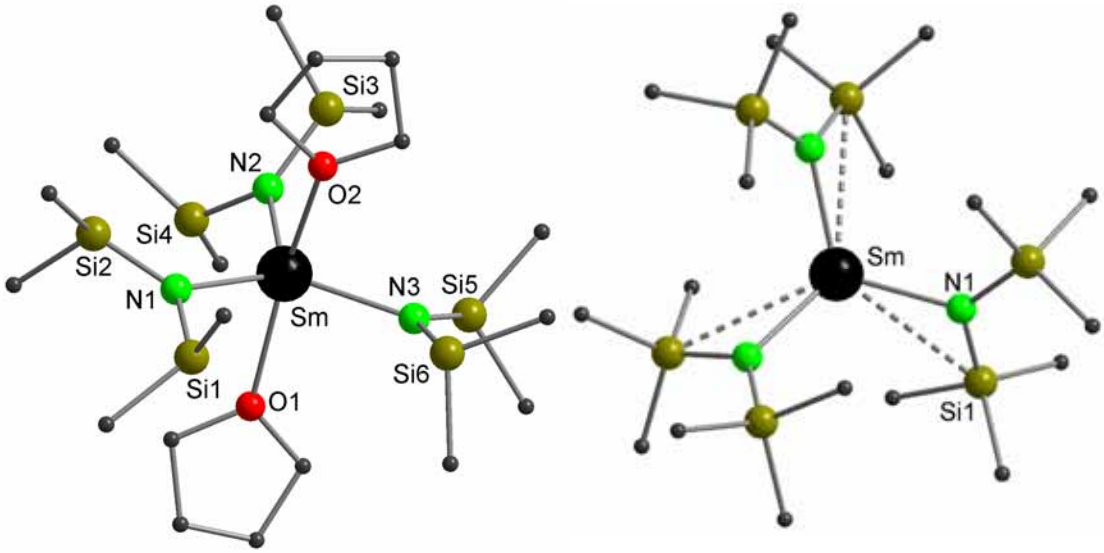


Abbildung 9 Molekülstruktur von $[Sm\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (links)[48] und $[Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (rechts).[49]

Die gängige Erklärung für dieses Phänomen beruht auf den kurzen Ln···Si-Abständen, die innerhalb der Summe der van der Waals-Radien von Ln und Si liegen.[55] Die Elektronendichte der Si-C-Bindung stabilisiert somit die nicht-planare LnN_3-Geometrie des elektronenarmen Kations. Wie in Abbildung 9 angedeutet, ändert sich die Koordinationszahl des Zentralatoms von KZ 3 nach KZ 6. Diese sogenannten agostischen Wechselwirkungen treten hauptsächlich bei Metallzentren mit formal geringen Koordinationszahlen auf. Diese Verzerrung durch die $SiMe_3$-Gruppe ist deutlich ausgeprägter in

Komplexen mit $\{CH(SiMe_3)_2\}^-$-Liganden,[56] bei denen längere Ln-C-σ-Bindungen eine bessere „agostische Erreichbarkeit“ ermöglichen.

1.3.3 Die Silylamid-Route

Die Renaissance der Organolanthanoid-Amidchemie, insbesondere der Silylamide, ist eng verknüpft mit deren Verwendung als Ausgangsmaterialien für die sogenannte „Silylamid-Route“ (Hitchcock *et al.* 1983).[57] Die treibende Kraft dieser Amineliminierungs-Reaktionen liegt im pK_s-Wertunterschied zwischen dem Amin und dem einzuführenden, protonierten Liganden. Vor allem finden Alkohole, Phenole, Cyclopentadienyle, Acetylene, Phosphane oder Thiole als Substrate Verwendung (Abbildung 10). Ein besonderer Vorteil der Amineliminierungsreaktionen ist die Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen wie z.B. Redoxreaktionen oder Halogenidinsertionen in Komplexe, wie sie häufig bei den üblichen Methathesereaktionen auftreten.

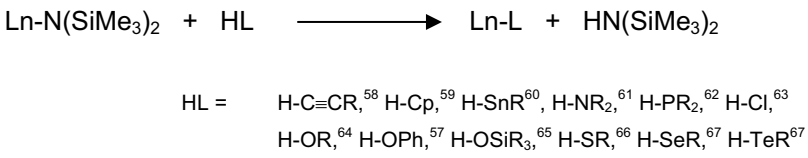


Abbildung 10 Schematische Darstellung der Silylamidroute.

Weitere Vorteile der Silylroute sind die einfache Verfügbarkeit von Mono- und heterobimetallischen Amiden, Reaktionsdurchführung in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln aufgrund der hohen Löslichkeit der monomeren Metallamide (keine Adduktbildung), milde Reaktionsbedingungen sowie Vermeidung von Halogenidadsorptionen. Weiterhin sind die einfache Reinigung des Produkts (Abdestillation des freien Amins zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum möglich (z.B. Sdp. $HN(SiMe_3)_2$: 125 °C)), donorfreie Produkte (der sterische Anspruch des abgegebenen Amins verhindert weitere Koordination an das Zentralmetall) sowie „quantitative Ausbeuten“ zu nennen.[32]

Aufgrund des sterischen Anspruches des $\{N(SiMe_3)_2\}^-$-Liganden sind jedoch nicht alle Substrate für diese Amineliminierungsreaktionen geeignet. So reagieren die $\{N(SiMe_3)_2\}^-$-Amide der großen Lanthanoide (z.B. Nd) mit HOC*t*Bu$_3$ (tritox-H) unter Ausbildung der entsprechenden Alkoxid-Komplexe.[68] Bei Verwendung der $\{N(SiMe_3)_2\}^-$-Komplexe der kleineren Lanthanoide (z.B Y, Dy) findet jedoch keine Reaktion statt. Werden stattdessen die sterisch weniger anspruchsvollen $\{N(SiHMe_2)_2\}^-$-Amide verwendet, findet die Reaktion auch mit den kleineren Seltenerdamiden statt (Abbildung 11). Wahrscheinlich wird die Reaktion mit HOC*t*Bu$_3$ durch die Dissoziation des THF-Moleküls und somit Freigabe einer Koordinationsstelle am Zentralmetall eingeleitet.

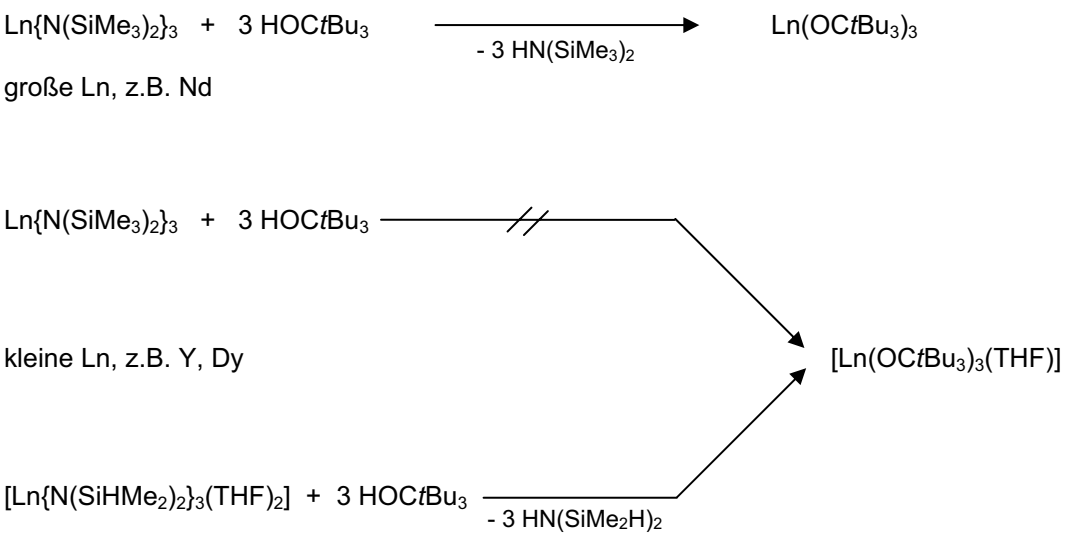


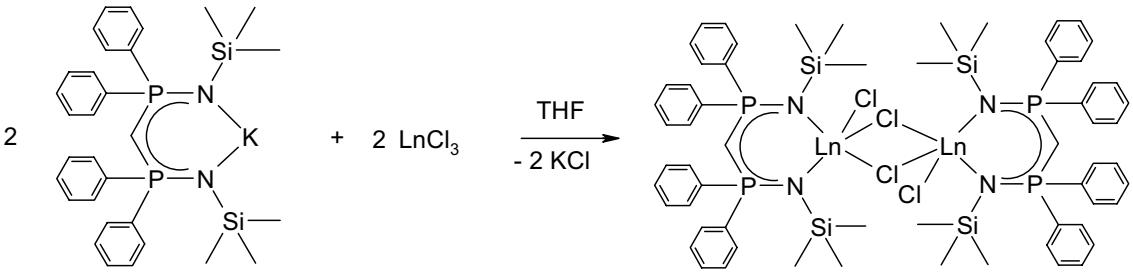
Abbildung 11 Reaktion von Ln{(N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$ und [Ln{(N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] mit HOC*t*Bu$_3$.

Diese sogenannte „erweiterte Silylamidroute“ stellt eine wertvolle Erweiterung der Silylamidroute dar. So kann durch die unterschiedliche Basizität der Amide (vgl. Kapitel 1.3.2) die Reaktivität des Zentralmetalls gesteuert werden. Die geringere sterische Abschirmung durch den Liganden begünstigt den Angriff eines protischen Reagenzes. Außerdem erleichtert der geringere Siedepunkt von HN(SiHMe$_2$)$_2$ (93-95°C) die Abtrennung des freien Amins.[32]

1.3.4 Bis(phosphinimino)methanid als Ligandsystem

Der sterisch anspruchsvolle Bis(phosphinimino)methan-Ligand $(Me_3SiNPPh_2)_2CH_2$[34] kann durch eine geeignete Base deprotoniert werden.[69] Die einfach deprotonierte Spezies wurde bereits erfolgreich in der Haupt- und Übergangsmetallchemie als Ligand eingesetzt.[70,71,72,73] Die zweifach deprotonierte Form wurde von Cavell *et al.* beschrieben.[74] Während der monoanionische Ligand mit Zentralmetallen Chelatkomplexe bildet, beobachtet man bei den dianionischen Liganden carbenartige Bindungsverhältnisse.

Der monoanionische Bis(phosphinimino)methanid -Ligand wurde zuerst von unserer Arbeitsgruppe in die Lanthanoidchemie eingeführt.[75] Die Umsetzung des Kaliumsalzes des Liganden mit einem geringen Überschuss an $LnCl_3$ in THF ergibt nach Filtration das erwünschte Produkt. Überraschenderweise liegt der Komplex als Dimer vor, wobei zwei Metallzentren asymmetrisch über zwei Chloratome μ-verbrückt sind (Abbildung 12) und in der Ln_2Cl_2-Ebene ein kristallographisches Inversionszentrum besitzt.



Ln = Y, Sm, Dy, Er, Yb, Lu

Abbildung 12 Synthese von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LnCl_2]_2$.[75]

Der Ligand ist chelatisierend über die beiden Trimethylsilylimingruppen an das Zentralmetall gebunden. Der gebildete sechsgliedrige Metallazyklus (N1-P1-C1-P2-N2-Ln) liegt in einer Wannenkonformation vor, wobei das Methin-Kohlenstoffatom und das Metallatom aus der nahezu planaren P_2N_2-Ebene

herausragen. Der Grund ist eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Methin-Kohlenstoffatom und dem Zentralmetall, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und DFT-Rechnungen belegt werden kann. Die Kristallstruktur von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LuCl_2]_2$ ist in Abbildung 13 gezeigt.[75]

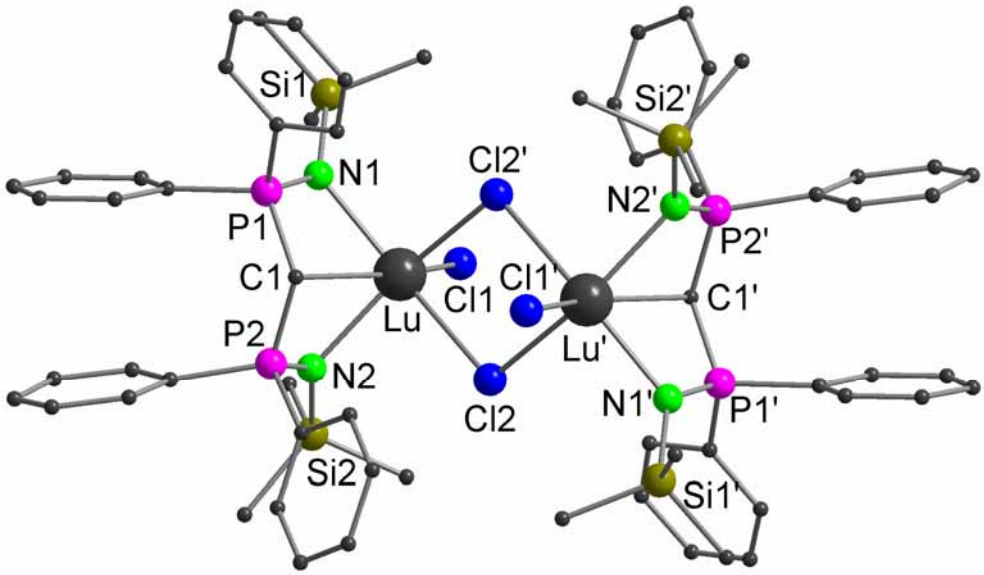


Abbildung 13 Molekülstruktur von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LuCl_2]_2$ im Festkörper.

Diese Komplexe kann man weiter derivatisieren. So können zum Beispiel die restlichen Chloratome durch Diphenylamid (NPh_2^-)-Liganden ersetzt werden. Die erhaltene Verbindung ist monomer. Ebenso geeignete Liganden für die Derivatisierung sind Cp, Cp* und $\{N(PPh_2)_2\}^-$. Unsere Abreitsgruppe konnte zeigen, dass der einfach chlorsubstituierte Komplex $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln\{N(PPh_2)_2\}Cl]$ (Ln = Y, La, Nd, Yb) sowie der heteroleptische Komplex $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}La\{N(PPh_2)_2\}(NPh_2)]$ aktive, effektive Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von ε-Caprolacton und die Polymerisation von Methylmetacrylat sind.[76] Weiterhin wurde der Komplex $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln(\eta^8\text{-}C_8H_8)]$ als Katalysator für die Hydroaminierung/Zyklisierung verwendet.[77]

2 Aufgabenstellung

Aufgrund der erfolgreichen Verwendung von Bis(phosphinimino)methanid-Liganden in der Lanthanoidchemie und der Einsatz solcher Komplexe in der Katalyse der Ringöffnungspolymerisation von ε-Caprolacton und der Polymerisation von Methylmetacrylat[76] sollten geeignete Komplexe für die Hydroaminierung hergestellt werden. Die Verbindungen sollten durch Umsetzung von Lanthanoid-Silylamidokomplexen mit dem Neutralliganden $(Me_3SiNPPh_2)_2CH_2$ über die erweiterte Silylamidroute hergestellt werden. Zuerst sollten die Reaktionsbedingungen für diese Reaktion bestimmt werden. Anschließend sollten homologe Verbindungen mit ausgesuchten Vertretern der leichten bis schweren Lanthanoide synthetisiert und eine möglichst umfassende Charakterisierung dieser Seltenerdmetallkomplexe durchgeführt werden. Die katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungen sollten in Zusammenarbeit mit Agustino Zulys in unserer Arbeitsgruppe ermittelt werden.

Aufgrund der erfolgreichen Synthese von Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Derivaten und deren Verwendung als Liganden in der Haupt- und Übergangsmetallchemie waren wir interessiert, dieses Ligandensystem in die Amido-Metallchemie der Seltenerdmetalle einzuführen. Dazu war es notwendig, zuerst die Reaktionsbedingungen sowie geeignete Aufarbeitungs- und Kristallisationsmethoden für die Umsetzung mit wasserfreien Lanthanoidtrichloriden zu untersuchen. Als Mustersystem wurde das Lithiumsalz *cis*-$[(t\text{BuNLi}\cdot\text{THF})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ gewählt, da es sehr einfach und kostengünstig darzustellen ist. Außerdem wurde dieses Ligandsystem schon erfolgreich in der Haupt- und Übergangsmetallchemie eingesetzt. Nach der Synthese von Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Lanthanoid-Komplexen sollten diese derivatisiert werden. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf den Alkylen und Amiden, da diese Liganden geeignete Abgangsgruppen für katalytische Reaktionen sind.

Neben den Lanthanoiden sollte der Neutralligand mit Aluminiumalkylen umgesetzt werden, da Aluminiumverbindungen ebenfalls erfolgreich für

organische Transformationsreaktionen eingesetzt werden können. Auch hier sollten zuerst die Reaktionsbedingungen sowie geeignete Aufarbeitungs- und Kristallisationsmethoden entwickelt werden.

Nach erfolgreicher Synthese der Lanthanoidkomplexe mit dem Modellsystem *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] sollten auch Derivate des Bis(*t*-butylamino)cyclodiphosph(III)azan-Ligandes synthetisiert werden. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Synthese sterisch anspruchsvollerer Bis(amino)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe. Da wir auch an chiralen Liganden interessiert sind, sollten ebenfalls chirale Derivate des Ligandsystems synthethisiert werden. Als chirale Komponenten wurden die käuflich erhältlichen, primären Amine H_2N(*R,S*-*CHMePh) ausgewählt.

Um das Koordinationsverhalten des chiralen Amines zu untersuchen, sollte zunächst ein einfaches, chirales P-N-Ligandsystem synthetisiert werden. Es wurden die leicht zugänglichen Enantiomere von HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) gewählt.[78] Basierend auf den Erfahrungen in der Zirkonocenchemie[79] sollten Derivate mit den chiralen P-N-Liganden synthetisiert werden. Dazu war es notwendig, dass zunächst geeignete Transferreagenzien in Form der Lithiumkomplexe {N(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2)}$^-$ synthetisiert werden, die für die Darstellung der eigentlichen Komplexe durch Metathesereaktionen mit Zirkonocendichlorid verwendet werden können. Die Verwendung des Ligandsystems in der Lanthanoidchemie wurde kürzlich von unserer Arbeitsgruppe vorgestellt.[80]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bis(phosphinimino)methanid-bis-dimethylsilylamid-Komplexe

3.1.1 Bis(phosphinimino)methanid als Ligandsystem in der Katalyse

In der Organolanthanoidchemie erweisen sich besonders Alkyl-, Amido- und Hydrido-Cyclopentadienylkomplexe wie $[(\eta^5\text{-Cp*})_2\text{LnR}]$ (R = $CH(SiMe_3)_2$, $N(SiMe_3)_2$, H) als hocheffiziente Katalysatoren[81] für eine ganze Reihe an Olefintransformationen wie die Hydrogenierung,[82,83,84,85] Polymerisation,[86,87,88] Hydroaminierung,[84,89] Hydrosilylierung,[90,91] Hydroborierung[92] und Hydrophosphinierung.[93] Neben den ausführlich untersuchten Cyclopentadienylkomplexen gibt es auch cyclopentadienylfreie Amido- oder Alkoxylanthanoide, welche ebenfalls effektive Katalysatoren für die Hydroaminierung sind.[94,95,96,97] Wie in der Einleitung vorgestellt wurde der Bis(phosphinimino)methanid-Ligand $\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}^-$ von unserer Arbeitsgruppe als Alternative für den Cyclopentadienylliganden in die Yttrium- und Lanthanoidchemie eingeführt. Sie berichten von der Verwendung der Bis(phosphinimino)methanid-Komplexe in der homogenen Katalyse (Kap. 1. 3.4).

3.1.2 Synthese von $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (Ln = Y (1a), La (1b), Sm (1c), Ho (1d) und Lu (1e))

Die Synthese von $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**) und Lu (**1e**)) (Anwander Amide) wurde zum ersten Mal von der Arbeitsgruppe von R. Anwander beschrieben.[47] Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von $LnCl_3(THF)_2$ mit $LiN(SiHMe_2)_2$ in *n*-Pentan.

Zur Vermeidung von Nebenprodukten und zur leichteren Abtrennung des Alkalichlorides wird im Unterschied zur Anwander-Route nun $KN(SiHMe_2)_2$ als Transferreagenz verwendet. Die Synthese erfolgt durch direkte Umsetzung

von $LnCl_3$ (Ln = Y, La, Sm, Ho, Lu) mit 2.9 Äquivalenten $KN(SiHMe_2)_2$[40] in THF. Somit können die Seltenerdamide **1a-e** im Vergleich zu der von Anwander *et al.* beschriebenen zweistufigen Synthese in sehr guten Ausbeuten in einer Eintopfreaktion hergestellt werden (Abbildung 14).

$$LnCl_3 + 3\ KN(SiHMe_2)_2 \xrightarrow[-\ 3\ KCl]{THF} [Ln\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)_2]$$

Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**), Lu (**1e**)

Abbildung 14 Synthese von $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ in einer „Eintopfreaktion".

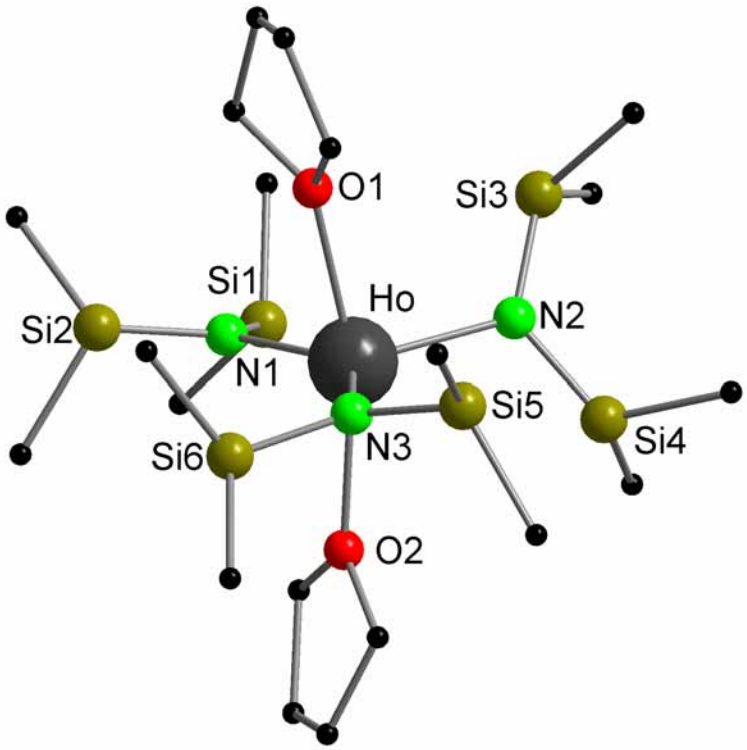


Abbildung 15 Molekülstruktur von **1d** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ho-N1 227.0(2), Ho-N2 223.5(2), Ho-N3 227.8(2), Ho-O1 238.5(2), Ho-O2 240.4(2), Ho-Si4 329.60(9), Ho-Si6 330.50(10); N1-Ho-N2 110.69(10), N1-Ho-N3 135.14(10), N2-Ho-N3 114.05(10), N1-Ho-O1 88.00(7), N2-Ho-O1 95.32(8), N3-Ho-O1 84.81(8), N1-Ho-O2 87.32(8), N2-Ho-O2 101.70(8), N3-Ho-O2 86.96(8), O1-Ho-O2 162.92(8).

Die Verbindungen **1a-c** und **1e** wurden bereits beschrieben.[47,48,98] Die analoge Holmium-Verbindung **1d** wurde mittels Ramanspektroskopie und

Elementaranalyse charakterisiert. Die charakteristischen Si-H Schwingungen von **1d** beobachtet man im Ramanspektrum bei 2013cm^{-1} und 2076cm^{-1}. Die Molekülstruktur von **1d** im Festkörper konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 15). Verbindung **1d** besitzt im Festkörper eine verzerrt trigonal bipyramidale Struktur und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen **1d** in der Elementarzelle und ist erwartungsgemäß isostrukturell zu den bereits beschriebenen Verbindungen **1a-c** und **1e**.[47,48,98]

3.1.3 Synthese von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Ln{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (Ln = Y (2a), La (2b), Sm (2c), Ho (2d) und Lu (2e))

Die Zielverbindungen [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Ln{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**) und Lu (**2e**)) können auf drei unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt werden. Verbindungen **2a-e** können via einer Amin-Eliminierungsreaktion ausgehend von den Seltenerdamiden **1a-e** durch Umsetzung mit (Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH$_2$[34] in siedendem Toluol erhalten werden (Abbildung 16). Diese Methode ergibt die höchsten Ausbeuten und die saubersten Produkte und wurde für alle fünf Verbindungen angewendet. Im Gegensatz zu der bekannten Reaktion von Samariumtris(dicyclohexylamid) und (Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH$_2$, welche unter ähnlichen Reaktionsbedingungen [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$C}Sm(NCy$_2$)·THF] ergibt,[99] werden bei der Verwendung von **1a-e** als Ausgangsmaterial keine carbenartigen Nebenprodukte beobachtet. Die Verbindungen **2a** und **2c** können ebenfalls durch Umsetzung von einem Äquivalent [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}LnCl$_2$]$_2$ (Ln = Y, Sm)[75] und zwei Äquivalenten KN(SiHMe$_2$)$_2$ erhalten werden (Abbildung 16). Die einfachste Möglichkeit, **2b** herzustellen, ist eine Eintopfreaktion ausgehend vom Kaliummethanid [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}K],[75] welches mit wasserfreiem Lanthantrichlorid und KN(SiHMe$_2$)$_2$ in einem molaren Verhältnis von 1:1:2 in THF umgesetzt wird. Unglücklicherweise sind die Ausbeuten im Vergleich zu den anderen Methoden geringer, da das Produkt durch mehrfache Umkristallisation aufgereinigt werden muss (Abbildung 16).

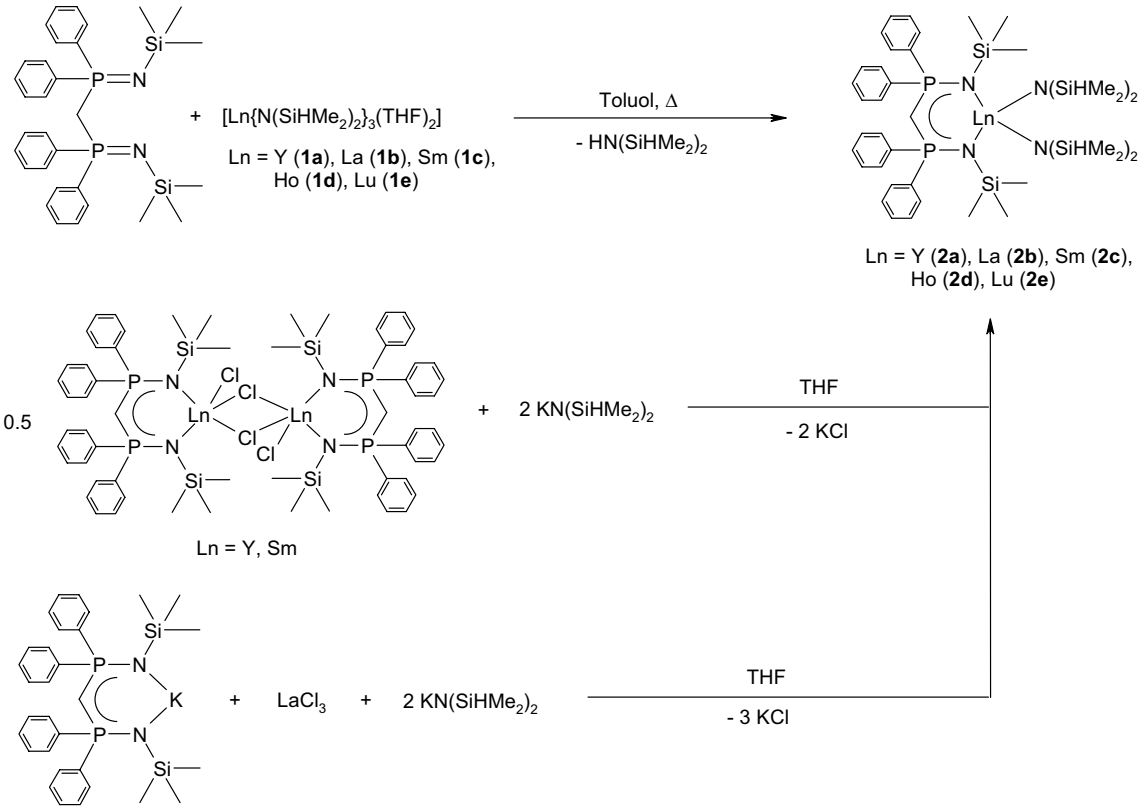


Abbildung 16 Synthese von [{$(Me_3SiNPPh_2)_2CH$}Ln{$N(SiHMe_2)_2$}$_2$] **2a-2e**.

Um den Einfluss des Ionenradius der Lanthanoide auf die Komplexgeometrie zu untersuchen, wurden Komplexe mit kleinsten (Lu), größten (La) sowie mit ausgewählten mittelgroßen Seltenerdmetallen synthetisiert. Die Verbindungen **2a-e** wurden mittels den analytischen/spektroskopischen Standardtechniken ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie sowie Ramanspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Von allen Verbindungen konnte die Molekülstruktur im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **2a, 2b** und **2e** beobachtet man die charakteristischen Signale der beiden unterschiedlichen Substituenten. Beobachtet werden ein Singulett für die $SiMe_3$-Gruppe (δ 0.12ppm (**2a**), 0.13ppm (**2b**), 0.12ppm (**2e**)) sowie ein Triplett der CH-Gruppe (δ 2.36ppm (**2a**), 2.65ppm (**2b**), 2.77ppm (**2e**)) und ein wenig charakteristisches Multiplett der Phenylgruppen des {$(Me_3SiNPPh_2)_2CH$}$^-$ Liganden sowie ein Dublett (δ 0.60ppm (**2a**), 0.56ppm (**2b**), 0.64ppm (**2e**)) und ein Septett (δ 5.50ppm (**2a**), 5.44ppm (**2b**), 5.45ppm (**2e**)) für die {$N(SiHMe_2)_2$}$^-$ Gruppen. Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-

Spektrum beobachtet man die charakteristischen Signale des $\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}^-$ Liganden der Verbindungen **2a, 2b** und **2e** (δ 20.1 (**2a**), 17.1 (**2b**), 20.6 (**2e**)). Aufgrund des paramagnetischen Einflusses von **2c** beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals (δ 26.3) im Vergleich zu den diamagnetischen Verbindungen **2a, 2b** und **2e**. Im Vergleich zu den ^1H- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der unsubstituierten Bis(phosphinimino)methanid-Verbindungen $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LnCl_2]_2$ (Ln = Y, Sm, Lu) lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen.[75] Ähnliche chemische Verschiebungen findet man ebenfalls für die heteroleptischen Verbindungen $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln(NPh_2)_2]$.[75]

Die Komplexe **2a-e** kristallisieren bedingt durch die ähnlichen Ionenradien der Seltenerdmetalle isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen Komplex pro Elementarzelle (Abbildung 17). Der Koordinationspolyeder um das Zentralmetall wird durch die $\{N(SiHMe_2)_2\}^-$ Gruppen und den $\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}^-$ Liganden bestimmt. Durch Koordination der Stickstoffatome der beiden Trimethylsilylimingruppen an das Seltenerdmetall wird ein sechsgliedriger N1-P1-C1-P2-N2-Ln-Metallazyklus gebildet. Die Ln-N Bindungsabstände vergrößern sich wie erwartet linear mit zunehmendem Ionenradius des Zentralmetalls. Der Metallazyklus liegt in Wannenkonformation vor, wobei das zentrale Kohlenstoffatom und das Lanthanoidatom aus der nahezu planaren N_2P_2-Ebene herausragen. Eine analoge Anordnung wird beispielsweise auch für die unsubstituierten Bis(phosphinimino)methanid-Verbindungen $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LnCl_2]_2$ (Ln = Y, Sm, Lu)[75] sowie Verbindungen $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln(NPh_2)_2]$[75] gefunden. Eine ausführliche Diskussion findet man in der Literatur. [75,100] Der Abstand des Methanid-Kohlenstoffatoms (C1) und dem Seltenerdmetallatom (269.7(4)pm (**2a**), 287.5(4)pm (**2b**), 277.1(3)pm (**2c**), 268.5(3)pm (**2d**), 264.7(4)pm (**2e**)) ist länger als die durchschnittlichen Ln-C Abstände; was aber auch schon bei dreizähniger Koordination des Liganden in anderen Verbindungen beobachtet wurde.[75,76,77] Im Vergleich zu den ^1H NMR spektroskopischen Ergebnissen für die diamagnetischen Verbindungen **2a, 2b** und **2e** sind die beiden

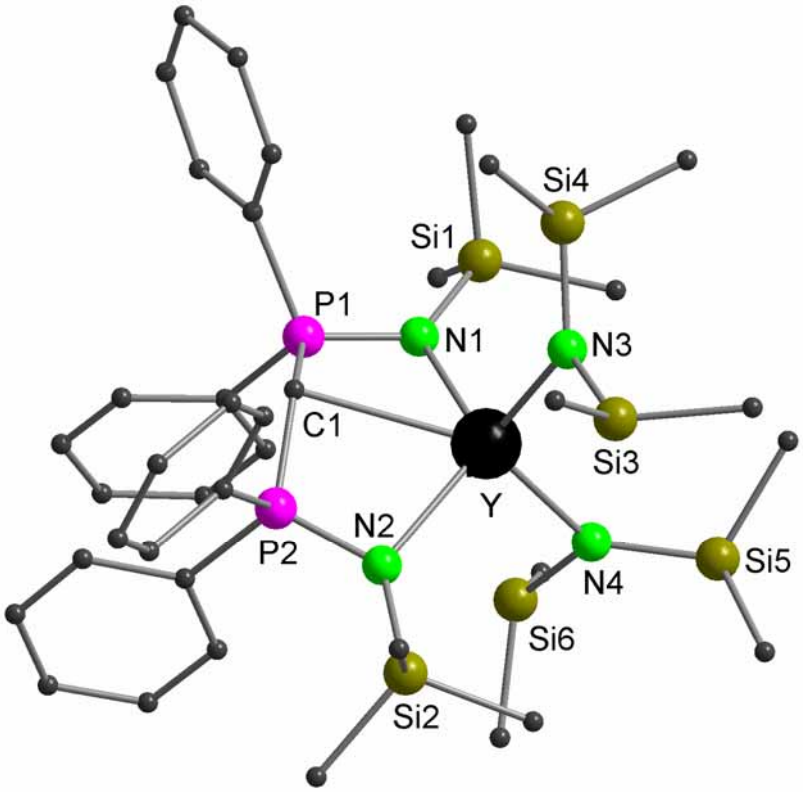


Abbildung 17 Molekülstruktur von **2a** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (auch für isostrukturelle Verbindungen **2b** – **2e**): **2a**: Y-C1 269.7(4), Y-N1 240.3(3), Y-N2 239.3(3), Y-N3 225.0(4), Y-N4 226.0(3), Y-Si3 329.22(15), Y-Si4 346.10(14), Y-Si6 313.31(13); N1-Y-N2 119.91(12), N1-Y-C1 64.42(12), N2-Y-C1 64.56(12), Y-N4-Si5 134.6(2), Y-N4-Si6 103.5(2). **2b**: La-C1 287.5(4), La-N1 253.6(2), La-N2 253.6(3), La-N3 241.5(3), La-N4 239.7(3), La-Si3 344.40(12), La-Si4 347.68(13), La-Si6 328.48(12); N1-La-N2 112.05(9), N1-La-C1 60.75(9), N2-La-C1 60.49(9), La-N4-Si5 130.7(2), La-N4-Si6 105.6(2). **2c**: Sm-C1 277.1(3), Sm-N1 245.6(2), Sm-N2 244.3(2), Sm-N3 230.9(3), Sm-N4 231.8(3), Sm-Si3 332.71(11), Sm-Si4 348.28(11), Sm-Si6 319.35(11); N1-Sm-N2 116.50(8), N1-Sm-C1 62.69(8), N2-Sm-C1 62.63(8), Sm-N4-Si5 132.5(2), Sm-N4-Si6 104.49(13). **2d**: Ho-C1 268.5(3), Ho-N1 239.2(3), Ho-N2 238.6(2), Ho-N3 225.2(3), Ho-N4 225.7(3), Ho-Si3 330.11(11), Ho-Si4 343.81(11), Ho-Si6 313.42(9); N1-Ho-N2 119.43(9), N1-Ho-C1 64.21(9), N2-Ho-C1 64.57(9), Ho-N4-Si5 134.69(15), Ho-N4-Si6 103.59(13). **2e**: Lu-C1 264.7(4), Lu-N1 235.6(3), Lu-N2 234.2(4), Lu-N3 220.7(4), Lu-N4 222.0(4), Lu-Si3 330.42(13), Lu-Si4 339.53(13), Lu-Si6 310.34(14); N1-Lu-N2 121.25(12), N1-Lu-C1 65.11(12), N2-Lu-C1 65.64(13), Lu-N4-Si5 135.0(2), Lu-N4-Si6-Lu 103.8(2).

$\{N(SiHMe_2)_2\}^-$ Gruppen im Festkörper nicht äquivalent. Die auf der sterisch gehinderten Seite (*cis* zu C1) liegende $\{N(SiHMe_2)_2\}^-$ Gruppe ist symmetrisch ausgerichtet, während die andere $\{N(SiHMe_2)_2\}^-$ Gruppe (*trans* zu C1) asymmetrisch ist und sich am besten mit der in $[(C_5HPh_4)_2La\{N(SiHMe_2)_2\}]$ gefundenen Geometrie vergleichen lässt.[101] Ein Siliziumatom der asymmetrischen Gruppe (Si6) besitzt einen geringeren Abstand zum Metallzentrum als die Siliziumatome der symmetrischen $\{N(SiHMe_2)_2\}^-$ Gruppe (Ln-Si6 313.31(13)pm (**2a**), 328.48(12)pm (**2b**), 319.35(11)pm (**2c**), 313.42(9)pm (**2d**), 310.34(14)pm (**2e**) vs. Ln-Si3 329.22(**15**)pm (**2a**), 344.40(12)pm (**2b**), 332.71(11)pm (**2c**), 330.11(11)pm (**2d**), 330.42(13)pm (**2e**) und Ln-Si4 346.10(14)pm (**2a**), 347.68(13)pm (**2b**), 348.28(11)pm (**2c**), 343.81(11)pm (**2d**), 339.53(13)pm (**2e**)).

Ein ähnlicher Effekt wird in der Verbindung $[(C_5HPh_4)_2La\{N(SiHMe_2)_2\}]$ für eins der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle beobachtet (326.1(2)pm vs. 347.2(2)pm).[101] Begleitend zu diesem Effekt wird eine Abnahme des Ln-N-Si Bindungswinkels (Ln-N4-Si6 103.5(2)° (**2a**), 105.6(2)° (**2b**), 104.49(13)° (**2c**), 103.59(13)° (**2d**), 103.8(2)° (**2e**) vs. 134.6(2)° (**2a**), 130.7(2)° (**2b**), 132.5(2)° (**2c**), 134.69(15)° (**2d**), 135.0(2)° (**2e**) für Ln-N4-Si5) in **2a-e** beobachtet. Dies deutet auf eine schwache, monoagostische β-SiH-Wechselwirkung hin, welche schon für andere Dimethylsilylamid-Seltenerdmetallkomplexe beschrieben wurde.[101,102] Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen der $\{N(SiHMe_2)_2\}^-$ Gruppen (Ln-N3 225.0(4)pm (**2a**), 241.5(3)pm (**2b**) 230.9(3)pm (**2c**), 225.2(3)pm (**2d**), 220.7(4)pm (**2e**) und Ln-N4 226.0(3)pm (**2a**), 239.7(3)pm (**2b**) 231.8(3)pm (**2c**), 225.7(3)pm (**2d**), 222.0(4)pm (**2e**)) gleichen denen, welche im Ausgangsmaterial $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$, gefunden werden. Sie sind aber kürzer als die Ln-N-Bindungsabstände des $\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}^-$ Liganden (Ln-N1 240.3(3)pm (**2a**), 253.6(2)pm (**2b**) 245.6(2)pm (**2c**), 239.2(3)pm (**2d**), 235.6(3)pm (**2e**) und Ln-N2 239.3(3)pm (**2a**), 253.6(3)pm (**2b**) 244.3(2)pm (**2c**), 238.6(2)pm (**2d**), 234.2(4)pm (**2e**)).

3.1.4 Synthese von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}La{N(SiMe$_3$)$_2$}$_2$]

Die erfolgreiche Synthese von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Ln{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] **2a-2e** sowie deren katalytischen Eigenschaften als Hydroaminierungs- und Hydrosilylierungskatalysator führte zu der Überlegung, die Bis(dimethylsilyl)amidliganden durch die sterisch anspruchsvolleren Bis(trimethylsily)amide zu ersetzen. Es sollte untersucht werden, in wie weit der höhere pKs-Wert von HN(SiMe$_3$)$_2$ (pKs(THF) = 25.8),[41] der somit eine stärkere Base darstellt als HN(SiHMe$_2$)$_2$ (pKs = 22.8),[40] einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften besitzt. Jedoch führt die Synthese von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}La{N(SiMe$_3$)$_2$}$_2$] durch Umsetzung von [La{N(SiMe$_3$)$_2$}$_3$] mit (Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH$_2$ in siedendem Toluol nicht zum gewünschten Zielprodukt. Der Versuch wurde mehrmals mit verschiedenen Reaktionszeiten und Ansatzgrößen durchgeführt. Es konnte jedoch jedes Mal nur ein Produktgemisch isoliert werden, das sich nicht durch fraktionierte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln trennen ließ. Um die Reaktionsbedingungen auszutesten, wurde die Reaktion im NMR-Maßstab in d$_8$-Toluol in einem unter Vakuum abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt. Bei einer Reaktionszeit von drei Tagen bei 110°C erfolgte ein nahezu vollständiger Umsatz zum Zielprodukt [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}La{N(SiMe$_3$)$_2$}$_2$] (Abbildung 18), was durch die Änderung der chemischen Verschiebungen im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum verfolgt wurde. Am Ende der angegebenen Reaktionszeit konnte noch eine signifikant kleine Menge des freien Liganden (Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH$_2$ (δ -4.8ppm) neben der Hauptmenge des Produktes (δ 20.3ppm) gefunden werden. Jedoch scheiterte auch dieses Mal die Übertragung vom NMR-Maßstab auf den Labormaßstab.

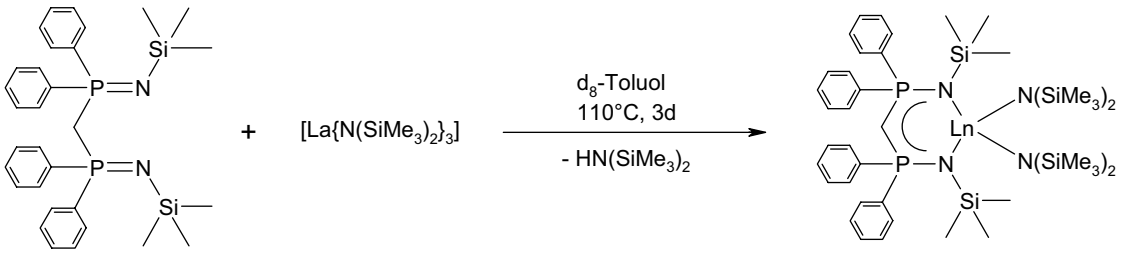


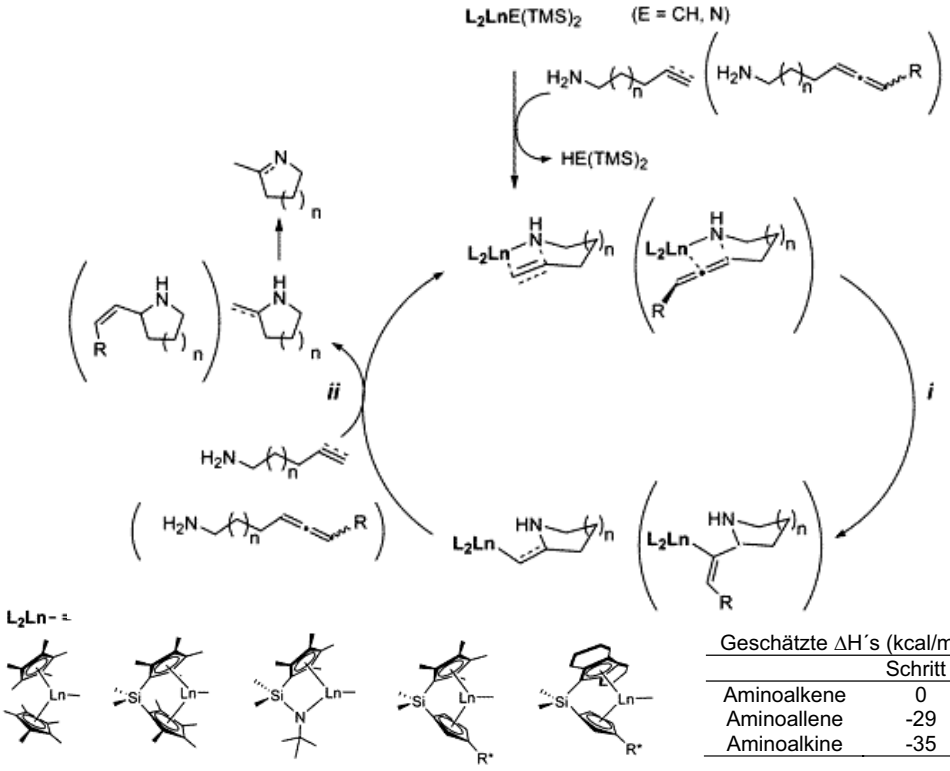
Abbildung 18 Synthese von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}La{N(SiMe$_3$)$_2$}$_2$].

Eventuell führt eine Reaktion in einer Ampulle bzw. längerer Reaktionszeit zum gewünschten Produkt. Aufgrund der Ergebnisse aus den katalytischen Untersuchungen, dass [La{(N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$]-Komplexe aktivere Katalysatoren für die Hydrosilylierung sind (Kapitel 3.1.5.2), wurde von einer weiteren Verfolgung des Themas abgesehen.

3.1.5 Katalytische Eigenschaften der Seltenerdmetallkatalysatoren [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Ln{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (Ln = Y (2a), La (2b), Sm (2c), Ho (2d) und Lu (2e))

3.1.5.1 Allgemeiner Überblick zu der Hydroaminierung

Eine Hydroaminierung bzw. Hydrosilylierung ist in Analogie zu der Hydroborierung eine formale Addition einer N-H/Si-H Bindung an eine Doppelbindung. Der Mechanismus der Hydroaminierung/Zyklisierung von Aminoolefinen katalysiert durch Organolanthanoide wurde im Detail von der Arbeitsgruppe von Marks *et al.* aufgeklärt (Abbildung 19).[103]



Geschätzte ΔH´s (kcal/mol)		
	Schritt *i*	Schritt *ii*
Aminoalkene	0	-13
Aminoallene	-29	0
Aminoalkine	-35	0

Abbildung 19: Katalysezyklus der Hydroaminierung/Zyklisierung.[103]

Der Katalysezyklus wird durch die Bildung eines Amido-Komplexes aus $L_2LnE(SiMe_3)_2$ und dem freien Amin H_2N-R initiiert. Über einen viergliedrigen Übergangszustand folgt der irreversible Schritt der intramolekularen Olefininsertion in die Ln-N-Bindung (Schritt i) mit anschließender Hydrolyse der Ln-C-Bindung durch ein weiteres Substratmolekül (Schritt ii) unter Bildung des Prekatalysators L_2Ln-N(H)-R. Thermodynamische Betrachtungen zeigen, dass die Olefininsertionen (Schritt i) von Aminoallenen und Aminoalkinen exothermer sind (29kcal/mol bzw. 35cal/mol) als die Insertion der Aminoalkene (0kcal/mol). Die Hydrolyse der Ln-C-Bindung (Schritt ii) bei Aminoalkenen ist allerdings am exothermsten (13kcal/mol vs. 0kcal/mol bei Aminoallenen und Aminoalkinen). Geschwindigkeitsbestimmend ist daher der erste Schritt bei Aminoallenen und -alkinen und der zweite Schritt bei den Aminoalkenen. Eine ausführliche, theoretische Betrachtung der Hydroaminierung wurde kürzlich von Tobisch vorgestellt.[104]

3.1.5.2 Hydroaminierung und Hydrosilylierung in Abhängigkeit des Zentralmetalles

In Zusammenarbeit mit Agustino Zulys wurden in unserer Arbeitsgruppe die Verbindungen **2a-2e** auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren für die Hydroaminierung und Hydrosilylierung untersucht. Es wurde zuerst die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroaminierung/ Zyklisierung von der Größe des Zentralmetalls untersucht. Als Substrat dient 1-(2-Propenyl)-cyclohexanmethanamin, welches mit einer Katalysatormenge von 1.1mol-% bei 60°C quantitativ zu dem zyklischen Katalyseprodukt umgesetzt wird (Abbildung 20).

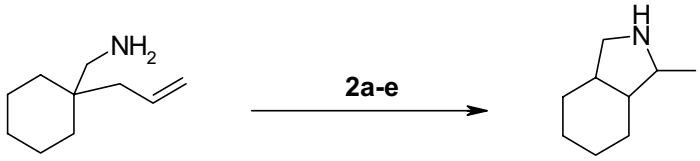


Abbildung 20 Hydroaminierung/Zyklisierung von 1-(2-Propenyl)-cyclohexanmethanamin.

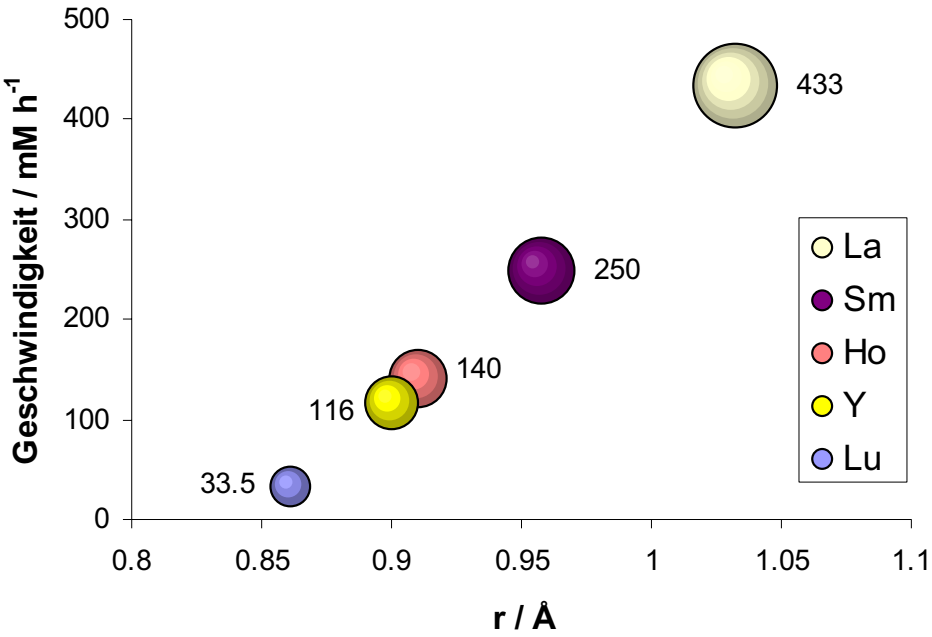


Abbildung 21: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion von 1-(2-Propenyl)-Cyclohexanmethanamin vom Ionenradius der Zentralmetalle der Katalysatoren **2a-e**.

Im Gegensatz zur Hydroborierung entsteht bei der Addition der N-H-Bindung an die Doppelbindung das Markovnikov-Produkt in quantitativen Ausbeuten. In Analogie zu den von Marks *et al.* beschrieben Lanthanoid-Metallocenkatalysatoren[89] steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Ionenradius[7] an, wobei in beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Lanthanverbindung am höchsten ist (Abbildung 21).

Neben der intramolekularen Hydroaminierung wurde auch die Reaktivität der Katalysatoren für die intermolekulare Hydrosilylierung untersucht, da die Hydrosilylierung von Alkenen generell eine der vielfältigsten und effizientesten Methoden zur Synthese von Alkylsilanen und deren Derivaten ist. Gewöhnlich werden sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lanthanoid-Alkyl- und Hydridkomplexe für diese Reaktionen verwendet. Bisher gibt es nur ein Beispiel, bei dem ein etwas stabilerer Seltenerdamid-Komplex, $[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$, als Katalysator für die Hydrosilylierung verwendet wird. In Analogie zur Hydroaminierung wurde der Einfluss des Ionenradius auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrosilylierung untersucht. Bei der Umsetzung der Substrate 1-Hexen und $PhSiH_3$ mittels der Katalysatoren **2a-e** entsteht in

nahezu quantitativen Ausbeuten das Anti-Markovnikov-Produkt Hexyl(phenyl)silan (Abbildung 22).

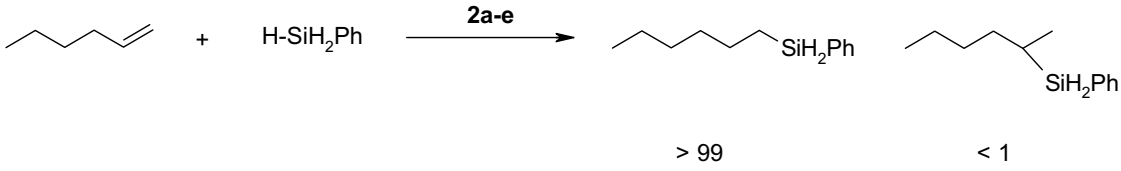


Abbildung 22 Hydrosilylierung von 1-Hexen mit $PhSiH_3$.

Es zeigt sich die gleiche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wie bei der Hydroaminierung, bei der der Lanthankomplex ebenfalls am effektivsten ist (Tabelle 4). Die Substrate können mit dem Katalysator **2b** sogar bei Raumtemperatur quantitativ zu Hexyl(Phenyl)silan umgesetzt werden.

Tabelle 4: Hydrosilylierung von 1-Hexen mit Phenylsilan und den Verbindungen **2a-e**, $[La\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ und $[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$.

Nr.	Katalysator	Katalysator-menge [mol%]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%][a] (ratio n:iso)
1	**2a**	1.5	100	26	99 (99:1)
2	**2b**	1.5	RT	16	99 (99:1)
3	**2c**	1.5	100	6	99 (99:1)
4	**2e**	1.5	100	32	99 (99:1)
5	$[La\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$	3	RT	20	99 (99:1)
6	$[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$	3	RT	40	98[b] (96:4)

[a] berechnet aus ^{1}H NMR. [b] Ref. 105.

Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, werden von beiden möglichen Enantiomeren nur das anti-Markovnikov-Produkt in einem sehr hohen Enantiomerenüberschuss gebildet.

Die Hydrosilylierung mit dem Katalysator **2b** verläuft mit der Hälfte der Katalysatormenge schneller als mit $[La\{N(SiHMe_2)_2\}_3]$[105] (Tabelle 4, Eintrag 5) und mehr als doppelt so schnell wie $[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (Tabelle 4, Eintrag 6). Aus den Daten ist der sterische Einfluss der Trimethylsilylgruppen von $[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ auf die Geschwindigkeit der Hydrosilylierung gut zu erkennen. So verläuft die Hydrosilylierung mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Amid $[La\{N(SiHMe_2)_2\}_3]$ bei gleicher Katalysatormenge doppelt so schnell (Tabelle 4, Eintrag 5 und 6).

3.1.5.3 Sequentielle Hydroaminierung/Hydrosilylierung

Mit den diamagnetischen Katalysatoren **2a** und **2b** werden zum ersten Mal Seltenerdamide für eine sequentielle Hydroaminierungs-/Silylierungsreaktion verwendet. Bei dieser Reaktion wird in einem ersten Schritt eine intramolekulare Hydroaminierung mit einem ungesättigten Aminoalkin durchgeführt, und anschließend Phenylsilan an die entstandene Doppelbindung addiert (Abbildung 23).

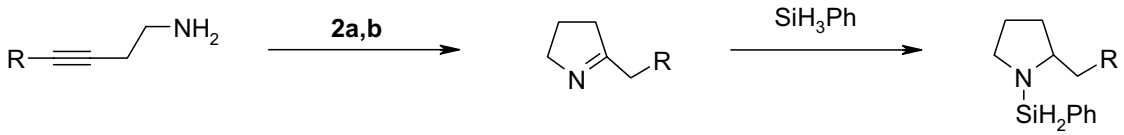
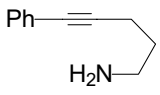
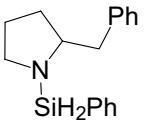
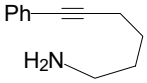
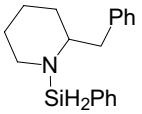
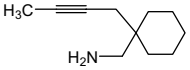
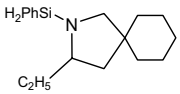


Abbildung 23 Kombinierte Hydroaminierung/Zyklisierung und Hydrosilylierung von Aminoalkinen.

Für diese Reaktionsfolge gibt es nur sehr wenige Beispiele aus der Übergangsmetallchemie. So gibt es neben den Titankomplexen[106] nur zwei weitere Iridiumkomplexe,[107] die für diese Reaktionsfolge verwendet wurden. Im Unterschied zu der Katalyse mit den Lanthanoidamiden **2a** und **2b** werden

die Reaktionen bei höherer Temperatur bzw. mit größerer Katalysatormenge durchgeführt. So ist z.B. der Katalysatoren **2b** aktiver als jeder andere Katalysator, der bisher für diese Reaktionsfolge verwendet wurde. Für die kombinierte Hydroaminierungs-/Silylierungsreaktion wurde eine Menge von 10mol% des Titankomplexes eingesetzt, während die Reaktion mit den Katalysatoren **2a,b** bereits mit einer geringeren Menge von 1.5mol% abläuft. Der erste Schritt, die Hydroaminierung/Zyklisierung eines Aminoalkines, verläuft mit dem Titankatalysator erst bei 105°C, während mit den Seltenerdkatalysatoren geringere Temperaturen (60°C) ausreichend sind (Tabelle 5). Der zweite Schritt, die Hydrosilylierung, verläuft mit den Seltenerdkatalysatoren bei wesentlich moderateren Bedingungen, mit **2b** sogar bei Raumtemperatur, während die Hydrosilylierung mit dem Titankatalysator ebenfalls nur bei 105°C verläuft. Die beiden erwähnten Iridiumkomplexe wurden jeweils nur für eine Reaktionsfolge verwendet.

Tabelle 5 Kombinierte Hydroaminierung/Zyklisierung und Hydrosilylierung von Aminoalkinen und Phenylsilan mit den Katalysatoren **2a** und **2b**.

Nr.	Substrat	Produkt	Katalysator[a)]	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%][b)]
1			**2a**	60	4	99
				60	4	99
			2b	60	4	99
				RT	4	70[c)]
2			**2a**	100	16	99
				RT	4	99
			2b	100	4	99
				RT	4	99
3			**2a**	RT	30	99
				RT	4	99
			2b	RT	16	99
				RT	4	99

[a)] Bedingung: 2 mol% Katalysator in C_6D_6, Erster Schritt: Hydroaminierung/Zyklisierung; zweiter Schritt: Hydrosilylierung. [b)] Berechnet aus ^{1}H NMR. [c)] Isolierte Ausbeute, Reaktion wurde in einem 2 mmol Maßstab durchgeführt.

Die Katalysatormenge beträgt zwar ebenfalls 1.5 mol%, die Hydrosilylierung findet jedoch bei 60°C statt. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, verläuft die sequentielle Hydroaminierung/Hydrosilylierung mit den Seltenerd-katalysatoren **2a** und **2b** in sehr hohen Ausbeuten bei den vergleichsweise moderatesten Bedingungen. Stellvertretend für eine ganze Anzahl an untersuchten Substraten wurden drei unterschiedlich substituierte Aminoalkine ausgewählt (Tabelle 5). Wie anhand der Ergebnisse der Hydroaminierung/Zyklisierung (Abbildung 21) und der Silylierung (Tabelle 4) erwartet, verläuft die Reaktion mit dem Katalysator **2b** am schnellsten unter den vergleichsweise moderatesten Bedingungen. Mit allen Substraten findet der zweite Reaktionsschritt, die Hydrosilylierung, innerhalb kürzester Zeit bei Raumtemperatur statt. Im Gegensatz zur Literatur werden die Produkte isoliert und nicht hydrolytisch aufgearbeitet. So stehen die wertvollen Silane für weitere Derivatisierungsreaktionen, z.B. Umsetzung mit Alkoholen etc., zur Verfügung.

3.2 Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe

3.2.1 Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane als Ligandsystem

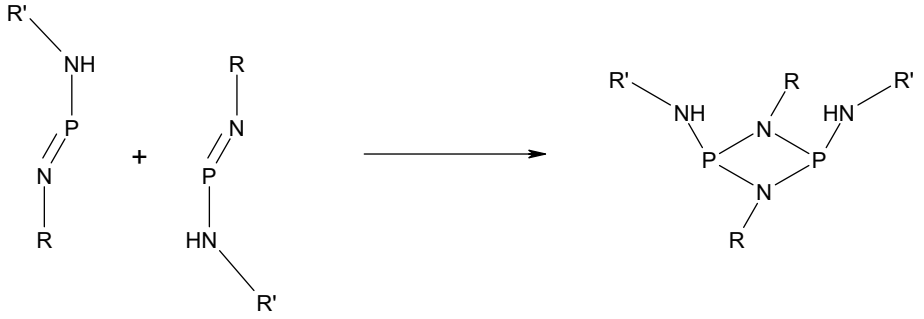
Die verwandten Elemente Stickstoff und Phosphor bilden zusammen Verbindungen größter struktureller Vielfalt, mehr als jede andere Elementkombination einer jeweiligen Gruppe im Periodensystem. Von diesen Verbindungen haben die Phosphazane die größte Aufmerksamkeit erfahren, da sie als Vorstufen bei der Synthese von P-N-Polymeren und hybrid-(organisch-anorganisch)-Materialien dienen.[108,109] Die zyklischen und azyklischen Phosphazane sind P-N-Verbindungen, die bekannt sind für ihre Stabilität und ihre einfache Synthese. Eine wichtige Unterklasse sind die sogenannten Cyclodiphosph(III)azane.* Obwohl sie schon seit dem späten

---

* Die exakten Nomenklaturregeln und Benennungen werden im Übersichtsartikel von Stahl diskutiert.[110]

19. Jahrhundert bekannt sind,[111] erfolgte die vollständige Charakterisierung erst in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts.[112] Bis Ende der sechziger Jahre wurde die dimere Struktur dieser Verbindungen bezweifelt,[113] da erst 1971 die Röntgenstruktur des zentralen, viergliedrigen $(PN)_2$-Ringes aufgeklärt werden konnte.[114] Die Strukturaufklärung hatte einen katalytischen Effekt auf das Forschungsinteresse dieser Verbindungsklasse. In den letzten dreieinhalb Jahrzehnten wurden viele synthetische und mechanistische Untersuchungen durchgeführt. Heute sind die Strukturen und die Reaktivität dieser gesättigten P-N-Heterozyklen sehr gut verstanden.[115,116,117,118,119,120]

Vor allem wurden Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane als Ligandsysteme in der Haupt- und Übergangsmetallchemie zur Darstellung von Katalysatorsystemen untersucht. Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane sind ein [2+2]-Cycloadditionsprodukt von Aminophosphazan (auch: Amino(imino)phosphin) R(H)NP=R (Abbildung 24).



R = t-Bu, Ph; R' = t-Bu, Ph, 2,6-Di-i-Pr_2Ph

Abbildung 24 Dimerisierung von Aminophosphazan.

Wie beim homologen Cyclobutan existieren zwei mögliche Dimerisationsprodukte: Das *cis*-und *trans*-Isomer (Abbildung 25). Die Isomere von fast allen bekannten Cyclodiphosph(III)azanen (ca. 100) wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Interessanterweise liegt die chemische Verschiebung im ^{31}P-NMR-Spektrum von den *cis*-Isomeren im Bereich von 100ppm, während die Resonanzsignale des *trans*-Isomers im Bereich von 200ppm beobachtet werden. Obwohl beide Isomere in Lösung in fast gleichen

Mengen gebildet werden, werden im Festkörper (fast) nur die thermodynamisch begünstigten *cis*-Produkte isoliert. Im Festkörper beobachtet man für *cis*-Komplexe eine gewellte Anordnung des $(PN)_2$-Ringes, während dieser bei den *trans*-Komplexen planar ist. Eine Erklärung der gewellten Anordnung von Keat[121] beruht auf der Abstoßung der freien Elektronenpaare der benachbarten P- und N-Atome, welche bei pyramidalen Imino-Stickstoffatomen verringert ist. Dieser logisch erscheinende Ansatz scheitert jedoch, wenn man die geringer verzerrte Struktur in *cis*-2,4-Dihalocyclodiphosph(III)azanen im Vergleich zu dem sterisch anspruchsvolleren 2,4-Diamino-cyclodiphosph(III)azan oder die Planarität des *trans*-Isomers erklären möchte.

Ein neuer, theoretischer Ansatz beruht auf der Berechnung von Molekülorbitalenergien von Cyclodiphosph(III)azanen mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten.[122] Aus diesen thermodynamischen Berechnungen ergibt sich, dass die *cis*-Isomere eine höhere Bindungsenthalpie besitzen als die *trans*-Isomere.

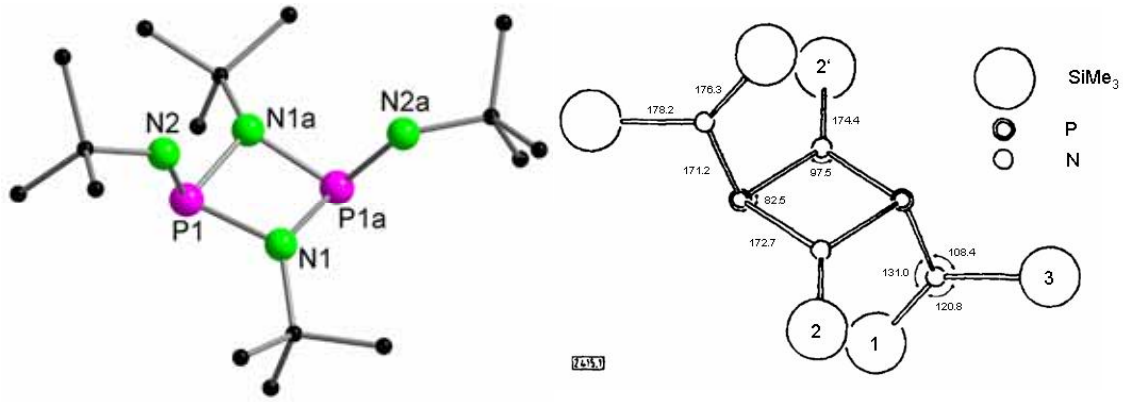


Abbildung 25 Kristallstruktur von *cis*-$[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$[123,124] (links) und *trans*-$[(Me_3Si)_2N)_2(PNSiMe_3)_2]$[115] (rechts).

So sind die *cis*-Verbindungen, je nach Substituenten, 4-40kJ/mol stabiler als *trans*-Verbindungen. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit der Anwesenheit beider Isomere in Lösung mit einem leichten Überschuss des

cis-Isomers. Dies erklärt außerdem, weshalb hauptsächlich die thermodynamisch bevozugten *cis*-Produkte in kristalliner Form isoliert werden konnten.

Eine genauere Erklärung für die Stabilität des *cis*-Isomeres konnte jedoch nicht gefunden werden. Jedoch sind diese thermodynamischen Tendenzen eng verknüpft mit der verzerrten Struktur des $(PN)_2$-Ringes. So haben die Cyclodiphosph(III)azane mit der größten, thermodynamischen Stabilität auch die verzerrtesten Ringe. Was auch immer die Verzerrung des $(PN)_2$-Ringes begünstig, begünstigt also auch die Bildung des *cis*-Isomers und umgekehrt.

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert sind die *cis*-Produkte oftmals das thermodynamisch stabilere Isomer, während dessen das *trans*-Isomer oftmals als kinetisch kontrolliertes Produkt zuerst gebildet wird. Nun stellt sich die Frage, wie sich die *trans*-Isomere in die entsprechenden *cis*-Isomere umwandeln. Der plausibelste Mechanismus dieser *cis/trans*-Isomerisierung ist eine pyramidale Inversion („vertex"-Inversion) am Phosphoratom. Solche Inversionen sind allgemein für dreiwertige Verbindungen der Gruppe 15 gut untersucht.[125] Neuere theoretische Berechnungen legen jedoch nahe, dass sogenannte „edge"-Inversionen (T-förmiger Übergangszustand ohne Beteiligung des freien Elektronenpaares), z.B. Inversionen am Imino-Stickstoff, ähnliche Aktivierungsenergien besitzen.[126,127] In vielen Fällen ist jedoch die berechnete Aktivierungsenergie für „vertex"-(P)-Inversion höher als bei der „edge"-Inversion. Während die „vertex"- und „edge" Inversion bei intakten Cyclodiphosph(III)azanen auftreten, findet der dritte, denkbare Mechanismus der Interkonversion, nämlich die Cycloreversion bei Cyclodiphosph(III)azanen unter teilweisem oder vollständigem Bindungsbruch statt. Eine Bindungsrotation und/oder Rekombination dieser Spezies kann dann zu einer Änderung der Geometrie des Isomers führen.[128] Solche Ringöffnungsreaktionen (Cycloreversionen) sind insbesondere bekannt für Cyclodiphosph(III)azane, die sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen. Somit muss dieser Prozess als Alternative zu der Isomerisierung des geschlossenen Ringes angesehen werden.[129,130]

3.2.2 Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe

Die metallorganische Komplexchemie der Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane wird nur durch das *cis*-Isomer bestimmt. Im Gegensatz z.B. zu den Bisamiden mit Ethyl- oder *o*-Diphenylbrücke, deren „bite-angle“ zu klein ist, um effektiv frühe Übergangsmetalle oder Lanthanoide gegen vielfältige Einflüsse, z.B. Dimerisierung oder Adduktbildung, zu stabilisieren, eignen sich Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane als sogenannte dianionische *ansa*-(„A-type“)-Liganden[32] zur Synthese neuer Katalysatorsysteme. Als Transferreagenz wird überwiegend das Lithiumsalz des Liganden eingesetzt (Abbildung 26).[124]

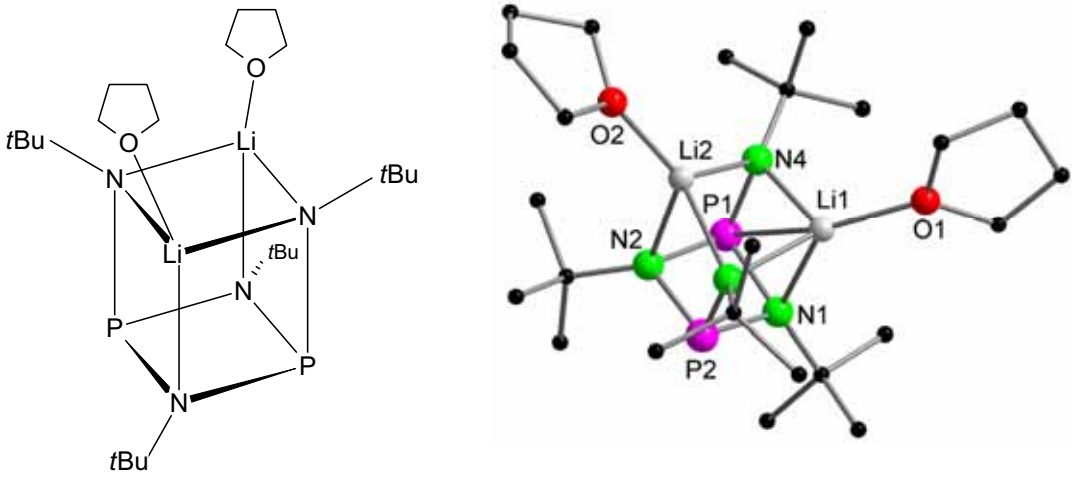


Abbildung 26 Lewis-Struktur (links) sowie Kristallstruktur (rechts) von *cis*-{(*t*BuNLi·THF)$_2$(*t*BuNP)$_2$].[124]

Ein großes Problem bei der Verwendung von Lithiumsalzen ist der mögliche Einbau von Lithiumhalogenid in die Koordinationssphäre von Metallkomplexen aufgrund partieller Löslichkeit selbst in unpolaren Lösungsmitteln. Neben der Cokristallisation von Lithiumhalogenid bilden sich oftmals auch unerwünschte *„at“*-Komplexe vom Typ $[(LMX)^+(LiL)^-]$ (M = Metall, L = Ligand(en), x = Halogen). Jeder Versuch, Lithium durch schwerere Alkalimetalle zu ersetzen, scheiterte bislang. So erhält man durch Umsetzung von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] mit Alkalimetallbenzyl PhCH$_2$M (M = Na, K) ausschließlich das monomere $\{(tBuN)_2P\}^-$-Anion (Abbildung 27).[131]

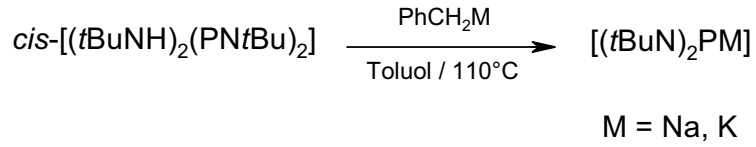
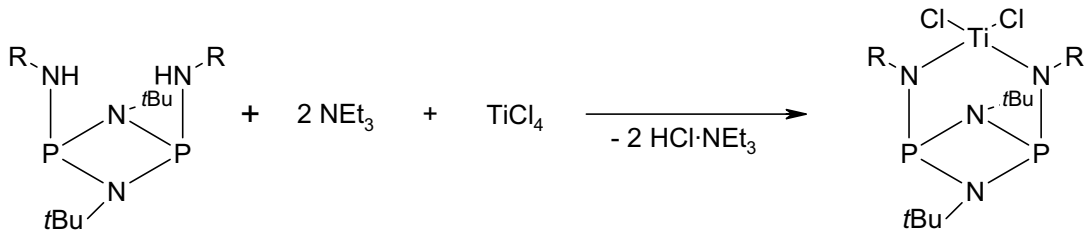


Abbildung 27 Synthese des monomeren Alkalimetallsalzes $[(t\text{BuN})_2\text{PM}]_\infty$

In situ NMR-spektroskopische Untersuchungen und DFT-Rechnungen belegen, dass die Bevorzugung des Monomers $\{(t\text{BuN})_2\text{P})\}^-$ bei den schwereren Alkalimetallen thermodynamisch kontrolliert wird, während die Bildung des Lithiumsalzes des Dimers *cis*-$[(t\text{BuNLi}\cdot\text{THF})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$[124] kinetisch kontrolliert ist.[131] Eine weitere Möglichkeit, Bis(amido)cyclodiphos(III)azankomplexe herzustellen, ist die Aminolyse von polaren E-X-Bindungen mit dem Neutralliganden in Gegenwart eines tertiären Amines. Diese Methode ist besonders für redoxempfindliche Systeme geeignet (Abbildung 28).



R = Ph, o-Tol, m-Tol

Abbildung 28 Aminolyse von polaren E-X-Bindungen mit dem Neutralliganden und $TiCl_4$.

Die letzte Möglichkeit ist bisher auf die Elemente der Gruppe 14 beschränkt. So ergibt die Redox-Transmetallierung von zweiwertigen Bis(amido)cyclodiphos(III)azankomplexen der Gruppe 14 mit homologen Elementtetrachloriden EX_4 (E = Ge, Sn) die entsprechenden vierwertigen Verbindungen (Abbildung 29).

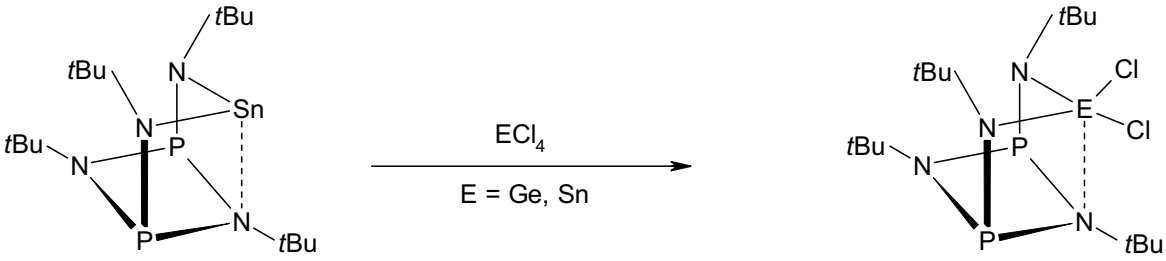


Abbildung 29 Redox-Transmetallierung am Beispiel der schweren Elemente der Gruppe 14.

Die dargestellten Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Verbindungen können in drei wesentliche Strukturtypen eingeteilt werden (Abbildung 30). Verbindungen mit zwei koordinierten einwertigen Hauptgruppenelementen besitzen eine heterokubische Struktur (Typ I), in welcher alle Ecken des Kubus durch „anorganische“ Elemente besetzt sind. Da jedoch die Atome unterschiedliche Ionenradien besitzen, ist die $C_{2\upsilon}$-Symmetrie des Heterokubus oftmals stark verzerrt. Cyclodiphosph(III)azanverbindungen mit nur einem chelatisierten Element nehmen eine der beiden idealisierten Strukturtypen II oder III ein. Bei dem C_s-symmetrischen Strukturtyp II besetzt

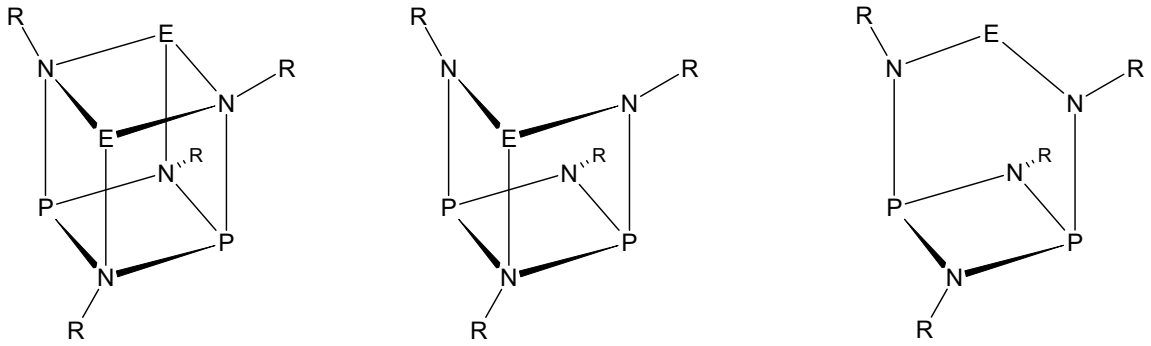


Abbildung 30 Einteilung der Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Verbindungen in drei wesentliche Strukturtypen.

das Element nur eine Ecke des Heterokubus, während die andere Ecke unbesetzt bleibt. Dieser Strukturtyp wird manchmal auch als *seco*-Heterokubus bezeichnet. Im Strukturtyp III nimmt das koordinierte Element den Platz über dem Schwerpunkt des $(PN)_2$-Ringes ein. Nur falls das koordinierte Element zwei gleiche, exozyklische Substituenten besitzt, ist die Verbindung (idealisiert) C_{2v}-symmetrisch, sonst besitzt sie ebenfalls C_s-Symmetrie. Die meisten Bis(amido)cyclodiphosph(III)azanverbindungen besitzen jedoch Strukturtypen, die zwischen den beiden Grenzstrukturen II und III liegen.

3.2.3 Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Lanthanoid-Komplexe mit Lithiumchlorid in der Ligandsphäre

3.2.3.1 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Ln(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**) und Er (**3c**))

Um das Koordinationsverhalten von Bis(amido)cyclodiphosph(III)azanen in der Organolanthanoidchemie zu untersuchen, wurde das Lithiumsalz von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$][124] mit den Seltenerdmetallchloriden umgesetzt. Das Lithiumsalz wurde ausgewählt, da die Synthese sehr einfach ist und die entsprechenden Verbindungen leicht kristallisieren. Die Umsetzung von $LnCl_3$ (Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**) und Er (**3c**)) mit *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$][124] in THF und anschließender Extraktion mit Toluol liefert nach der Kristallisation der Verbindungen aus THF/*n*-Pentan (1:3) die anionischen „*at*“-Komplexe **3a-3c** (Abbildung 31).

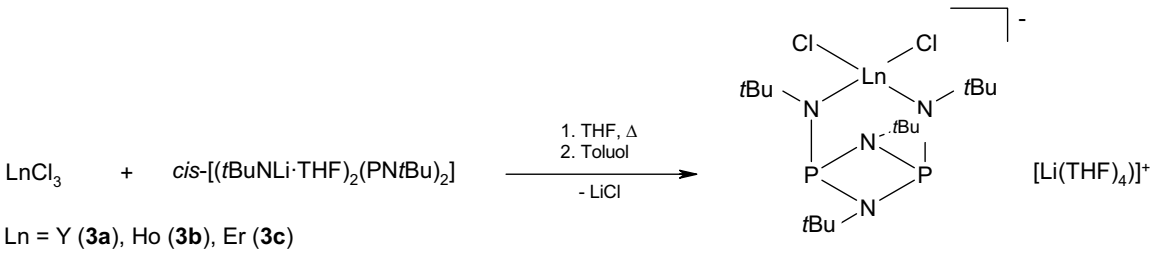


Abbildung 31 Syntheseroute zur Darstellung der Komplexe **3a-3c**.

Die Verbindungen **3a-3c** wurden mittels ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie sowie Ramanspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstrukturen von **3b-3c** im Festkörper wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung **3a** findet man die erwarteten Signale für die *t*-Butylgruppen bei δ 1.26ppm und δ 1.39ppm. Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum

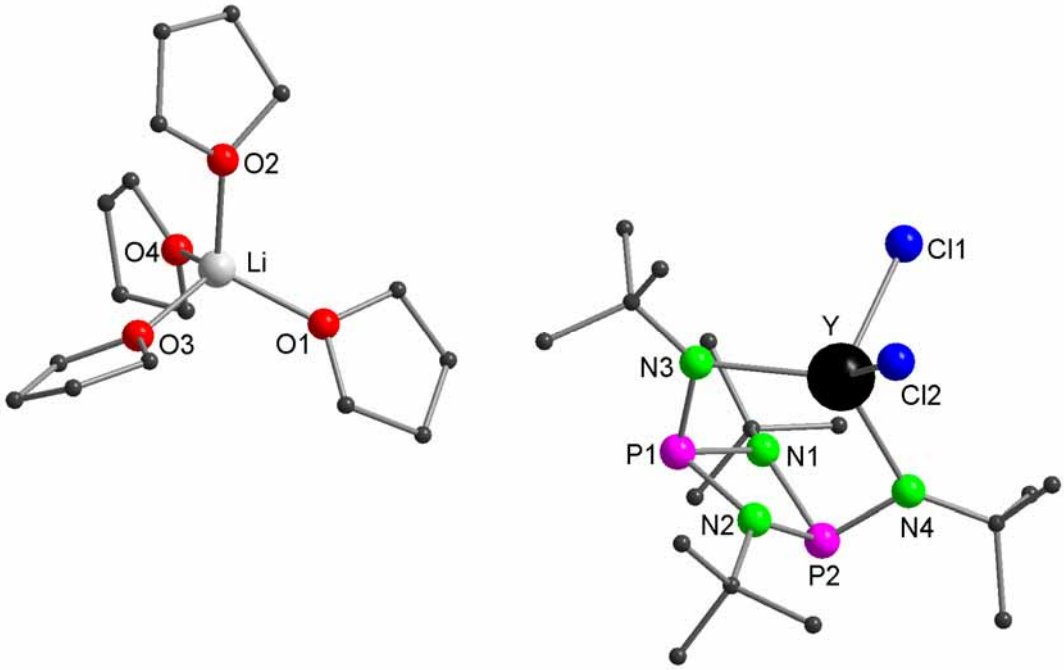


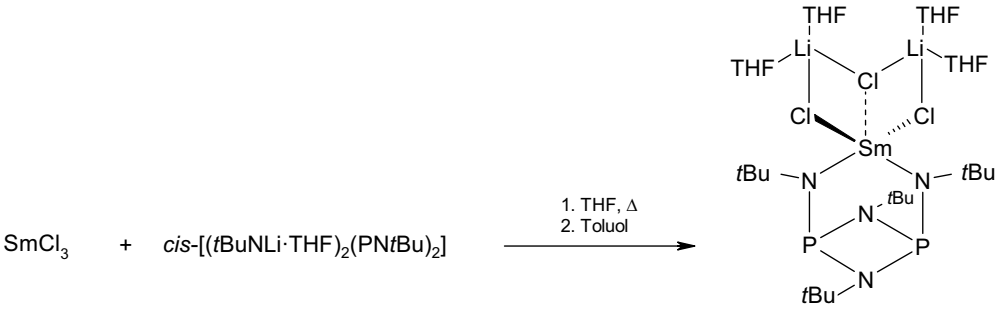
Abbildung 32 Molekülstruktur von **3a** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (auch für isostrukturelle Verbindungen **3b,3c**): **3a**: Y-N3 228.7(5), Y-N4 226.4(5), Y-Cl1 256.3(2), Y-Cl2 256.3(2), P1-N1 177.9(4), P1-N2 178.4(5), P1-N3 164.3(5), P2-N1 177.8(5), P2-N2 178.55), P2-N4 164.4(5), P1-P2 272.9(0), Cl1-Y-CL2 100.79(7), N3-Y-N4 123.0(2), Y-N3-P1 95.2(2), Y-N4-P2 96.2(2), N1-P1-N2 77.7(2), N1-P2-N2 77.7(2). **3b**: Ho-N3 227.5(3), Ho-N4 226.3(3), Ho-Cl1 255.71(9), Ho-Cl2 255.92(10), P1-N1 177.8(3), P1-N2 177.9(3), P1-N3 164.7(3), P2-N1 178.2(3), P2-N2 177.6(3), P2-N4 164.4(3), P1-P2 272.9(5), Cl1-Ho-Cl2 101.27(4), N3-Ho-N4 123.16(10), Ho-N3-P1 95.62(12), Ho-N4-P2 96.11(13), N1-P1-N2 77.60(12), N1-P2-N2 77.56(11). **3c**: Er-N3 226.7(3), Er-N4 225.2(3), Er-Cl1 254.32(11), Er-Cl2 254.50(10), P1-N1 178.1(3), P1-N2 177.5(3), P1-N3 164.5(3), P2-N4 164.5(3), P2-N1 178.0(3), P2-N2 178.1(3), P1-P2 272.7(3), Cl1-Er-Cl2 101.25(4), N3-Er-N4 123.71(10), Er-N3-P1 95.38(13), Er-N4-P2 95.97(13), N1-P1-N2 77.74(13), N1-P2-N2 77.62(12).

beobachtet man das charakteristische Signal des $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}^{2-}$ Liganden bei δ 91.6ppm. Zum Vergleich beobachtet man das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signal vom freien Liganden *cis*-$[(t\text{BuNLiH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ bei δ 88.5ppm und vom Lithiumsalz *cis*-$[(t\text{BuNLi}\cdot\text{THF})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ bei δ 159.6ppm.[124] Beispielsweise findet man $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Signale verschiedener Bis(amido)cyclo-diphosph(III)azan-Titan oder -Zirkoniumkomplexe in einem Bereich von δ 100-115ppm.[143,147]

Die Verbindungen **3a-3c** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *P*bca mit acht Molekülen Komplex in der Elementarzelle (Abbildung 32). Die Seltenerdatome sitzen wie in den Übergangsmetallkomplexen jeweils über dem Schwerpunkt des $(PN)_2$-Ringes und entsprechen somit dem Strukturtyp III (Kapitel 3.2.2). Da zwei gleiche Atome gebunden sind, ist die Geometrie des Anions C_{2v}-symmetrisch. Das Kation ist von vier Molekülen THF tetraedrisch umgeben. Eine solche Anordnung wird für lithiumhaltige „*at*"-Komplexe recht häufig beobachtet.[132,133] Die Abstände der Zentralatome zu den Amido-Stickstoffatomen N3 und N4 sind untereinander recht ähnlich (Y-N3 228.7(5) pm und Y-N4 226.4(5)pm (**3a**), Ho-N3 227.5(3)pm und Ho-N4 226.3(3)pm (**3b**), Er-N3 226.7(3)pm und Er-N4 225.2(3)pm (**3c**)). Bei den entsprechenden Bindungswinkeln beobachtet man den gleichen Trend (N3-Y-N4 123.0(2)° (**3a**), N3-Ho-N4 123.16(10)° (**3b**), N3-Er-N4 123.71(10)° (**3c**)). Im Vergleich zum Neutralliganden *cis*-$[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ sind die Bindungsabstände im dianionischen Fragment $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}^{2-}$ kaum verändert. Die Bindungswinkel N1-P1-N2 und N1-P2-N2 sind im Vergleich zum Neutralliganden jedoch verringert (N1-P1-N2 77.7(2)° und N1-P2-N2 77.7(2)° (**3a**), N1-P1-N2 77.60(12)° und N1-P2-N2 77.56(11)° (**3b**), N1-P1-N2 77.74(13)° und N1-P2-N2 77.62(12)° (**3c**) vs. 80.87(10)° in *cis*-$[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$), was für eine „Streckung" des $(PN)_2$-Zyklus in P-P-Richtung spricht (P1-P2 272.9(0)pm (**3a**), P1-P2 272.9(5)pm (**3b**), P1-P2 272.7(3)pm (**3c**)).

3.2.3.2 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl$_3$Li$_2$THF$_2$] (**4**)

Die Umsetzung von $SmCl_3$ mit *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$][124] in THF und anschließender Extraktion mit Toluol liefert nach der Kristallisation der Verbindungen aus THF/*n*-Pentan (1:3) den Komplex **4** (Abbildung 33).



4

Abbildung 33 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl$_3$Li$_2$THF$_4$] **4**.

Die Molekülstruktur im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 34). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen Komplex in der Elementarzelle. Im Gegensatz zu den Verbindungen **3a-3c** koordinieren zwei Moleküle LiCl an das Zentralmetall. Das Samariumatom ist tetraedrisch von den beiden Iminoatomen des Liganden und zwei Chloratomen umgeben. Im Vergleich zu den anionischen Komplexen **3a-3c** sind die Bindungslängen (Sm-N3 233.2(5)pm, Sm-N4 234.2(6)pm, Sm-Cl1 274.2(2)pm, Sm-Cl2 274.2(2)pm) verlängert, was durch den sterischen Anspruch des zusätzlich gebundenen Lithiumchlorides begründet wird. Der entsprechende Bindungswinkel N3-Sm-N4 119.3(2)° ist im Vergleich zu den Verbindungen **3a-3c** verkleinert.

Die beiden Lithiumchlorid-Moleküle werden im Kristall so angeordnet, dass ein sechsgliedriger Cl-Li-Cl-Li-Cl-Sm-Metallazyklus gebildet wird, in dem die Plätze im Ring abwechselnd mit einem Chlor-Atom und einem Metallatom besetzt werden. Der Ring liegt in einer Wannenkonformation vor, wobei das zentrale Chloratom (Cl3) und das Lanthanoidatom aus der nahezu planaren

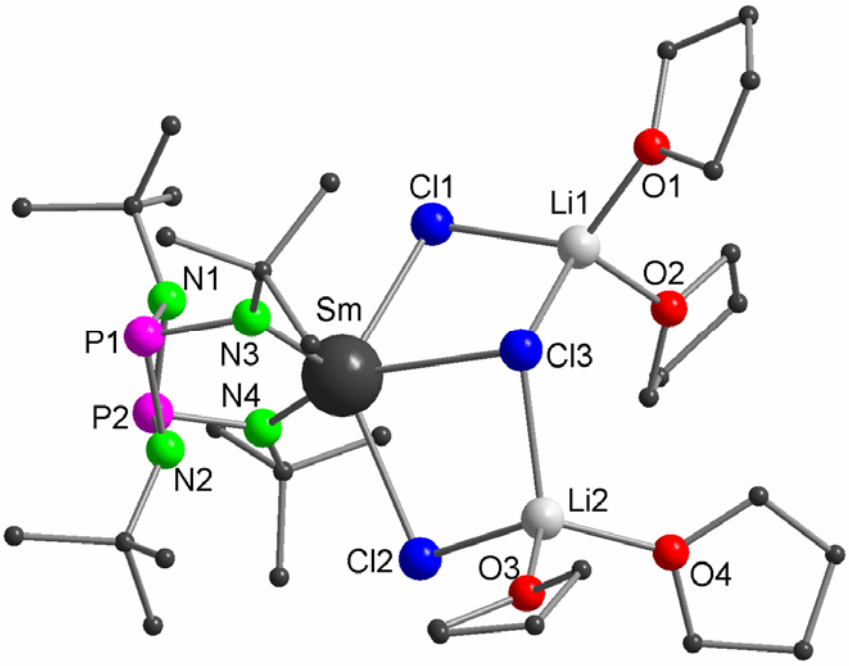


Abbildung 34 Molekülstruktur von **4** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Sm-Cl1 274.2(2), Sm-Cl2 274.2(2), Sm-Cl3 291.8(2), Sm-N3 233.2(5), Sm-N4 234.2(6), Cl1-Li1 231(2), Cl3-Li1 235(1), Cl2-Li2 227(1), Cl3-Li1 235(1), Cl3-Li2 234(1), N3-P1 165.3(6), N4-P2 162.5(7); Cl1-Sm-Cl2 123.53(7), N3-Sm-N4 119.3(2), Sm-N3-P1 96.2(3), Sm-N4-P2 96.7(3), Sm-Cl1-Li1 94.3(3), Sm-Cl2-Li2 96.4(3), Li1-Cl3-Li2 125.7(5), Cl1-Li1-Cl3 97.1(5), Cl2-Li2-Cl3 96.9(5).

Li_2Cl_2-Ebene herausragen. Die Wannenkonformation kann durch eine schwache Wechselwirkung des Samariumatoms mit dem Chloratom analog zu den beobachteten Wechselwirkungen in den Seltenerdamidenkomplexen $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_2\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}]$ (Kapitel 3.1.3) erklärt werden. Eine ähnliche Anordnung findet man im Cp´-$SiMe_2$-Allenyl/Propargyl-Komplex $[\{\{(Me_3Si)_2(C_5H_2)\}SiMe_2(\eta^3\text{-}C{=}C{=}C[H]SiMe_3)\}SmCl_3Li_2(TMEDA)_2]$.[134] Der Abstand des Samariumatomes zum zentralen Chloratom Cl3 beträgt 291.8(2)pm, was im Vergleich zu den gebundenen Cloratomen Cl1 und Cl2 (Sm-Cl1 274.2(2)pm, Sm-Cl2 274.2(2)pm) deutlich auf eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen hinweist.

3.2.3.3 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y{(NPh$_2$)$_2$}{Li(THF)$_4$}] (**5**)

Die Umsetzung von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] **3a** mit zwei Äquivalenten Kaliumdiphenylamid KNPh$_2$[135] in THF und anschließender Extraktion mit Toluol liefert nach der Kristallisation der Verbindungen aus THF/*n*-Pentan (1:3) den Komplex **5** (Abbildung 35).

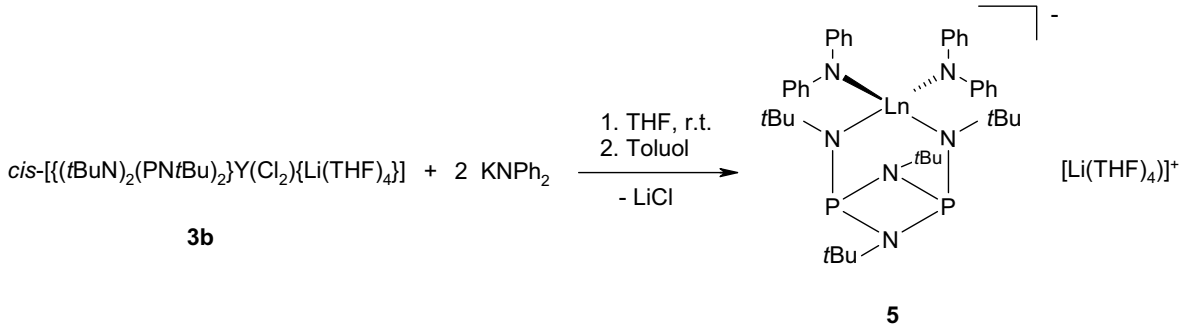


Abbildung 35 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y{(NPh$_2$)$_2$}{Li(THF)$_4$}] **5**.

Die Verbindung **5** wurde mittels ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie sowie Ramanspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstruktur von **5** im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung findet man die erwarteten Signale für die *t*-Butylgruppen bei δ 1.00ppm und δ 1.22ppm sowie für den Phenylbereich bei δ 6.2-6.9ppm. Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum beobachtet man das charakteristische Signal des Liganden bei δ 127.6ppm. Während die chemischen Verschiebungen der *t*-Butylgruppen in der Größenordnung des Eduktes **3a** liegen, ist das Phosphorsignal deutlich tieffeldverschoben.

Die Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen Komplex in der Elementarzelle (Abbildung 36). Die Struktur des Anions {{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Ln{(NPh$_2$)$_2$}}$^-$ leitet sich von der Kristallstruktur des Eduktes **3a** ab (Kapitel 3.2.3.1) und lässt sich am besten vergleichen mit der Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}MCl$_2$] (M = Zr, Hf).[136,137] Das Seltenerdatom ist tetraedrisch von den vier Stickstoffatomen der Liganden umgeben. Im Gegensatz zu den Verbindungen **3a-3a** besetzt das Yttriumatom

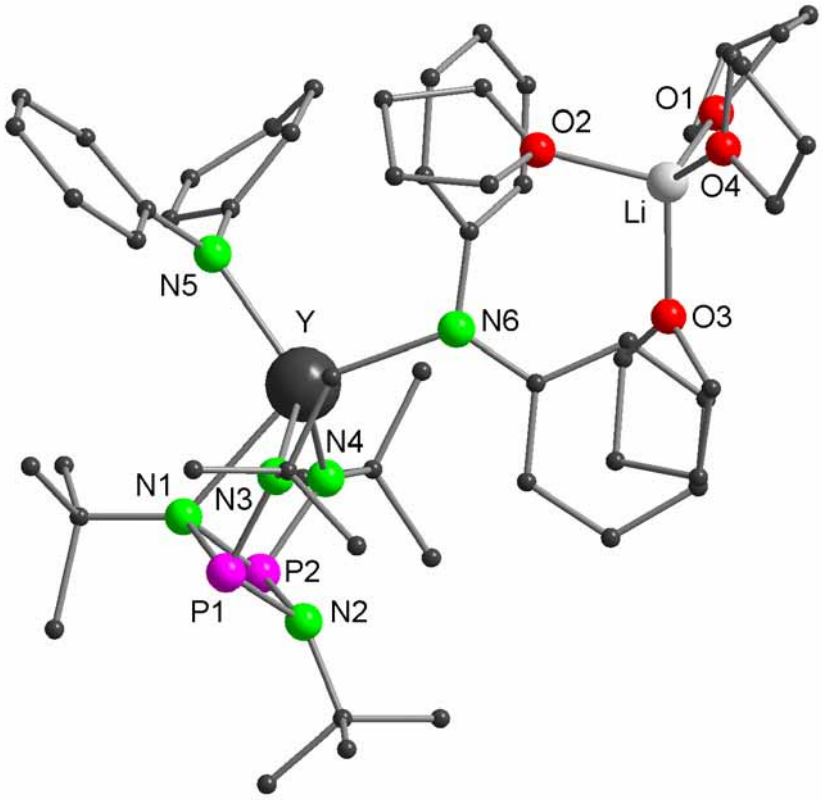


Abbildung 36 Molekülstruktur von **5** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Y-N1 254.4(4), Y1-N2 337.2(1), Y-N3 227.1(5), Y-N4 225.3(4), Y-N5 229.4(5), Y-N6 234.8(5), P1-N1 177.0(5), P1-N2 172.9(6), P1-N3 167.2(5), P2-N1 178.0(5), P2-N2 173.9(6), P2-N4 167.4(5), P1-P2 267.1(2), N3-Y-N4 108.8(2), N5-Y-N6 106.3(2), Y-N3-P1 103.5(2), Y-N4-P2 103.7(2), P1-N1-P2 97.6(2), P1-N2-P2 100.7(3), N1-P1-N2 81.0(2), N1-P2-N2 80.4(2).

eine Ecke des Heterokubus und entspricht somit dem Strukturtyp II (Kapitel 3.2.2). Das Li-Kation ist wie in den Verbindungen **3a-3c** von vier Molekülen THF tetraedrisch umgeben. Eine solche Anordnung wird ebenfalls für den homoleptischen, lithiumhaltigen „*at*"-Komplex $[\{(Ph_2N)_4\}Y\{Li(THF)_4\}]$ beobachtet.[133] Die Bindungslängen Y-N5 (229.4(5)pm) und Y-N6 (234.8(1)pm) liegen in der Größenordnung der Y-N-Abständen innerhalb des homoleptischen Komplexes (224.4(3)pm bis 227.1(3)pm). Aufgrund des anderen Koordinationsmodus des Seltenerdatoms in **5** beobachtet man im Vergleich zur Verbindung **3a** veränderte Bindungsabstände im Anion $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}^{2-}$. Am deutlichsten fallen die Abstände der endozyklischen Stickstoffatome zum Yttriumatom auf. Der Abstand N1-Y ist durch die

Koordination des Metalls deutlich kürzer (254.4(5)pm) als der Abstand Y1-N2 (337.2(1)pm). Die Abstände Y-N3 und Y-N4 liegen in der vergleichbaren Größenordnung der Abstände in **3a**. Die Abstände P1-N3 und P2-N4 sind im Vergleich zu **3a** verlängert (167.2(5)pm und 167.4(5)pm (**5**) vs. 164.3(5)pm und164.4(5)pm (**3a**)). Die Abstände der Phosphoratome P1 und P2 zum koordinierenden Stickstoffatom N1 sind größer als die Abstände zum nicht-koordinierenden Stickstoffatom N2 (P1-N1 177.0(5)pm und P2-N1 178.0(5)pm vs. P1-N2 172.9(6)pm und P2-N2 173.9(6)pm). Die Bindungswinkel N1-P1-N2 und N1-P2-N2 sind im Vergleich zu **3a** vergrößert, was für eine „Stauchung" des $(PN)_2$-Zyklus in P-P-Richtung spricht (Abstand P1-P2: 267.1(2)pm (**5**) und 272.9(0)pm (**3a**)).

3.2.4 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}LnCl·THF] (Ln = Y (6a), La (6b) und Sm (6c))

Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Umsetzung des Lithiumsalzes des Liganden mit wasserfeiem Lanthanoidtrichlorid in THF. Um zu den Lithiumchlorid-freien Metallkomplexen zu gelangen, war es notwendig, die „*at*"-Komplexe vom Typ **3a-3c** vor der Extraktion in Toluol zur Siede zu erhitzen. Dabei wird der anionische *„at"*-Komplex zerstört. Es wurde eine unterschiedlich schnelle Zerfallszeit festgestellt. Während der Yttrium-Komplex in Toluol mehrmals zur Siede erhitzt werden muss, was durch NMR-Untersuchungen verfolgt wurde (zwei Signale im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum bei δ 91.6ppm für (Li-Komplex) und δ 99.7ppm für (Li-freier Komplex) mit unterschiedlicher Intensität), können die anderen Verbindungen mit deutlich kürzerer Reaktionszeit erhalten werden (Abbildung 37).

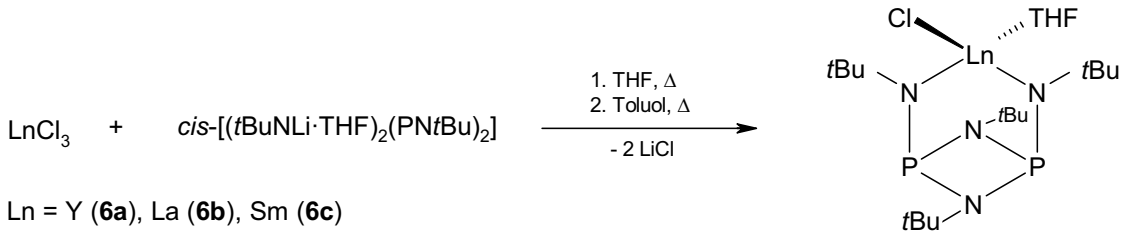


Abbildung 37 Synthese der Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe **6a-6c**.

Die Verbindungen **6a-6c** wurden mittels ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie sowie Ramanspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstrukturen von den drei Verbindungen **6a-6c** im Festkörper wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Im ^{1}H-NMR- Spektrum der diamagnetischen Verbindungen **6a** und **6b** findet man die erwarteten Signale für die *t*-Butylgruppen bei δ 1.23ppm und δ 1.37ppm (**6a**) bzw. δ 1.24pm und δ 1.35pm (**6b**). Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum beobachtet man die

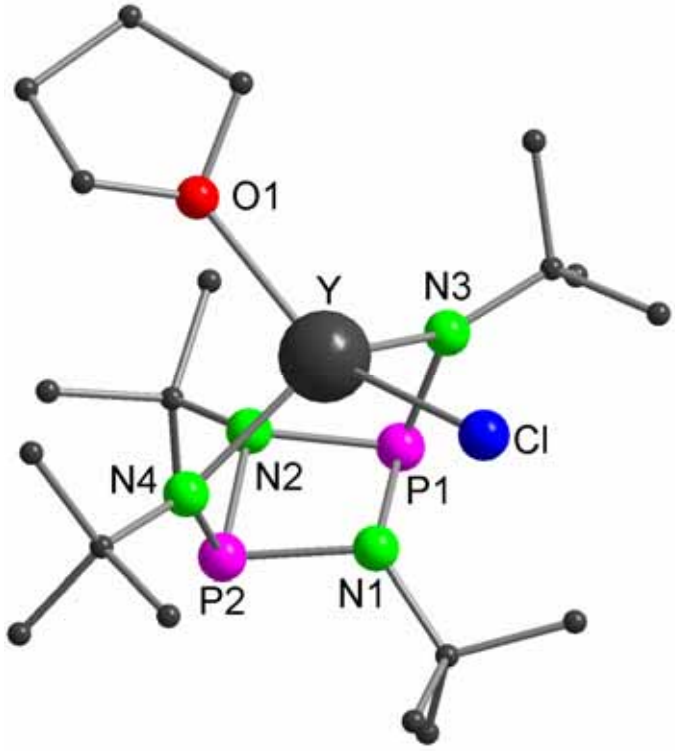


Abbildung 38 Molekülstruktur von **6a** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (auch für isostrukturelle Verbindungen **6b** und **6c**): **6a**: Y-N3 227.3(3), Y-N4 225.9(3), Y-Cl 273.46(10), Y-O 242.6(2), P1-N1 178.2(3), P1-N2 178.0(3), P2-N1 178.0(3), P2-N2 178.0(3), P1-N3 166.0(3), P2-N4 166.1(3); Cl-Y-O 144.58(6), Y-N3-P1 95.29(12), Y-N4-P2 95.79(12) N3-Y-N4 123.66(9), N1-P1-N2 78.52(12), N1-P2-N2 78.58(12). **6b**: La-N3 237.4(6), La-N4 236.1(6), La-Cl 288.1(3), La-O 261.0(5), P1-N1 178.3(6), P1-N2 177.8(6), P2-N1 177.5(6), P2-N2 178.2(6), P1-N3 166.6(6), P2-N4 166.0(5); Cl-La-O 145.97(12), La-N3-P1 97.9(3), La-N4-P2 98.7(3), N3-La-N4 116.6(2), N1-P1-N2 78.7(3), N1-P2-N2 78.8(3). **6c**: Sm-N3 231.1(3), Sm-N4 229.6(3), Sm-Cl 278.69(10), Sm-O 251.3(3), P1-N3 166.1(3), P1-N1 178.0(3), P1-N2 177.6(3), P2-N1 177.6(3), P2-N2 177.7(3), P2-N4 166.6(3); Cl-Sm-O 145.61(6), Sm-N3-P1 96.36(12), Sm-N4-P2 96.89(12), N3-Sm-N4 120.91(9), N1-P1-N2 78.59(12), N1-P2-N2 78.65(12).

charakteristischen Signale des $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}^{2-}$ Liganden der Verbindungen **6a** und **6b** bei δ 99.7ppm und δ 93.2ppm.

Die Verbindungen **6a-6c** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen Komplex in der Elementarzelle (Abbildung 38). Die Struktur lässt sich am besten mit der Struktur des Anions $\{\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}\text{LnCl}_2\}^-$ (Ln = Y (**3a**), Er (**3b**), Ho (**3c**)) vergleichen (Kapitel 3.2.3.1). Das Seltenerdatom ist ebenfalls tetraedrisch von den verschiedenen Liganden umgeben (Strukturtyp III), jedoch ist die Struktur C_s-symmetrisch, da neben den beiden Iminoatomen des Liganden ein Chloratom und ein THF-Molekül gebunden sind. (Kapitel 3.2.2). Die Abstände innerhalb der Komplexe **6a-6c** sind recht ähnlich. Im Vergleich zum Neutralliganden *cis*-$[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$ sind die Bindungsabstände wie in den anionischen Komplexen **3a-3c** kaum verändert. Die Bindungswinkel N1-P1-N2 und N1-P2-N2 sind jedoch verringert, was für eine „Streckung" des $(\text{PN})_2$-Zyklus entlang der P-P-Achse spricht. Die Bindungswinkel N3-Ln-N4 nehmen mit steigendem Ionenradius des Zentralmetalls ab (123.66(9)° (**6a**), 116.6(6)° (**6b**), 120.91(9)° (**6c**)), während die Bindungswinkel O-Ln-Cl nahezu konstant bleiben.

3.3 Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Aluminiumalkyl-Addukte

3.3.1 Aluminiumalkyle als Lewis-Säure

Obwohl hochreaktive Aluminiumalkyle seit mehr als hundert Jahren bekannt sind, rückten diese Verbindungen erst durch die Arbeiten von Ziegler in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts in den Vordergrund des Interesses. Ein Grund ist die langjährige Beschränkung auf das Lösungsmittel Diethylether, welches die elektrophile Reaktivität von Monomeren R_3Al durch Bildung von $R_3Al{\cdot}Et_2O$ mindert.[14] Daran erkennt man die entscheidende Rolle der Adduktbildung in der Organoaluminiumchemie. Aluminiumorganyle sind stärkere Lewis-Säuren als vergleichbare Bororganyle und werden nach dem HSAB-Konzept von Pearson[31] zu den harten Säuren gezählt. Der Befund,

dass innerhalb der Gruppe 13 nur die Aluminiumorganyle dimere Komplexe ausbilden, erklärt ebenfalls den hohen Lewis-sauren Charakter dieser Verbindungen. Die Lewis-Basizität gegenüber $AlMe_3$ verschiedenen Lewis-Basen zeigt (Abbildung 39).[14]

$$Me_3N > Me_3P > Me_3As > Me_2O > Me_2S > Me_2Se > Me_2Te$$

harte Basen — weiche Basen

Abbildung 39 Relative Reaktivität verschiedener Lewis-Basen gegenüber $AlMe_3$.

Die Reaktion der weichen Lewis-Basen Me_2Se und Me_2Te mit $AlMe_3$ führt zu kompliziert zusammengesetzten Gleichgewichtsgemischen, da die Stärke der Al-Me-Al-Brücke mit der Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung vergleichbar ist. Die Reaktion von Aluminiumalkylen mit tertiären Aminen endet im Allgemeinen mit der Adduktbildung, im Falle von sekundären und primären Aminen schließen sich jedoch Folgereaktionen an (Abbildung 40):

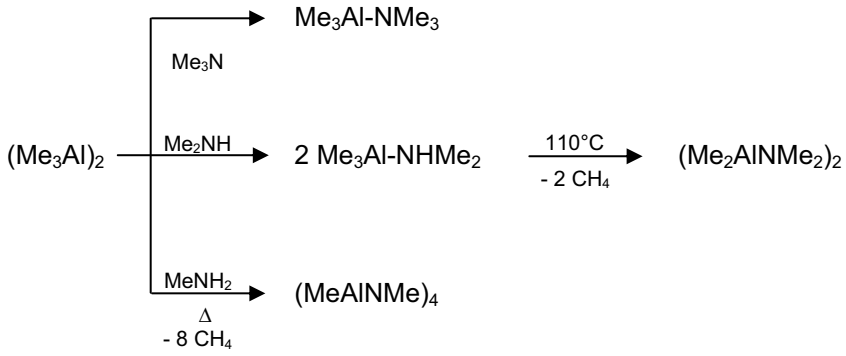


Abbildung 40 Reaktion von $AlMe_3$ mit den Lewis-Basen Me_3N, Me_2NH und $MeNH_2$.

Die Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung erhöht in dem obigen Beispiel den Carbanionencharakter der Methylgruppe sowie die NH-Azidität. Dadurch wird die Eliminierung von Methan gefördert. Addukte von Aluminiumorganylen mit ungesättigten Lewis-Basen können sich unter Alkylgruppenwanderung so umlagern, dass letztlich eine Carbaluminierung bewirkt wird. Mit Nitrilen werden auf diese Weise dimere Bis(organo)aluminiumketimide gebildet (Abbildung 41).[14]

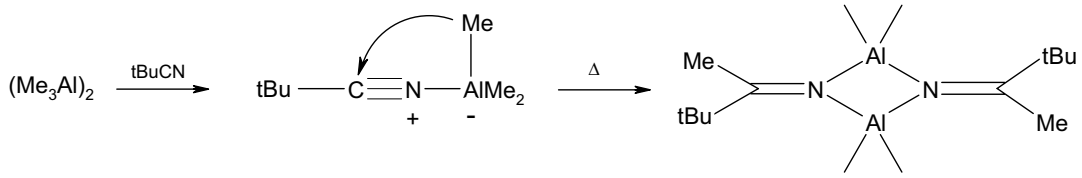


Abbildung 41 Adduktion von $AlMe_3$ an Pivalonitril *t*BuCN.

Lewis-azider als neutrale Aluminiumorganyle sind die Bis(organo)aluminiumkationen R_2Al^+. Die Isolierung solcher Kationen gelingt, ähnlich wie für R_2B^+-Kationen, nur als Addukt an Lewis-Basen. In dem Komplex $[AlMe_2\text{-}[15]\ Krone\text{-}5]^+$ ist das Kation Me_2Al^+ nahezu zentrisch platziert (Abbildung 42 links).[138] Im Gegensatz dazu nimmt das Me_2Al^+ - Kation in dem größeren Liganden [18]-Krone-6 eine exzentrische Position ein (Abbildung 42 rechts).[138]

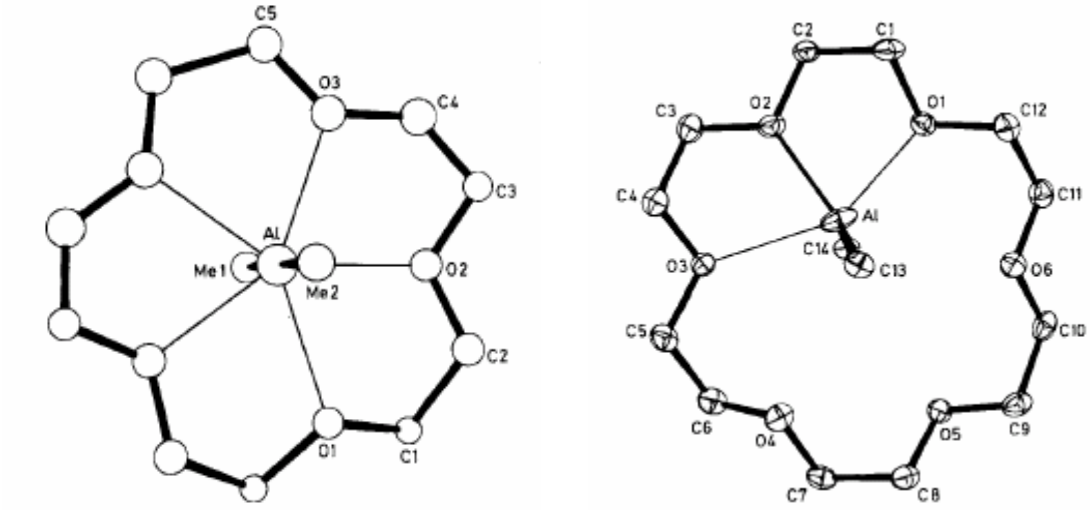
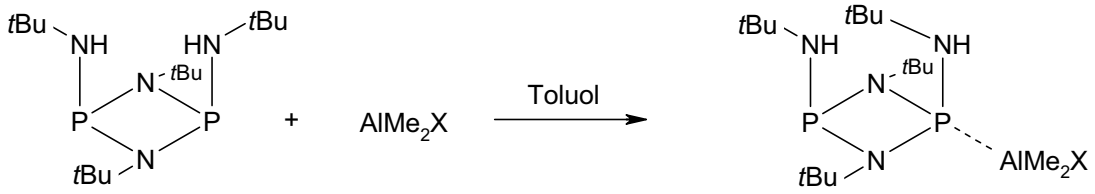


Abbildung 42 Struktur des Kations von $[AlMe_2\text{-}[15]\ Krone\text{-}5]^+[AlMe_2Cl_2]^-$ (links) und $[AlMe_2\text{-}[18]\text{-}Krone\text{-}6]^+[AlMe_2Cl_2]^-$ (rechts) im Kristall.

3.3.2 Synthese von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$X)N*t*Bu)] (X = Me (7a), Cl (7b) und Br (7c))

Wie in Kapitel 3.3.1 erläutert, sind Aluminiumalkyl-Addukte ein wichtiger Bestandteil in der Organoaluminiumchemie. Die Umsetzung von einem Äquivalent *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$][124] mit einem Äquivalent AlMe$_2$X (X = Me (**7a**), Cl (**7b**) und Br (**7c**)) in Toluol liefert das Lewis-Säure/Base-Paar *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)({P(·AlMe$_2$X)N*t*Bu)] (X = Me (**7a**), Cl (**7b**) und Br (**7c**)) in guten Ausbeuten (Abbildung 43).



X = Me (**7a**), Cl (**7b**), Br (**7c**)

Abbildung 43 Synthese der Aluminiumalkyl-Addukte des Liganden *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$].

Die Verbindungen **7a-7c** wurden mittels ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstrukturen von **7a-7c** im Festkörper wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Aufgrund von Fehlordnungen und schlechter Qualität des Datensatzes kann die Struktur von **7c** nicht abschließend verfeinert werden, obwohl die Zellkonstanten mit den Verbindungen **7a** und **7b** nahezu übereinstimmen. Somit ist eine Aussage über Bindungslängen und Winkel nur eingeschränkt möglich.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet man für die Protonen in den Verbindungen **7a** und **7b** eine ähnliche Verschiebung wie in *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$].[124] Die ^{1}H-NMR Signale der Methylprotonen der Aluminiumalkyle findet man im erwarteten Bereich.[141d] Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum beobachtet man zwei breite Signale für die unterschiedlich substituierten Phosphoratome. Während das Signal für die unsubstituierten Phosphoratome eine ähnliche Verschiebung aufweist wie in *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$],[124] (∅ δ 88.4ppm vs. δ 88.5ppm), findet

man die deutlich hochfeldverschobenen Signale für die substituierten Phorphoratome bei 62.7ppm (**7a**) und 49.2ppm (**7b**). Eine ähnliche Verschiebung wird für [*t*BuP($AlMe_3$)(NH_2)$_2$] berechnet (δ 42 ppm).[139] Ein analoges NMR-Spektrum von **7c** konnte bisher noch nicht aufgenommen werden. Die Messung des $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums ergab ein Phosphorsignal bei 90.1 ppm, was im Rahmen des Messfehlers dem freien Liganden entspricht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet man die Signale für die *t*-Butylgruppen und NH-Gruppen sowie mehrere Methylgruppen. Offensichtlich ist der Komplex **7c** bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil, dissoziiert und bildet ein kompliziert zusammengesetztes Isomerengemisch.
Die verbreiterten Signale im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum deuten auf inter- bzw. intramolekulare Austauschreaktionen der Aluminiumalkyle hin. Durch temperaturabhängige $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Untersuchungen von **7a** in d_8-Toluol konnte der Koaleszenzpunkt für die Austauschreaktion ermittelt werden. Beide Signale fallen bei einer Koaleszenztemperatur von 36°C zusammen. Die daraus berechnete freie Aktivierungsenergie[140] beträgt 52.1 ± 0.8kJ/mol. Bei einer Temperatur von -50°C erhält man zwei scharfe Signale für die unterschiedlichen Phosphoratome.
Die Komplexe **7a-7c** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen Komplex in der Elementarzelle (Abbildung 44). Überraschenderweise addiert die Lewis-Säure $AlMe_2X$ (X = Me (**7a**), Cl (**7b**) und Br (**7c**)) an das Phosphoratom. In der Literatur gibt es nur wenige Beispiele für eine Addition an ein Phosphoratom. Zumeist sind die Aluminiumalkyl-Lewis-Addukte mit tertiären Phosphino-Basen beschrieben.[141] Eine Deprotonierung unter Methanabspaltung wird nicht beobachtet. Dies kann zum einen auf die sterische Abschirmung der N-H Funktion in *endo*-Position durch die sterisch anspruchsvolle *t*-Butylgruppe und zum anderen auf die geringe Azidität primärer, aliphatischer Amine (pKa ≈ 35)[142] zurückgeführt werden. Bisher gibt es keine weiteren Beispiele für eine Addition eines Aluminiumalkyles an ein Phosphoratom mit einer α-ständigen, aciden NH-Funktion (Stand 8/2006). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung, bei denen die axialen *t*-Butylgruppen in *exo*-Position relativ zum Heteroring

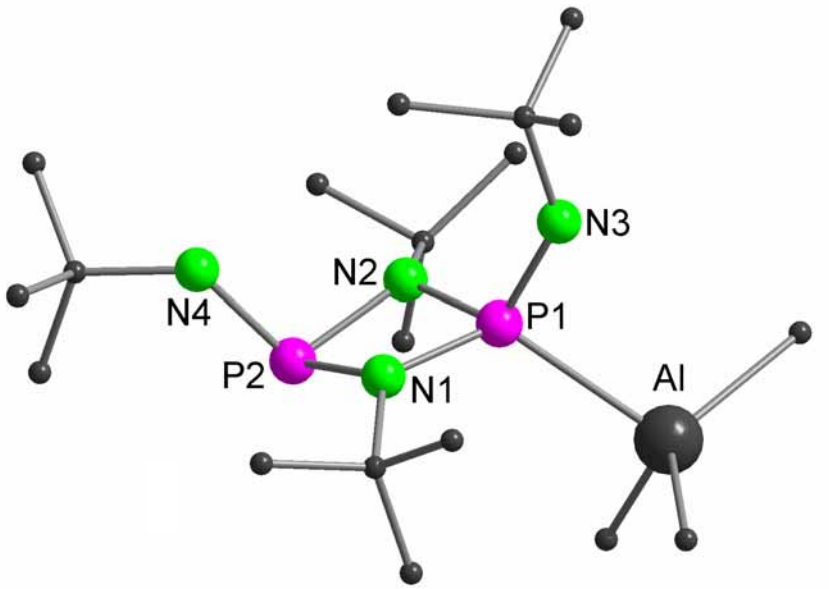


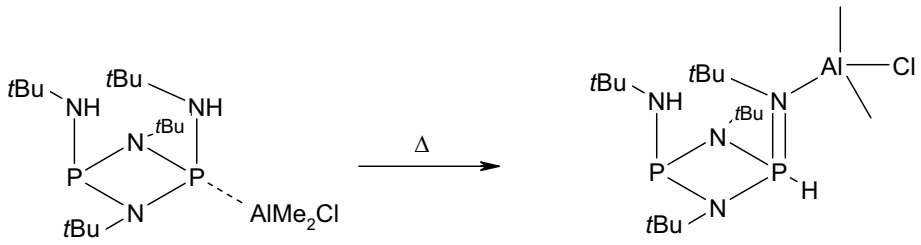
Abbildung 44 Molekülstruktur von **7a** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (auch für isostrukturelle Verbindungen **7b,c**): **7a**: Al-P1 252.01(9), P1-N1 169.5(2), P1-N2 169.0(2), P2-N1 174.5(2), P2-N2 174.6(2), P1-N3 165.1(2), P2-N4 165.0(2), Al-P1-N3 100.40(8), N1-P1-N2 82.57(9), N1-P2-N2 79.56(8), N3-P1-N1 113.42(10), N3-P1-N2 114.23(11), N4-P2-N1 106.06(10), N4-P2-N2 105.38(11). **7b**: Al-P1 247.74(13), P1-N1 167.9(3), P1-N2 169.0(3), P2-N1 173.6(3), P2-N2 174.8(3), P1-N3 164.0(3), P2-N4 165.3(3), Al-P1-N3 105.30(12), N1-P1-N2 82.70(13), N1-P2-N2 79.43(13), N3-P1-N1 115.54(15), N3-P1-N2 114.11(14), N4-P2-N1 106.01(14), N4-P2-N2 106.87(14). **7c**: Al-P1 247.5(4), P1-N1 167.6(9), P1-N2 167.5(8), P2-N1 175.3(8), P2-N2 175.1(8), P1-N3 163.9(7), P2-N4 163(1), Al-P1-N3 101.2(3), N1-P1-N2 83.5(4), N1-P2-N2 79.2(4), N3-P1-N1 115.9(4), N3-P1-N2 114.7(4), N4-P2-N1 105.8(4), N4-P2-N2 105.9(4).

angeordnet sind, liegt bei den Verbindungen **7a-7c** eine *endo/exo*-Anordnung der *t*-Butylgruppen vor. Dies kann durch den sterischen Anspruch der Methylgruppen des koordinierten Aluminiumalkyls erklärt werden, die eine *endo*-Position der benachbarten *t*-Butylgruppe erzwingt. Es gibt nur zwei weitere Beispiele, bei denen eine ähnliche Anordnung beobachtet wird. In der Verbindung *cis*-$[(PhNH)_2(PN\textit{t}Bu)_2]$ nehmen die NH-Gruppen eine *endo/exo*-Position ein.[143] Die gleiche *endo/exo*-Anordnung wird in *cis*-$[(\textit{t}BuNH)_2(P(S)N\textit{t}Bu)_2]$ beobachtet. Allerdings liegt der Phosphor in der oxidierten Form vor.[144] Die Bindungsabstände für die Lewis-Säure/Base-Bindungen liegen in den erwarteten Bereichen für Aluminium-Phosphor-Addukte.[141f] Der Bindungsabstand in Verbindung **7a** ist länger als in den

Verbindungen **7b** und **7c** (252.01(9)pm vs. 247.74(13)pm und 247.5(4)pm), was durch den größeren sterischen Anspruch der Methylgruppe im Vergleich zu den Halogenatomen erklärt werden kann. Die Abstände der axialen Aminoatome zu dem $(PN)_2$-Zyklus sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung kaum verändert (∅ 164.4pm vs 166.4(2)pm).[124] Innerhalb der Heterozyklen sind die Abstände P1-N1 bzw. P1-N2 signifikant kürzer als die Abstände P2-N1 und P2-N2, wobei die Differenz in der Reihe Me > Cl > Br aufgrund der besseren e^--Donorfähigkeit der Substituenten geringer wird. Die Verkürzung der P-N-Abstände kann durch den höheren Elektronendichtebedarf des formal vierwertigen Phosphoratomes erklärt werden. Im Gegensatz dazu sind die Abstände P2-N1 bzw. P2-N2 im Vergleich zur Ausgangsverbindung leicht verlängert (∅ 174.7pm vs. ∅ 172.5pm).

3.3.3 Isomerisierung von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Cl)N*t*Bu)] (7b)

Während man für die Umsetzung von einem Äquivalent *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$][124] mit einem Äquivalent $AlMe_3$ unter gelinder Erwärmung der Reaktionslösung keine Isomerisierung des Produktes (**7a**) beobachtet, findet für die analoge Umsetzung des Neutralliganden mit $AlMe_2Cl$ (**7b**) eine Isomerisierung des Produktes statt (Abbildung 45).



7b

Abbildung 45 Isomerisierung von **7b**.

Die Kristallstruktur des Isomerisierungsproduktes **7b** konnte aufgrund von Fehlordnungen nicht abschließend gelöst werden. In Lösung beobachtet man ein kompliziert zusammengesetztes Isomerengemisch, aus dem das

Isomerisierungsprodukt durch 1D-und 2D-NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte.

Eindeutig verfeinert werden konnten die Positionen aller Schweratome bis auf das Chloratom, sowie das Proton am Phosphoratom und die unterschiedlichen Bindungsabstände für die P-N- und P=N-Bindungen. Die Verfeinerung scheiterte an den Substituenten des Aluminiumatomes. Während die Positionen einer Methylgruppe sowie des Chloratomes relativ eindeutig sind, beobachtet man für den dritten Substituenten eine Größe, die zwischen einer Methylgruppe und einem Chloratom liegen muss. Andere Elemente konnten ausgeschlossen werden, da die Isomerisierungsreaktion von **7b** ebenfalls in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen beobachtet werden konnte. Daher wird angenommen, dass das Aluminiumalkyl

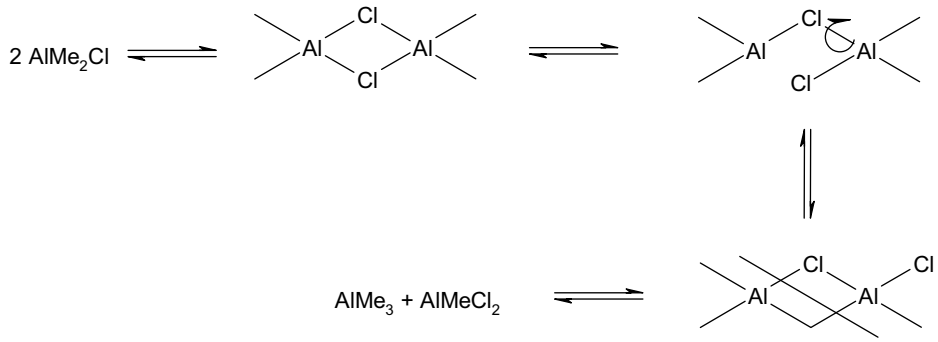
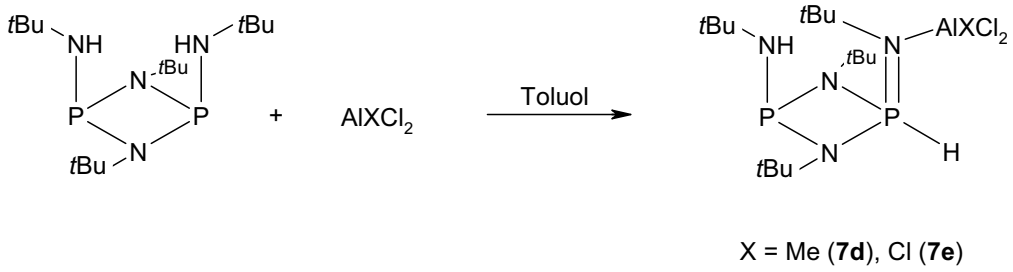


Abbildung 46 Mögliche Isomerisierung von $AlMe_2Cl$.

in Lösung dimerisiert, eine Bindungsrotation um eine Al-Cl-Achse stattfindet und das Dimer unter Bildung zweier unterschiedlicher Aluminiumalkyle wieder heteroleptisch gespalten wird (Abbildung 46). Dies lässt den Schluss zu, dass diese Position statistisch mit Chloratomen bzw. Methylgruppen besetzt wird.

3.3.4 Synthese von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·$AlXCl_2$)(P(H)N*t*Bu)] (X = Me (7d) und Cl (7e))

Die Umsetzung von einem Äquivalent *cis*-$[(t\text{BuNH})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2]$[124] mit einem Äquivalent $AlXCl_2$ (X = Me (**7d**) und Cl (**7e**)) in Toluol liefert das Lewis-Säure/Base-Paar *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·$AlXCl_2$)(P(H)N*t*Bu)] (X = Me (**7d**) und Cl (**7e**)) in guten Ausbeuten (Abbildung 47).



X = Me (**7d**), Cl (**7e**)

Abbildung 47 Synthese von [(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·AlXCl$_2$)(P(H)N*t*Bu)] (X = Me (**7d**) und Cl (**7e**))

Die neuen Verbindungen wurden mittels ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstrukturen von **7d** und **7e** im Festkörper wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **7d** beobachtet man das charakteristische Signal für die Methylgruppen bei δ 0.30ppm. Die *t*-Butylgruppe am N3-Atom (δ 0.91ppm, ^3J(P,H) = 1.6Hz) ist aufgrund der Kopplung mit dem PH-Phosphoratom zu einem Dublett aufgespalten. Für die *t*-Butylgruppen am Heterozyklus sowie am N4-Atom findet man jeweils ein Singulettsignal bei δ 1.30ppm bzw. δ 1.50ppm. Das Amino-H-Atom beobachtet man bei δ 1.65ppm. Das Signal des PH-Protones bei δ 8.18ppm (^1J(P,H) = 612 Hz, ^3J(P,H) = 4.18 Hz) ist aufgrund der Kopplung mit den Phosphoratomen zu einem Dublett von Dublett aufgespalten. Die Messung des ^{31}P-NMR-Spektrums von **7d** ergibt ein Dublett bei δ = -6.8ppm (^1J(P,H) = 612 Hz), sowie ein Singulett bei δ 76.2ppm, wobei das Tieffeldsignal dem PH-Phosphoratom zugeordnet wird. Ähnliche Verschiebungen findet man in [(*i*Pr$_2$N)$_2$P(H)N(H)Al(Me)$_3$] (δ 13.7ppm)[145a] und in [(Cy$_2$N)$_2$P(H)N(H)Al(*t*Bu)$_3$] (δ 15.9ppm).[145b] Ein aussagekräftiges NMR-Spektrum von **1e** konnte aufgrund der geringen Löslichkeit in C_6D_6 nicht aufgenommen werden.

Die Verbindungen **7d** und **7e** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2$_1$/n mit vier Molekülen Komplex in der Elementarzelle (Abbildung 48). Die Lewis-Säure AlXCl$_2$ (X = Me (**7d**) und Cl (**7e**)) addiert im Gegensatz zu den Verbindungen **7a-7c** an das Stickstoffatom unter Umlagerung des Wasserstoffatomes. Eine solche Umlagerung wurde schon früher beobachtet.[145] Analog zu den Verbindungen **7a-7c** liegen die axialen *t*-Butylgruppen des Liganden in *endo/exo*-Anordnung vor. Die Abstände

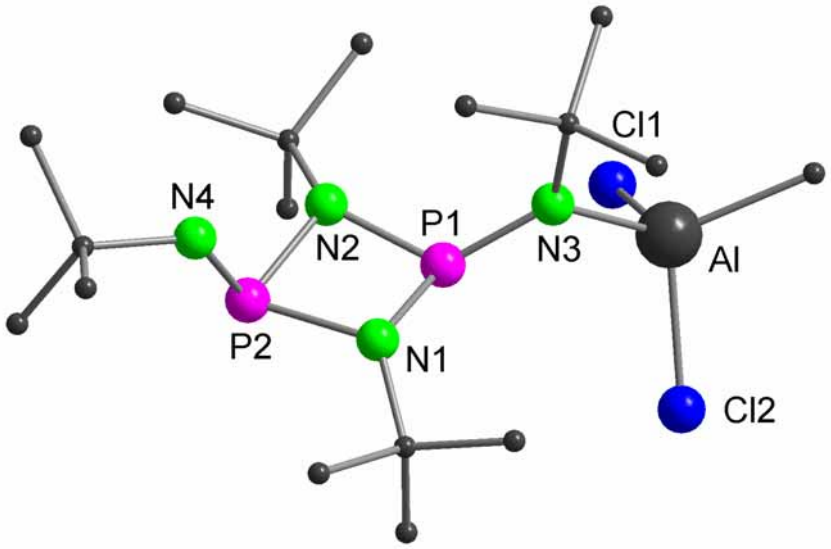


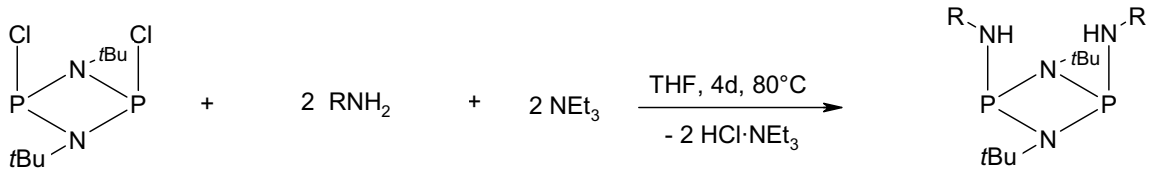
Abbildung 48 Molekülstruktur von **7d** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (auch für isostrukturelle Verbindung **7e**): **7d**: Al-N3 192.6(2), P1-N1 165.3(2), P1-N2 165.2(2), P2-N1 176.3(2), P2-N2 176.2(2), P1-N3 159.5(2), P2-N4 164.4(2), Al-N3-P1 114.74(10), N1-P1-N2 85.92(11), N1-P2-N2 79.45(10), N3-P1-N1 123.40(10), N3-P1-N2 124.53(11), N4-P2-N1 105.82(11), N4-P2-N2 106.49(11). **7e**: Al-N3 190.9(3), P1-N1 164.7(3), P1-N2 164.2(3), P2-N1 176.7(3), P2-N2 176.6(3), P1-N3 160.0(2), P2-N4 164.8(3), Al-N3-P1 113.58(14), N1-P1-N2 86.36(13), N1-P2-N2 79.15(12), N3-P1-N1 124.23(13), N3-P1-N2 123.64(12), N4-P2-N1 106.29(14), N4-P2-N2 106.09(13).

Al-N3 sind mit 192.8(2)pm (**7d**) und 190.9 (3)pm (**7e**) wesentlich kürzer als die P-Al - Abstände bei den Aluminiumalkyladdukten **7a-7c** (ø = 249.1 (6)pm), liegen aber in der Größenordnung vergleichbarer Verbindungen. Zum Beispiel betragen die Al-N-Abstände in $[(i\mathrm{Pr}_2\mathrm{N})_2\mathrm{P(H)N(H)Al(Me)}_3]$ 192.8(6)pm[145a] und in $[(\mathrm{Cy}_2\mathrm{N})_2\mathrm{P(H)N(H)AlMe}_3]$ 194.1(2)pm.[145b] Die Abstände P1-N3 (159.4(3)pm (**7d**) und 160.0(2)pm (**7e**)) sind aufgrund der P=N-Doppelbindung wie erwartert kürzer als die Abstände P2-N4 (164.4(2)pm (**7d**) und 164.8(3)pm (**7e**)). Innerhalb des Heterozyklus sind in Analogie zu den Verbindungen **7a-7c** die Abstände P1-N1 und P1-N2 wesentlich kürzer als die Abstände P2-N1 und P2-N2 (165.3(2)pm und 165.2(2)pm vs. 176.3(2)pm und 172.2(2)pm (**7d**) bzw. 164.7(3)pm und 164.3(3)pm vs. 176.7(3)pm und 176.7(3)pm (**7e**)). Die Verkürzung kann ebenfalls durch den Elektronenzug des Phosphoratomes erklärt werden.

3.4 Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Derivate

3.4.1 Überblick Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane

Es gibt eine ganze Reihe an Beispielen für Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane. In dieser Arbeit werden nur Cyclodiphosph(III)azane mit *t*-Butylgruppen in der Ringebene (äquatoriale Positionen) verwendet. Der Zusatz Bis(amido)- bezieht sich daher auf die Amine in den axialen Positionen (Abbildung 49):



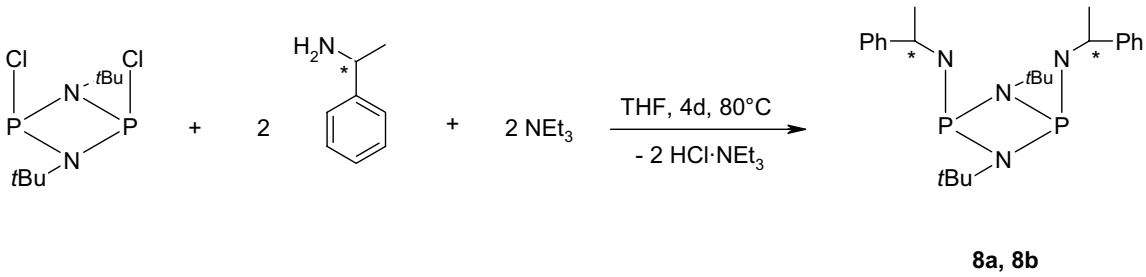
R = Me, Et, Ph_2CH, *t*Bu , Ph, *m*-Tol, *p*-Tol, 2-$CF_3C_6H_4$, 2-*t*BuC_6H_4, 2,4-$Me_2C_6H_3$, 2,5-*t*$Bu_2C_6H_3$ und 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$

Abbildung 49 Überblick über die Synthese von Bis(amido)cyclodiphosph(III)azanen.

Es sind z.B. Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane mit Me,[146] Et,[146] Ph_2CH,[143,147] *t*Bu,[124,144] Ph,[130,137] *m*-Tol,[137] *p*-Tol,[137] 2-$CF_3C_6H_4$,[147] 2-*t*BuC_6H_4,[147] 2,4-$Me_2C_6H_3$,[147] 2,5-*t*$Bu_2C_6H_3$[147] und 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$.[147] in den axialen Positionen bekannt. Die Synthese dieser Derivate erfolgt ausgehend von Bis(chloro)cyclodiphosph(III)azan *cis*-[Cl(PN*t*Bu)]$_2$[148] mit Umsetzung des primären Amines in Anwesenheit einer tertiären Aminobase, im Allgemeinen Triethylamin. Diese Verbindungen wurden, teilweise auch strukturell, sehr gut untersucht. Die chemische Verschiebung im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum liegt in dem für Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane üblichen Bereich von 90-100ppm (Kapitel 3.2.1).

3.4.2 Synthese von *cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (8a) und *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (8b)

Auf die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Weise gelingt durch Umsetzung des Dichlorides *cis*-[Cl(PN*t*Bu)]$_2$ mit zwei Äquivalenten α-Methylbenzylmethanamin in THF die Synthese von den chiralen Derivaten **8a** und **8b** (Abbildung 50).



8a, 8b

Abbildung 50 Syntheseroute zur Darstellung von *cis*-[(PhMeHC(*R,S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] **8a, 8b**.

Dies sind die ersten beiden Beispiele für chirale Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane überhaupt. Die Verbindungen besitzen die chirale Information an dem Amin in den axialen Positionen. Die neuen Verbindungen **8a** und **8b** wurden mittels ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet man für die Protonen der *t*-Butylgruppen ein Signal bei δ 1.25ppm, welches eine ähnliche Verschiebung wie in *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (δ 1.22ppm) aufweist.[124] Für die Protonen der chiralen {(PhMeHC(*R,S*)*NH)} - Gruppe findet man das charakteristische Dublett der CH_3-Gruppe (δ 1.32ppm), das Signal der NH-Gruppe bei δ 3.01ppm sowie ein Signal des CH-Protones (δ 4.6ppm). Das Signal der NH-Gruppe ist im ^{1}H-NMR-Spektrum zu einem Duplett von Duplett aufgespalten (^2J(H,P) = 14.27Hz und ^3J(H,H) = 9.41Hz.). Die Wechselwirkungen des Protons mit dem Phosphoratom und der CH-Gruppe führen zu der beobachteten ^2J-Kopplung und ^3J-Kopplung. Eine Aufnahme des phosphorentkoppelten ^{1}H{^{31}P}-NMR-

Spektrums zeigt für das NH-Proton das erwartete Duplett der Kopplung mit der CH-Gruppe (^3J(H,H) = 8.71Hz). Für das Signal des CH-Protones findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Sextett, welches im phosphorentkoppelten ^{1}H{^{31}P}-NMR-Spektrum zu einem Quintett aufspaltet. Aus dem Aufspaltungsmuster lässt sich schließen, dass die Kopplungskonstanten ^3J(H,H^{CH}), ^3J(H,H^{NH}) und ^3J(H,P) in der gleichen Größenordnung liegen müssen (ca. 7.6Hz). Eine genauere Interpretation war jedoch nicht möglich. Die chemische Verschiebung des charakteristischen ^{31}P{^{1}H}-Signales von δ 96.3ppm liegt in dem erwarteten Bereich für Bis(amido)-cyclodiphosph(III)azane (Kapitel 3.2.1). Aufgrund der Kopplungen ist das Signal stark verbreitert. Eine Aufspaltung des Phosphorsignals im protonengekoppelten ^{31}P-NMR Spektrum wird nicht beobachtet. Ähnliche Aufspaltungsmuster findet man für Verbindungen mit einer α-ständigen CH-Gruppe relativ zur Aminfunktion, z.B. in *cis*-[(Ph$_2$CHNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$],[124] *cis*-[(CH$_3$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$][146] oder *cis*-[MeCH$_2$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$].[146]

Die Enantiomere **8a** und **8b** kristallisieren in der chiralen, monoklinen Raumgruppe *C*2 mit vier Molekülen in der Elementarzelle(Abbildung 51). Wie

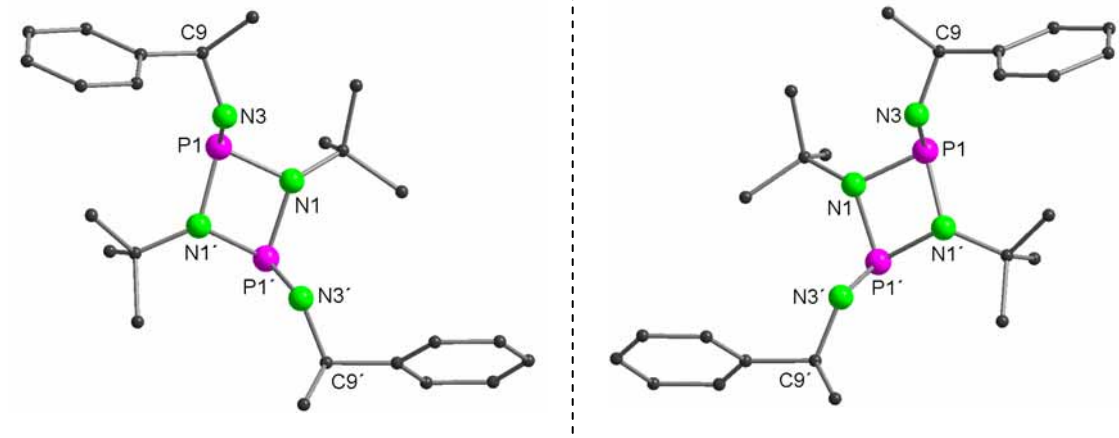
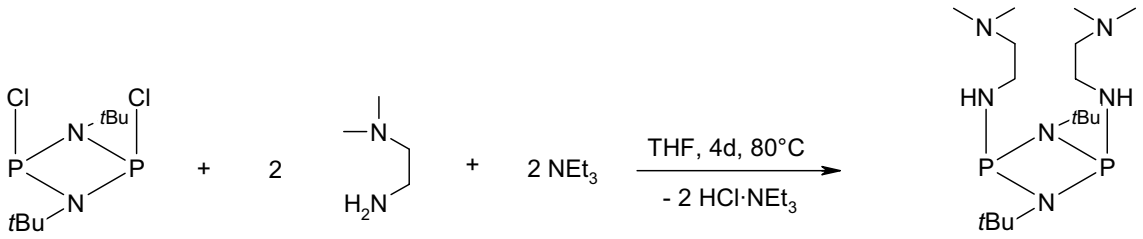


Abbildung 51 Molekülstrukturen von **8a** (links) und **8b** (rechts) im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **8a**: P1-N1 173.4(28), P1-N1´ 173.2(3), P1-N3 165.9(3), N3-C9 146.7(4), N3-P1-N1 105.56(14), N3-P1-N1` 106.12(14), N1-P1-N1´ 81.10(15), P1-N3-C9 123.6(3). **8b**: P1-N1 173.2(3), P1-N1´ 172.5(3), P1-N3 166.4(3), N3-C9 145.9(4), N3-P1-N1 105.29(15), N3-P1-N1` 105.69(15), N1-P1-N1´ 80.56(13), P1-N3-C9 123.5(3) (Äquivalente Atome wurden durch folgende Symmetrietransformation erzeugt: -x, y, -z).

alle Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane besitzen die chiralen Verbindungen einen stark gewellten $(PN)_2$-Ring. Im Vergleich mit dem verwandten *cis*-$[(Ph_2CHNH)_2(PN\textit{t}Bu)_2]$ nehmen beide Methylbenzylgruppen der jeweiligen Verbindungen **8a** und **8b** eine *exo* - Position relativ zum $(PN)_2$-Ring ein, während im anderen Molekül die Phenylbenzylgruppen aufgrund des sterischen Einflusses eine *endo/exo*-Position einnehmen.[143] Der Abstand der Benzylamin-Stickstoffatome beträgt 425.6(12)pm. Die Abstände der Benzylamin-Stickstoffatome zum Heterozyklus sind wie in *cis*-$[(PhNH)_2(PN\textit{t}Bu)_2]$[143] signifikant kürzer als im Heterozyklus selbst (∅ 166.2pm vs. ∅ 173.0pm), was durch den geringeren sterischen Anspruch des chiralen Kohlenstoffatomes erklärt werden kann.

3.4.3 Synthese von *cis*-$[(Me_2NC_2H_4NH)_2(PN\textit{t}Bu)_2]$ (9)

Um die Koordinationsfähigkeit des Liganden zu erhöhen, wurde das Bis(chloro)cyclodiphosph(III)azan mit *N,N*-Dimethylethylendiamin unter analogen Bedingungen wie für die eben beschriebenen chiralen Phosphazane umgesetzt (Abbildung 52).



9

Abbildung 52 Syntheseroute zur Darstellung von *cis*-$[(Me_2NC_2H_4NH)_2(PN\textit{t}Bu)_2]$ (**9**).

Die neue Verbindung **9** wurde mittels ^1H- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstruktur von **9** im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Im ^1H-NMR-Spektrum beobachtet man für die Protonen der *t*-Butylgruppen das Signal bei 1.1ppm, welches eine ähnliche Verschiebung wie in

cis-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (δ 1.22ppm) aufweist. Für die Protonen der N,N-Dimethylenethylendiammin-Einheit findet man das charakteristische Singulett für die Protonen der NMe_2-Gruppe bei δ 1.78ppm sowie ein Triplett der $Me_2NC\mathbf{H}_2$-Gruppe (δ 1.97ppm, ^3J(H,H) = 6.21Hz). Analog zu den chiralen Phosphazanen **8a** und **8b** findet man auch eine Kopplung des Phosphoratoms mit den Protonen der CH_2NH-Gruppe. Das Signal der NH-Gruppe ist im ^{1}H-NMR Spektrum zu einem Triplett von Duplett aufgespalten (^2J(H,P) = 25.02Hz und ^{3}J(H,H) = 6.13Hz). Die Wechselwirkungen des NH-Protons mit dem Phosphoratom und der CH_2-Gruppe führen zu der beobachteten ^2J-Kopplung und ^3J-Kopplung. Eine Aufnahme des phosphorentkoppelten ^{1}H{^{31}P}-NMR-Spektrums zeigt für das NH-Proton ein extrem verbreitertes Signal, welches für primäre und sekundäre Amine typisch ist. Für die CH_2N-Gruppe findet man im ^{1}H-NMR Spektrum ein Quintett, welches im phosphorentkoppelten ^{1}H{^{31}P}-NMR Spektrum zu einem Quartett aufspaltet. Analog zu den Verbindungen **8a** und **8b** lässt sich aus dem Aufspaltungsmuster schließen, dass die Kopplungskonstanten $^3J(H,H^{CH})$, $^3J(H,H^{NH})$ und ^3J(H,P) in der gleichen Größenordnung liegen (ca. 6 Hz) müssen. Die chemische Verschiebung des charakteristischen ^{31}P{^{1}H}-Signales von δ 96.2ppm liegt in dem erwarteten Bereich für Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane (Kapitel 3.2.1). Eine Aufspaltung des Phosphorsignals im protonengekoppelten ^{31}P-NMR Spektrum wird analog zu den Verbindungen **8a** und **8b** nicht beobachtet.

Die Verbindung **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen Komplex in der Elementarzelle (Abbildung 53). Wie für die chiralen Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane **8a** und **8b** besitzt der Heterozyklus eine stark gewellte Anordnung der Atome. Der durchschnittliche Abstand innerhalb des $(PN)_2$-Ringes beträgt $\varnothing$ 172.6pm. Dies ist signifikat länger als die Abstände zwischen den Phosphoratomen und den axialen Aminoatomen ($\varnothing$ 164.8pm). Im Vergleich zu allen anderen Bis(chloro)-cyclodiphosph(III)azanderivaten, bei denen die axialen Substituenten in *exo*-Position, d.h. die NH-Gruppen in *endo*-Position, relativ zum Heteroring angeordnet sind,[143] sind beide NH-Gruppen bei Verbindung **9** in *exo*-Position

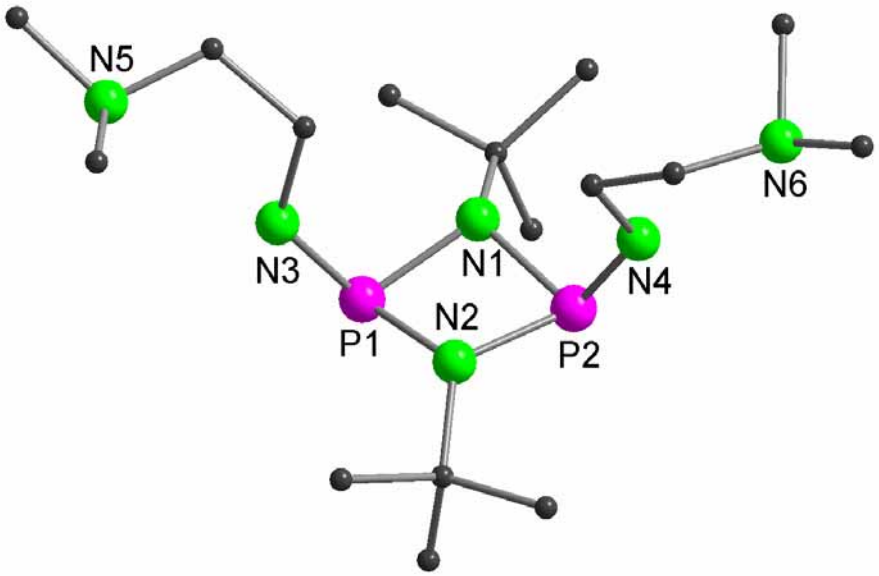


Abbildung 53 Molekülstruktur von **9** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]): P1-N1 172.7(3), P1-N2 172.6(3), P2-N1 172.5(3), P2-N2 172.8(3), P1-N3 165.2(3), P2-N4 164.4(3), N3-P1-N1 107.2(2), N3-P1-N2 107.3(2), N4-P2-N1 107.2 (2), N4-P2-N2 107.1(2), N1-P1-N2 80.18(15), N1-P2-N2 80.20(14).

angeordnet. Das kann durch eine bessere Packung der langen *N,N*-Dimethylethylendiamin-Ketten im Kristall erklärt werden. Es gibt nur zwei weitere Beispiele, bei denen eine ähnliche Anordnung beobachtet wird. In der Verbindung *cis*-[(PhNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$][124] nehmen die NH-Gruppen eine *endo/exo*-Position ein.[143] Die gleiche *endo/exo*-Anordnung wird in *cis*-[(*t*BuNH)(P(S)N*t*Bu)] beobachtet. Allerdings liegt der Phosphor hierbei in der oxidierten Form vor.[144]

3.4.4 Synthese von *cis*-[(2,6-*i*PrC$_6$H$_3$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (10)

Die Umsetzung des Dichlorides mit 2,6-Diisopropylanilin wurde schon früher beschrieben.[147] Durch Extraktion des Rohproduktes mit Pentan und anschließender Kristallisation bei -20°C konnte die Molekülstruktur von **10** im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (Abbildung 54). Verbindung **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe

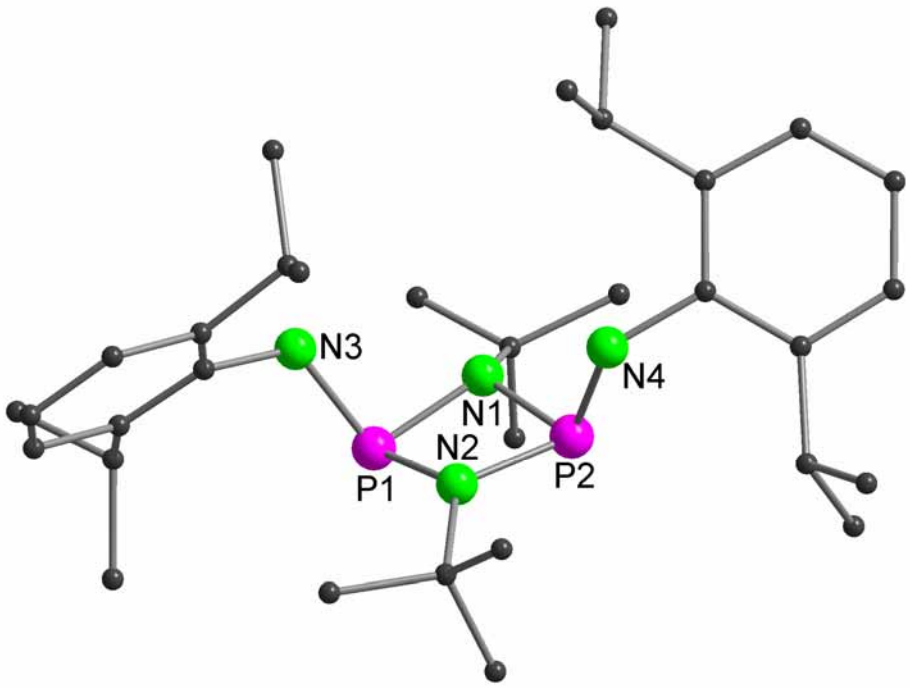


Abbildung 54 Molekülstruktur von **10** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]): P1-N1 172.5(2), P1-N2, 172.6(2), P1-N3 170.8(2), P2-N1 174.5(2), P2-N2 171.3(2), P2-N4 169.1(2), N1-P1-N3 99.25(10), N2-P1-N3 107.54(11), N1-P2-N4 107.98(10), N2-P2-N4 101.31(11).

*P*2$_1$/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die chemischen Verschiebungen im ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum sind konsistent mit der Literatur.[147] Die Molekülstruktur lässt sich am besten mit der Struktur von *cis*-[(PhNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] vergleichen.[137] Analog zu dieser Verbindung besitzt **10** einen stark gewellten (PN)$_2$-Ring mit nahezu identischen P-N-Abständen (∅ 172.7pm vs. ∅ 173.1pm). Aufgrund des sterischen Einflusses der Isopropylgruppen stehen die Anilinogruppen nicht mehr senkrecht auf der (PN)$_2$-Ebene, sondern sind leicht nach außen („exozyklischer“), weg vom Heterozyklus, geklappt. Wie in Verbindung *cis*-[(PhNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] sind die Arylgruppen gegeneinander verdreht. Die Abstände der Anilinostickstoffatome N3 und N4 zum Heterozyklus sind im Gegensatz zu *cis*-[(PhNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] nicht signifikant kürzer als im Heterozyklus selbst (∅ 170.2pm vs. ∅ 168.9pm), was ebenfalls durch den größeren, sterischen Anspruch der Isopropylgruppen erklärt werden kann.

3.5 Chirale Zirkoniumverbindungen

3.5.1 HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) als Ligandsystem

In den letzten Jahren gab es große Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der sogenannten anorganischen Amine und Imine und deren Verwendung in der Übergangsmetallchemie. Insbesondere wurden P-N-Systeme wie Monophosphanylamide ($R_2PNR´$),[132,149,150,151,152] Diphosphanylamide ($(Ph_2P)_2N$),[150,153,154] Phosphoraniminate (R_3PN),[155] Phosphiniminomethanide ($(RNPR´_2)CH$),[69,70,71,72,75,156] Phosphiniminomethandiide ($(RNPR_{,2})C$)[73,74,157] und Diiminophosphinate ($(R_2P(NR´))$[158] als Ligandsysteme verwendet. Die daraus entstandenen Ergebnisse zeigen, dass Übergangsmetallkomplexe mit P-N-Liganden in der Koordinationssphäre ungewöhnliche Koordinationsmoden besitzen.[159]

Da wir auch an chiralen P-N-Liganden interessiert sind, sollte zunächst ein einfaches, chirales P-N-Ligandsystem synthetisiert werden, um das Koordinationsverhalten des chiralen Amines H_2N(*R,S*-*CHMePh) in der Zirkonocenchemie zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial wurde der chirale Phosphanylaminligand HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) (Abbildung 55), der von Brunner in die Koordinationschemie eingeführt wurde,[78] ausgewählt. Das Phosphanamin, welches gewöhnlich *via* dem Phosphoratom an das Zentralmetall koordiniert, wurde damals in der Chemie der sogenannten „späten“ Übergangsmetalle verwendet.[78] Die Verwendung des Ligandsystems in der Lanthanoidchemie wurde kürzlich von unserer Arbeitsgruppe vorgestellt.[80]

3.5.2 HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) als Ligandsystem in der Zirkoniumchemie

3.5.2.1 Synthese von HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) (**11a**) und HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) (**11b**)

Die beiden Enantiomere der chiralen Phosphanylaminen HN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) und HN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) werden nach bekannter Literaturvorschrift ausgehend von enantiomerenreinem α-Methylbenzylmethanamin und Ph_2PCl hergestellt.[160,161] Die beiden Enantiomere erhält man als farbloses Öl. Diese Öle werden mit H_2O_2 an der Luft zu HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) **11a** und HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) **11b** oxidiert, um sicherzustellen, dass die absolute Konfiguration des Liganden während der Synthese erhalten bleibt (Abbildung 55).

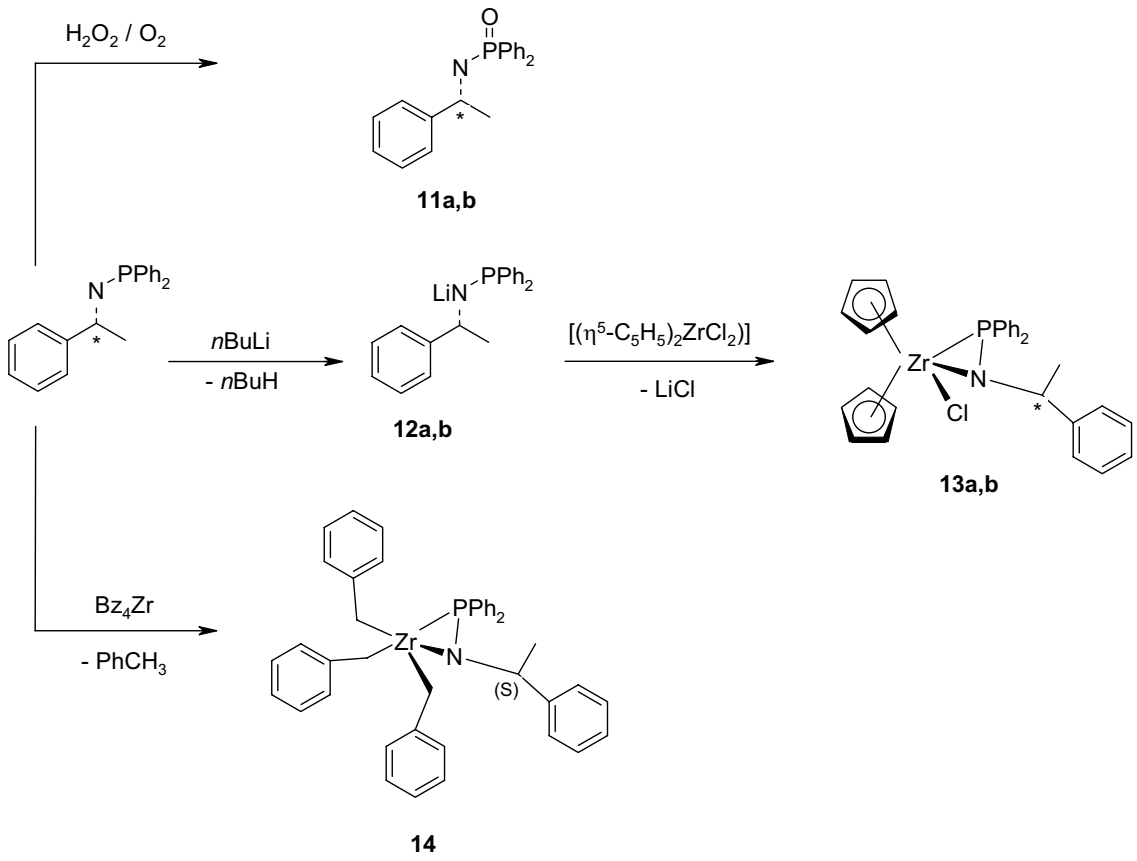


Abbildung 55 Syntheseroute zur Darstellung der Verbindungen **11a,b, 13a,b**, **14**.

Beide Verbindungen kristallisieren in den enantiomeren Raumgruppen $P4_1$ (**11a**) und $P4_3$ (**11b**) als farblose Verbindungen und wurden schon früher beschrieben.[162] Sie wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht, um die absolute Konfiguration der jeweiligen Verbindungen zu bestimmen (Abbildung 56). Die Bindungslängen (**11a**: P-O 148.48(10)pm, P-N 163.45(12)pm); **11b**: (P-O 149.21(7)pm, P-N 163.35(9)pm) und Winkel (**11a**: O-P-N 116.52(6)°; **11b**: O-P–N 116.60(5)°) der Verbindungen **11a** und **11b** entsprechen den Erwartungen.

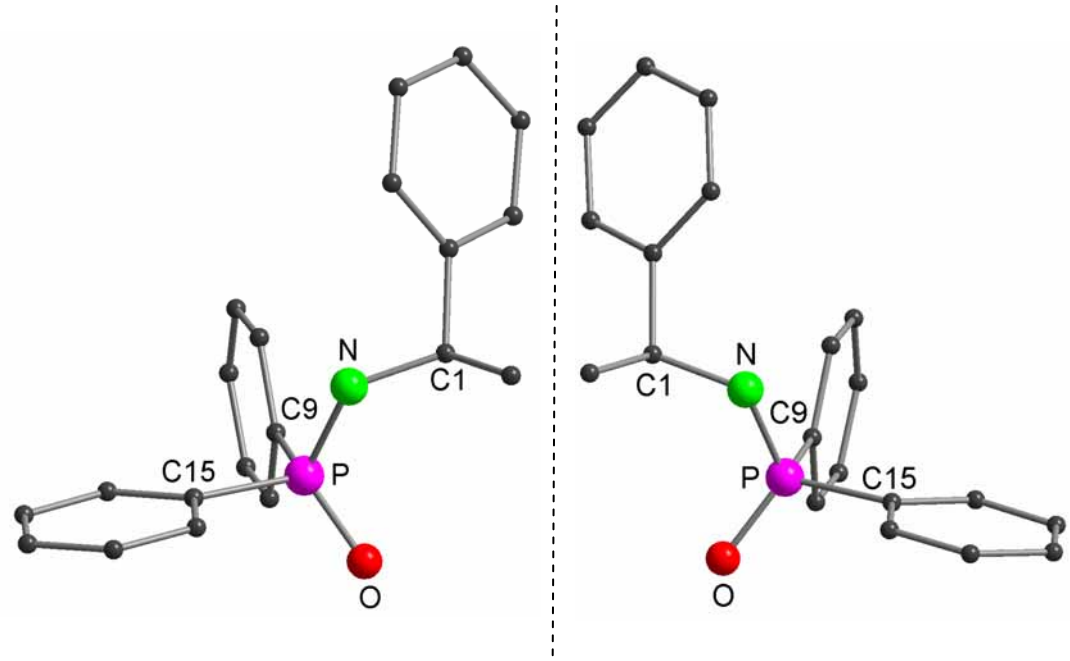


Abbildung 56 Molekülstruktur von **11a** (links) und **11b** (rechts) im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **11a**: P-O 148.48(10), P-N 163.45(12), P-C9 181.27(14), P-C15 180.88(13), N-C1 146.5(2); O-P-N 116.53(6), O-P-C9 108.88(6), N-P-C9 106.94(6), O-P-C15 113.15(6), N-P-C15 103.25(6), C9-P-C15 107.55(6), C1-N-P 120.87(9). **11b**: P–O 149.21(7), P–N 163.35(9), P–C9 180.59(10), P–C15 180.49(9), N–C1 146.99(12); O–P–N 116.60(5), O–P–C9 108.68(4), N–P–C9 107.11(4), O–P–C15 113.40(4), N–P–C15, 103.02(4), C9–P–C15, 107.49(4), C1–N–P 120.54(7).

3.5.2.2 Synthese von LiN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) (**12a**) und LiN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) (**12b**)

Die neuen Lithiumverbindungen LiN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) (**12a**) und LiN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) (**12b**) erhält man durch Umsetzung der Neutralliganden mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in THF. Die Verbindungen **12a** und **12b** erhält man als luftempfindliche, gelbe Feststoffe und werden mittels ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektroskopie untersucht. Die Verbindungen **12a** und **12b** zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum nur eine leichte Verschiebung im Vergleich zu den Neutralliganden. Am deutlichsten fällt der Unterschied bei der CH_3-Gruppe auf (δ 1.08ppm), welche nach der Metallierung um 0.4ppm hochfeldverschoben ist. Im $^{31}P\{1H\}$-NMR-Spektrum ist das Resonanzsignal von **12a** und **12b** (δ 48.8ppm) im Vergleich zu den Neutralliganden (δ 34.4ppm) deutlich tieffeldverschoben.

3.5.2.3 Synthese von [(η^5-C_5H_5)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13a**) und [(η^5-C_5H_5)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13b**)

Die Reaktion von einem äquimolaren Verhältnis **12a** und **12b** mit Zirkonocendichlorid [η^5-Cp_2ZrCl_2][163] in THF liefert nach Extraktion mit Toluol und Kristallisation aus THF/*n*-Pentan (1:3) die enantiomerenreinen Komplexe von [(η^5-C_5H_5)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13a**) und [(η^5-C_5H_5)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13b**) (Abbildung 55). Die Verbindungen **13a** und **13b** wurden mittels ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Die Molekülstrukturen von **13a** und **13b** im Festkörper wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet man für die Protonen der Cp-Einheit aufgrund der Kopplung mit dem Phosphoratom ein scharfes Dublett (δ 5.95ppm), welches im Vergleich zur Ausgangsverbindung [η^5-Cp_2ZrCl_2] (δ 6.50ppm) hochfeldverschoben ist.[164] Für die Protonen des

{N(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2)}- Liganden findet man das charakteristische Dublett für die CH_3-Gruppe (δ 1.66ppm) und ein Quartett des CH Protones (δ 4.93ppm), welche im Vergleich zu **12a** und **12b** tieffeldverschoben sind. Im charakteristischen $^{31}P\{1H\}$ NMR Spektrum von **13a** und **13b** beobachtet man ein Signal (δ -19.5ppm), welches im Vergleich zu **12a** und **12b** (δ 48.8ppm) deutlich tieffeldverschoben ist.

Die Enantiomere **13a** und **13b** kristallisieren in der chiralen, monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 57).

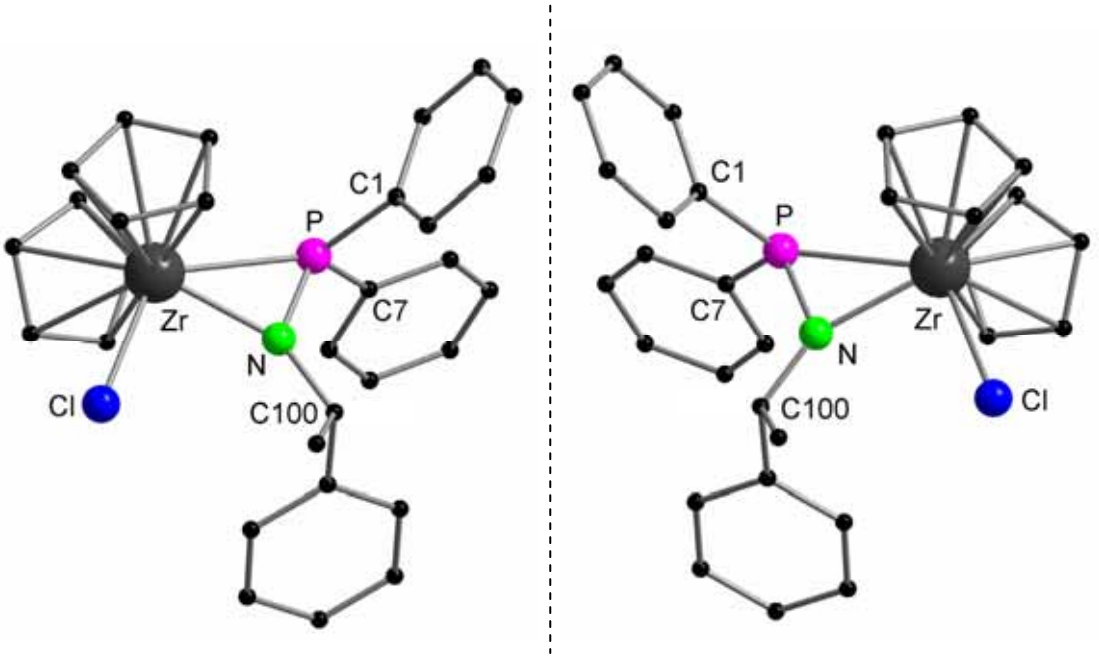


Abbildung 57 Molekülstruktur von **13a** (links) und **13b** (rechts) im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **13a**: Zr–N 219.27(14), Zr–P 265.2(1), Zr–Cl 253.86(5), N–C100 148.0(2), N–P1 163.23(15), P–C1 182.2(2), P–C7 184.0(2), Zr–Cg1 225.4(10), Zr–Cg2 225.2(4); N–Zr–Cl 85.44(1), N–Zr–P 38.09(10), C100–N–P 123.09(12), C100–N–Zr 150.49(12), P–N–Zr 86.38(6), N–P–C1 112.34(8), N–P–C7 110.66(8), C1–P–C7, 103.70(8), N–P–Zr 55.68(5), C1–P–Zr 122.42(6), C7–P–Zr 133.84(6), Cg1–Zr–Cg2 124.73(10), Cg1–Zr–N 116.92(10), Cg1–Zr–Cl 101.26(10). **13b**: Zr–N 219.85(10), Zr–P 265.0(1), Zr–Cl 254.75(5), N–P 163.94(10), P–C1 182.02(12), P–C7 184.02(12), Zr–Cg1 225.4(10), Zr–Cg2 225.5(4); N–Zr–Cl 85.44(3), N–Zr–Cl 85.67(4), N–Zr–P 37.94(10), C100–N–P, 123.07(8), C100–N–Zr 150.79(8), P–N–Zr 86.10(4), N–P–C1 112.26(6), N–P–C7 110.57(5), C1–P–C7 103.59(5), N–P–Zr 55.81(4), C1–P–Zr, 122.42(4), C7–P–Zr 133.95(4), Cg1–Zr–Cg2 124.67(1), Cg1–Zr–N, 116.91(1), Cg1–Zr–Cl 101.19(1) (Cg = Schwerpunkt des Cp-Ringes).

Der $\{N(CHMePh)(PPh_2)\}^-$ Ligand ist chelatisierend (η^2) über die P-N-Einheit an das Zirkonium gebunden. Das Zirkoniumatom liegt pseudo fünffach koordiniert vor, wenn man den Schwerpunkt der Cyclopentadienylliganden als Koordinationspositionen betrachtet. Die P- und N-Atome koordinieren an das $\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ZrCl\}^-$ Fragment, und die N, P, Zr und Cl-Atome sind fast coplanar, was der Torsionswinkel N–P–Zr–Cl von 1.52(1)° (**13a**) und 1.36(1)° (**13b**) zeigt. Eine ähnliche Geometrie besitzen die achiralen Verbindungen $[\eta^5\text{-}Cp_2Zr(Cl)\{\eta^2\text{-}N(SiMe_3)P(H)N(SiMe_3)_2\}]$, darstellbar durch die Reaktion von $Me_3SiN{=}P{-}N(SiMe_3)_2$ mit $[\eta^5\text{-}Cp_2Zr(Cl)H]$,[165] sowie in $[\eta^5\text{-}Cp_2Zr(Cl)\{\eta^2\text{-}N(PPh_2)_2\}]$.[79] Die Zr-N- Bindungslängen von **13a** und **13b** (219.27(14)pm (**13a**), 219.85(10)pm (**13b**)) sind kürzer als die in $[\eta^5\text{-}Cp_2Zr(Cl)\{\eta^2\text{-}N(SiMe_3)P(H)N(SiMe_3)_2\}]$ (226.7(3)pm) und $[\eta^5\text{-}Cp_2Zr(Cl)\{\eta^2\text{-}N(PPh_2)_2\}]$ (224.9(5)pm), wogegen die Zr–P Bindungslängen von **13a** und **13b** (265.2 (1)pm (**13a**), 265.0(1)pm (**13b**)) in den gleichen Größenordnungen liegen wie in den kürzlich vorgestellten Verbindungen (265.2(1)pm in $[\eta^5\text{-}Cp_2Zr(Cl)\{\eta^2\text{-}N(SiMe_3)P(H)N(SiMe_3)_2\}]$ und 264.9(2)pm in $[\eta^5\text{-}Cp_2Zr(Cl)N(PPh_2)_2]$). Die C_g-Zr (C_g = Schwerpunkt von Cp) Abstände C_g1-Zr 225.4(10)pm (**13a**), 225.4(10)pm (**13b**) und C_g2-Zr 225.2(4)pm (**13a**), 225.5(4)pm (**13b**) sowie der Bindungswinkel $C_g1\text{-}Zr\text{-}C_g2$ (125.95(1)◦) liegen in der erwarteten Größenordnung.

3.5.2.4 Synthese von $[(PhCH_2)_3Zr\{\eta^2\text{-}N(S\text{-}{*}CHMePh)(PPh_2)\}]$ (**14**)

Kürzlich wurde die Synthese von anderen, chiralen Zirkoniumverbindungen ausgehend von der Protolyse von $[(PhCH_2)_4Zr]$[166] mit Aminen, z.B. Aminopyridine[167] und Aminooxazoline,[168] beschrieben. Bei diesen Verbindungen ist das Metallzentrum der Träger der chiralen Information. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde $[(PhCH_2)_4Zr]$ mit $HN(S\text{-}{*}CHMePh)(PPh_2)$ zu $[(PhCH_2)_3Zr\{\eta^2\text{-}N(S\text{-}{*}CHMePh)(PPh_2)\}]$ (**14**) umgesetzt (Abbildung 55).

Im Vergleich mit der Literatur besitzt Verbindung **14** die chirale Information nicht am Metallzentrum, sondern der Ligand ist der Träger dieser Information.

Bei der Reaktion von [$(PhCH_2)_4Zr$] mit HN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) findet keine quantitative Umsetzung statt. Es ist anzunehmen, dass sich ein Produktgemisch bildet, bei dem der Phosphanylamid-Ligand in unterschiedlichen Verhältnissen an das Metallzentrum koordiniert ist. Aus dieser Mischung konnte Verbindung **14** als kristallines Produkt erhalten werden. Verbindung **14** ist eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz, die mittels ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse untersucht wurde. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **14** beobachtet man das charakteristische Dublett der CH_3-Gruppe (δ 1.45ppm) und ein Quartett für das CH-Proton (δ 4.94ppm) des {N(CHMePh)(PPh_2)}$^-$ Liganden sowie die erwarteten Signale für die Benzylgruppen. Im ^{31}P{^{1}H}NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei δ -7.0ppm.

Die Molekülstruktur von **14** im Festkörper wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 58). Verbindung **14** kristallisiert in der chiralen, monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Analog zu **13a** und **13b** ist der {N(CHMePh)(PPh_2)}$^-$ Ligand chelatisierend (η^2) an das Zirkoniumatom gebunden. Die Zr–N-Bindungslänge beträgt 209.6(2)pm sowie 263.20(9)pm für den Zr-P-Abstand. Der Zr-N-Bindungsabstand ist somit ungefähr 10pm kürzer als die beobachteten Abstände von **13a** und **13b**. Dieser Unterschied basiert auf einer anderen elektrostatischen Zr-N- Wechselwirkung. Sie entsteht durch die Benzylliganden, die eine veränderte Elektronendichte am Zirkoniumatom bewirken. Während in den Verbindungen **13a** und **13b** die Cp-Liganden als Elektronendichtedonatoren fungieren und das Zirkoniumatom 18 Valenzelektronen besitzt (12 Elektronen von Cp, je zwei Elektronen von N^-, Cl^-, P), ist eine vergleichbare Interaktion in Verbindung **14** nicht möglich. Diese These wird durch die Koordinationsweise der Benzylgruppen unterstützt. Während zwei der drei Benzylliganden η^1 gebunden sind, findet beim dritten Liganden eine zusätzliche η^2 π-Bindung des Phenylringes an das Zentralmetall statt (12 statt 10 Valenzelektronen). Diese π-Bindung resultiert somit aus dem elektronendefizitären Charakter des Zentralmetalls. Die Bindungsabstände des Zirkoniums zu den π-gebundenen Kohlenstoffatomen

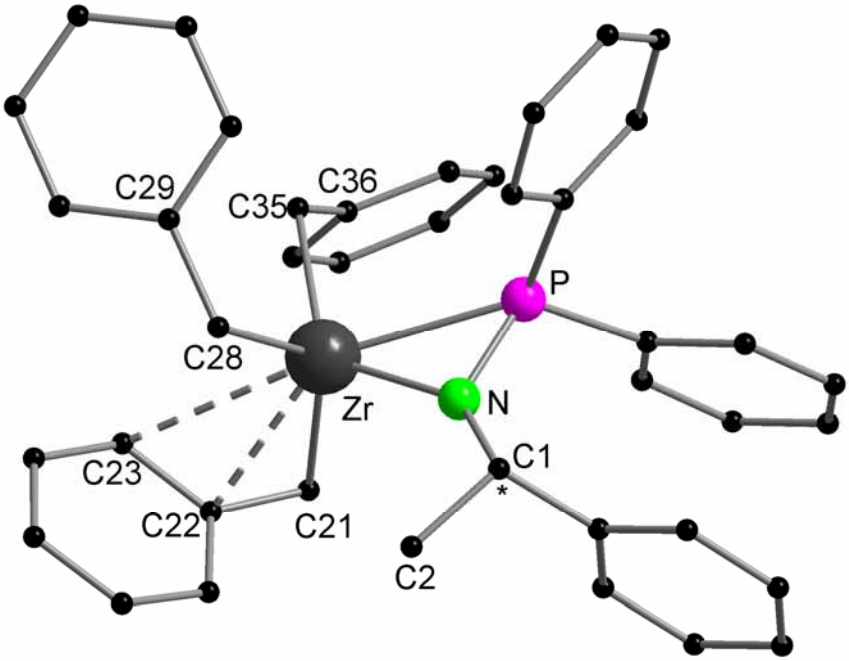


Abbildung 58 Molekülstruktur von **14** im Festkörper (ohne Darstellung der Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Zr–N 209.6(2), Zr–P 263.20(9), Zr–C21 229.1(3), Zr–C22 254.2(3), Zr–C23 287.9(1), Zr–C28 230.6(2), Zr–C35 227.8(3), N–P 166.4(2); N–Zr–P 39.18(6), N–Zr–C21 103.81(10),N–Zr–C28 94.47(12), N–Zr–C22 115.60(10), N–Zr–C35 127.79(10), C21–Zr–C22 34.21(10), C21–Zr–C28 128.56(12), C21–Zr–C35 101.44(11), C22–Zr–C28 94.60(11), C22–Zr–C35 111.00(10), C28–Zr–C35 104.16(9), C22–Zr–P 141.23(7), C21–Zr–P 111.42(8), C28–Zr–P 112.86(11), C35–Zr–P 89.01(8), C22–C21–Zr 82.5(2), C29–C28–Zr 108.3(2), C36–C35–Zr 115.8(2), C1–N–P 127.8(2), P–N–Zr 88.09(10), N–P–Zr 52.73(8), C1–N–Zr 143.8(2).

betragen für Zr-C22 254.2(3)pm und Zr-C23 287.9(1)pm. Aufgrund der π-Bindung ist ein Phenylring deutlich zum Metallzentrum gebogen. Die Winkel zwischen dem Zirkoniumatom, der CH_2-Benzyl-Gruppe und dem ipso-Kohlenstoffatom des Phenylringes betragen 108.3(2)° (C29-C28-Zr) und 115.8(2)° (C36-C35-Zr) für die η^1-gebundenen Benzylgruppen, wogegen der Winkel beim η^3-gebundenen Ligand auf 82.5(2)° (C22-C21-Zr) erniedrigt ist.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Die Handhabung sämtlicher luftempfindlicher Verbindungen erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in ausgeheizten Schlenkgefäßen an Hochvakuumapparaturen (~ 0.1Pa) oder in einer Glove-Box der Firma *M.BRAUN* unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff bzw. Argon. Vorrats- und Reaktionsgefäße wurden im Allgemeinen über Schlauchverbindungen oder direkt über Schliffverbindungen an die Apparaturen angeschlossen, auf Maximalvakuum evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Der verwendete Stickstoff des Reinheitsgrades 5.0 wurde über eine zentrale Gasversorgung direkt aus der Gasflasche entnommen und ohne weitere Reinigung verwendet.

4.1.2 Lösungsmittel

Etherische Lösungsmittel (THF und Diethylether) wurden über Natriumdraht vorgetrocknet und über Na/K-Legierung mit Benzophenon unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Kohlenwasserstoffe (Toluol und *n*-Pentan) wurden ebenfalls über Natriumdraht vorgetrocknet, über $LiAlH_4$ unter Stickstoffatmosphäre getrocknet und anschließend abdestilliert. Sämtliche für Arbeiten an der Vakuumapparatur verwendeten Lösungsmittel wurden in wiederverschließbaren Gefäßen unter vermindertem Druck aufbewahrt. Die Lösungsmittel in den Vorratsgefäßen an der Kondensationsapparatur wurden zusätzlich über $LiAlH_4$ gelagert und bei -196°C direkt auf den Reaktionsansatz kondensiert. Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6, d_8-Toluol und d_8-THF) wurden von der Chemotrade Chemiehandelsgesellschaft mbH bezogen (99 Atom% D), entgast, getrocknet und unter vermindertem Druck über Na/K-Legierung gelagert.

4.1.3 Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden mit einem JL400 FT-NMR-Spektrometer von *JEOL* durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen (in ppm) sind auf Tetramethylsilan (^{1}H-, ^{13}C-NMR) bzw. 85%ige Phosphorsäure (^{31}P-NMR) als externen Standard bezogen. Die Elementaranalyse wurde mit einem Elementaranalysator Vario EL von *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit in Kapillaren eingeschmolzenen Proben und einem FT-Raman Spektrometer RFS 100 der Firma *Bruker* (Nd-YAG-Laser λ = 1064nm).

4.2 Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt:

$LnCl_3$ (Ln = Y, La, Sm, Ho, Er, Lu)[169]
$KN(SiHMe_2)_2$[40]
$(Me_3SiNPPh_2)_2CH_2$[34]
$[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}K]$[75]
$[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LnCl_2]_2$ (Ln = Y, Sm)[75]
$[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$[45b]
cis-$[(t\text{BuNH})_2(PNt\text{Bu})_2]$[124]
cis-$[(t\text{BuNLi}\cdot THF)_2(PNt\text{Bu})_2]$[124]
$(Ph_2N)K$[135]
$AlMe_2Br$[170]
$HN(R,S\text{-*CHMePh})(PPh_2)$[160]
$[\eta^5\text{-}Cp_2ZrCl_2]$[163]
$[Zr(CH_2Ph)_4]$[166]

4.3 Darstellung der neuen Verbindungen

4.3.1 Bis(phosphinimino)methanid-bis-dimethylsilylamid-Komplexe

4.3.1.1 Synthese von $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**) und Lu (**1e**)).

Basierend auf der Syntheseroute beschrieben von Anwander *et al.* wurden die Ausgangsverbindungen wie folgt synthetisiert: $LnCl_3$ (Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**) und Lu (**1e**)) und 2.9 Äquivalente $KN(SiHMe_2)_2$ werden in THF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und das Produkt mit Toluol (Ln = Y (**1a**), Lu (**1e**)) bzw. *n*-Pentan (Ln = La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**)) extrahiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit *n*-Pentan bei -78°C gewaschen (2ml) und im Vakuum getrocknet.

$[Y\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (1a): 0.500g (2.56mmol) YCl_3 und 1.272g (7.42mmol) $KN(SiHMe_2)_2$. Ausbeute: 1.033g, 66%.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 0.38 (d, 36H, SiH(C**H**$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.92Hz); 1.30 (m, 8H, O-C**H**$_2$); 3.84 (m, 8H, C**H**$_2$); 4.98 (sept, 6H, Si**H**(CH$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.94Hz). - ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 100.4MHz, 20°C): δ = 3.3 (SiH(**C**H$_3$)$_2$); 25.3 (O-**C**H$_2$); 71.15 (**C**H$_2$).

$[La\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (1b): 0.400g (0.82mmol) $LaCl_3$ und 0.810g (2.37mmol) $KN(SiHMe_2)_2$. Ausbeute: 0.789g. Eine zweite Extraktion mit *n*-Pentan gibt eine zusätzliche Ausbeute von 0.240g. Gesamtausbeute 1.029g, 93%.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 0.38 (d, 36H, SiH(C**H**$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.92Hz); 1.35 (m, 8H, O-C**H**$_2$); 3.91 (m, 8H, C**H**$_2$); 5.03 (sept, 6H, Si**H**(CH$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.95Hz). - ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 100.4MHz, 20°C): δ = 3.2 (SiH(**C**H$_3$)$_2$); 25.3 (O-**C**H$_2$); 70.8 (**C**H$_2$).

[Sm{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (1c): 0.2g (0.78mmol) $SmCl_3$ und 0.387g (2.26mmol) $KN(SiHMe_2)_2$. Ausbeute: 0.473g, 88%.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = -2.19 (br, 6H, Si**H**$(CH_3)_2$); 0.37 (8H, O-C**H**$_2$); 1.03 (36H, SiH(C**H**$_3)_2$); 1.79 (8H, C**H**$_2$); 5.03 (sept, 6H, Si**H**$(CH_3)_2$, ^3J(H,H) = 2.95Hz). - ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 100.4MHz, 20°C): δ = 2.7 (SiH(**C**H$_3)_2$); 23.7 (O-**C**H$_2$); 68.3 (**C**H$_2$). FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 399 (w), 615 (s), 681 (m), 760 (w), 926 (w), 1240 (w), 1427 (w), 2013 (w, νSi-H), 2075 (w, νSi-H), 2896 (s), 2951 (s, νCH). Elementaranalyse (%) berechnet $C_{20}H_{58}N_3O_2Si_6Sm$ (691.57): C, 34.73; H, 8.45; N, 6.08; gefunden: C, 34.04; H, 8.87; N, 5.70.

[Ho{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (1d): 0.400g (1.47mmol) $HoCl_3$ und 0.733g (4.28mmol) $KN(SiHMe_2)_2$. Ausbeute: 1.360g, 97%. Das Produkt **1d** wird aus einer konzentrierten THF-Lösung kristallisiert.

FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 400 (w), 625 (s), 681 (m), 761 (w), 926 (w), 1240 (w), 1427 (w), 2013 (w, νSi-H), 2076 (w, νSi-H), 2896 (s), 2895 (m), 2952 (s, νCH). Elementaranalyse (%): berechnet $C_{20}H_{58}N_3OSi_6Ho$ (706.14): C, 34.02; H, 8.28; N, 5.95; gefunden: C, 33.89; H, 8.92; N 5.86.

[Lu{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (1e): 0.500g (1.78mmol) $LuCl_3$ und 0.914g (5.16mmol) $KN(SiHMe_2)_2$. Ausbeute: 0.808g, 63%.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 0.39 (d, 36H, SiH(C**H**$_3)_2$, ^3J(H,H) = 3.04Hz); 1.25 (m, 8H, O-C**H**$_2$); 3.85 (m, 8H, C**H**$_2$); 4.94 (sept, 6H, Si**H**$(CH_3)_2$, ^3J(H,H) = 2.98Hz). - ^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 100.4MHz, 20°C): δ = 3.2 (SiH(**C**H$_3)_2$); 25.3 (O-**C**H$_2$); 72.1 (**C**H$_2$).

4.3.1.2 Synthese von [{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}Ln{N($SiHMe_2$)$_2$}$_2$] (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**) und Lu (**2e**))

Die Synthese der Verbindungen **2a-2e** erfolgt auf drei unterschiedlichen Reaktionswegen:

Variante A: Eine Mischung von einem Äquivalent **1a-e** und einem Äquivalent ($Me_3SiNPPh_2$)$_2CH_2$ wird in 20mL Toluol gelöst und 36h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 25mL *n*-Pentan versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Abschließend erhält man das weiße (**2a**, **2b**, **2e**) bis schwach gelbliche (**2c**) und gelb/rosane (**2d**), mikrokristalline Produkt aus *n*-Pentan bei -78°C.

Variante B: Eine Mischung von einem Äquivalent [{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}$LnCl_2$]$_2$ (Ln = Y, Sm) und zwei Äquivalenten KN($SiHMe_2$)$_2$ wird mit 20mL versetzt und 24h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 25mL *n*-Pentan versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Abschließend erhält man das mikrokristalline Produkt aus Pentan bei -78°C.

Variante C: Eine Mischung von einem Äquivalent $LaCl_3$, einem Äquivalent [{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}K] und zwei Äquivalenten KN($SiHMe_2$)$_2$ wird mit 20mL THF versetzt und 48h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 25mL *n*-Pentan versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Abschließend erhält man das mikrokristalline Produkt aus Pentan bei -78°C.

[{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}Y{N($SiHMe_2$)$_2$}$_2$] (2a): Variante A: 0.150g (0.24mmol) Y{N($SiHMe_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (**1a**) und 0.134g (0.24 mmol) ($Me_3SiNPPh_2$)$_2CH_2$. Ausbeute: 0.102g, 79%. Variante B: 0.331g (0.23mmol) [{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}YCl_2]$_2$ und 0.158g (0.92mmol) KN($SiHMe_2$)$_2$. Ausbeute: 0.371g, 88%. Einkristalle von **2a** erhält man durch Kristallisation aus siedendem *n*-Pentan.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 0.12 (s, 18H, Si(C**H**$_3$)$_3$); 0.60 (d, 24H, SiH(C**H**$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.80Hz); 2.63 (t, 1H, C**H**. ^3J(H,P) = 6.83Hz.); 5.50 (sept, 4H, Si**H**(CH$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.76Hz); 6.8-7.5 (m, 20H, Ph). ^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 20.1 (d, ^2J(P,Y)= 6.00Hz). - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 406 (w), 622 (s), 661 (w), 679 (w), 999 (s, νPC), 1027 (m), 1109 (w), 1159 (w), 1575 (w), 1590 (m, νC=C), 2044 (w, νSi-H), 2140 (w, νSi-H), 2896 (m), 2950 (s, νCH), 3061 (m, νC=C-H). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{39}H_{67}N_4P_2Si_6Y$ (961.34): C, 51.40; H, 7.41; N, 6.15; gefunden: C, 51.15; H, 7.18; N, 5.43.

[{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}La{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (2b): Variante A: 0.100g (0.15mmol) [La{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (**1b**) und 0.082g (0.15mmol) (Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH$_2$. Ausbeute: 0.133g, 94%. Einkristalle von **2b** erhält man durch Kristallisation aus siedendem *n*-Pentan.

Variante C: 0.123g (0.5mmol) $LaCl_3$, 0.300g (0.5mmol) [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}K] und 0.171g (1mmol) KN(SiHMe$_2$)$_2$. Ausbeute: 0.390g (66%).

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 0.13 (s, 18H, Si(C**H**$_3$)$_3$) ; 0.56 (d, 24H, SiH(C**H**$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.92Hz); 2.35 (t, 1H, C**H**, ^3J(H,P) = 6.33Hz); 5.44 (sept, 4H, Si**H**(CH$_3$)$_2$, ^3J(H,H) = 2.92Hz); 6.8-7.5 (m, 20H, Ph). - ^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 17.1 (s). - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 407 (w), 626 (s), 662 (w), 678 (w), 999 (s, νPC), 1027 (m), 1107 (w), 1159 (w), 1578 (w), 1590 (m, νC=C), 2044 (w, νSi-H), 2147 (w, νSi-H), 2895 (m), 2949 (s, νCH), 3062 (m, νC=C-H). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{39}H_{67}LaN_4P_2Si_6$ (961.34): C, 48.73; H, 7.02; N, 5.83; gefunden: C, 48.72; H, 7.33; N, 5.34.

[{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Sm{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (2c): Variante A: 0.100g (0.15mmol) [Sm{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (**1c**) und 0.082g (0.15mmol) (Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH$_2$. Ausbeute: 0.133g, 94%. Einkristalle von **2c** erhält man durch Kristallisation aus siedendem *n*-Pentan.

Variante B: 0.331g (0.21mmol) [{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}$SmCl_2$]$_2$ und 0.145g (0.85mmol) KN($SiHMe_2$)$_2$. Ausbeute: 0.335g, 80%.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (C_6D_6, 161.7 MHz, 20 °C): δ = 26.3 (s, br). - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 402 (w), 618 (s), 659 (w), 680 (w), 999 (s, νPC), 1027 (m), 1108 (w), 1159 (w), 1575 (w), 1590 (m, νC=C), 2047 (w, νSi-H), 2122 (w, νSi-H), 2895 (m), 2948 (s, νCH), 3060 (m, νC=C-H). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{39}H_{67}N_4P_2Si_6Sm$ (972.80): C, 48.15; H, 6.94; N, 5.76; gefunden C, 49.80; H, 6.83; N, 5.13.

[{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}Ho{N($SiHMe_2$)$_2$}$_2$] (2d): Variante A: 0.500g (0.71mmol) [Ho{N($SiHMe_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (**1d**) und 0.396g (0.71mmol) ($Me_3SiNPPh_2$)$_2CH_2$. Ausbeute: 0.404g, 58%. Einkristalle von **2d** erhält man durch Kristallisation aus siedendem *n*-Pentan.

FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 405 (w), 623 (s), 661 (w), 679 (w), 999 (s, νPC), 1027 (m), 1108 (w), 1159 (w), 1575 (w), 1590 (m, νC=C), 2045 (w, νSi-H), 2137 (w, νSi-H), 2895 (m), 2950 (s, νCH), 3061 (m, νC=C-H). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{39}H_{67}HoN_4P_2Si_6$ (987.37): C, 47.44; H, 6.84; N, 5.67; gefunden: C, 47.56; H, 6.89; N, 5.28.

[{($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}Lu{N($SiHMe_2$)$_2$}$_2$] (2e): Variante A: 0.150g (0.24mmol) [Lu{N($SiHMe_2$)$_2$}$_3$(THF)$_2$] (**1e**) und 0.134g (0.24mmol) ($Me_3SiNPPh_2$)$_2CH_2$. Ausbeute: 0.102g, 79%. Einkristalle von **2e** erhält man durch Kristallisation aus siedendem *n*-Pentan.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 0.12 (s, 18H, SiH(C**H**$_3$)$_2$) ; 0.64 (d, 24H, Si(C**H**$_3$)$_3$, ^3J(H,H) = 2.92Hz); 2.77 (t, 1H, C**H**, ^3J(H,P) = 6.65Hz)); 5.45 (sept, 4H, Si**H**(CH_3)$_2$, ^3J(H,H) = 2.90Hz)); 6.8-7.5 (m, 20H Ph). $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 20.6 (s). - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 407 (w), 626 (s), 662 (w), 677 (w), 999 (s, νPC), 1027 (m), 1108 (w), 1159 (w), 1575 (w), 1590 (m, νC=C), 2044 (w, νSi-H), 2150 (w, νSi-H), 2895 (m), 2949 (s, νCH), 3062 (m, νC=C-H). Elementaranalyse (%) berechnet $C_{39}H_{67}LuN_4P_2Si_6$ (997.40): C, 46.96; H, 6.77; N, 5.62; gefunden: C, 47.26; H, 6.65; N, 4.62.

4.3.2 Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe

4.3.2.1 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Ln(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**) und Er (**3c**))

Eine Mischung von einem Äquivalent LnCl$_3$ (Ln = Y (**3a**), Er (**3b**) und Ho (**3c**)) und einem Äquivalent *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] wird mit 20mL THF versetzt und 12h zur Siede erhitzt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 20mL Toluol versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan (1:3).

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (3a):** 0.121g (0.8mmol) YCl$_3$ und 0.404g (0.8mmol) *cis*-[(*t*BuNP)$_2$(*t*BuNLi·THF)$_2$]. Ausbeute: 0.205g (27%) farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (d$_8$-THF, 400MHz, 20°C): δ = 2.71 (s, 18H, *t*Bu); 2.91 (s, 18, *t*Bu) - ^{31}P{^{1}H} NMR (d$_8$-THF, 161.7 MHz, 20 °C): δ = 91.6 (s). - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 134 (m), 155 (s), 247 (s), 351 (w), 474 (m), 536 (m), 762 (w), 801 (w), 912 (w), 1223 (m), 1449 (m), 2897 (s), 2921 (s), 2962 (s, νCH).- Elementaranalyse (%) berechnet für **3a** - 3 THF $C_{20}H_{44}Cl_2LiN_4OP_2Y$ (584.16): C, 41.04; H, 7.58; N, 9.57; gefunden: C, 40.98; H, 7.65; N, 9.49.

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Ho(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (3b):** 0.230g (0.8mmol) HoCl$_3$ und 0.404g (0.8mmol) *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$]. Ausbeute: 0.127g (18%) gelb/rosa Kristalle.

FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 119 (m), 133 (m), 156 (s), 240 (s), 350 (w), 473 (m), 536 (m), 764 (w), 802 (w), 912 (w), 1223 (m), 1449 (m), 2897 (s), 2921 (s), 2962 (s, νCH). - Elementaranalyse (%) berechnet für **3c** - 3 THF $C_{20}H_{44}Cl_2HoLiN_4OP_2$ (661.31): C, 36.32; H, 6.71; N, 8.47; gefunden: C, 35.72; H, 6.61; N, 8.17.

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Er(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (3c):** 0.219g (0.8mmol) $ErCl_3$ und 0.404g (0.8mmol) *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$]. Ausbeute: 0.035g (5%) rosa Kristalle.

FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 118 (m), 133 (m), 156 (s), 240 (s), 350 (w), 473 (m), 536 (m), 764 (w), 802 (w), 912 (w), 1223 (m), 1449 (m), 2896 (s), 2921 (s), 2962 (s, νCH). - Elementaranalyse (%) berechnet für **3b** - 3 THF $C_{20}H_{44}Cl_2ErLiN_4OP_2$ (663.6): C, 36.20; H, 6.68; N, 8.44; gefunden: C, 35.68; H, 6.69; N, 8.34.

4.3.2.2 Synthese von [{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}$SmCl_3Li_2$(THF)$_4$] (**4**).

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}$SmCl_3Li_2$(THF)$_4$] (4):** Eine Mischung von 0.210g (0.8mmol) $SmCl_3$ und 0.404g (0.8mmol) *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] werden mit 20 mL THF versetzt und 12h zur Siede erhitzt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 20mL Toluol versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan (1:3). Ausbeute: 0.219g (30%) schwach gelbe Kristalle.

FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 121 (m), 151 (s), 238 (s), 347 (w), 471 (s), 535 (s), 761 (s), 801 (s), 911 (m), 1222 (w), 1449 (m), 2896 (m), 2922 (s), 2962 (s, νCH). Elementaranalyse (%) berechnet für **4** - 3 THF $C_{20}H_{44}Cl_3Li_2N_4OP_2Sm$ (689.14): C, 34.86; H, 6.44; N, 8.13; gefunden: C, 33.80; H, 6.75; N, 7.64.

4.3.2.3 Synthese von [{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y{(NPh$_2$)$_2$}{Li(THF)$_4$}] (**5**)

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y{(NPh$_2$)$_2$}{Li(THF)$_4$}] (5):** Eine Mischung von 0.854g (0.8mmol) [{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}YCl_2·Li(THF)$_4$] **3b** und 0.332g (1.6mmol) $KNPh_2$ werden mit 20mL THF versetzt und 12h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 20mL Toluol versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum

abdestilliert. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan (1:3). Ausbeute: 0.203g (24%) gelbe Kristalle.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 1.00 (s, 18H, *t*Bu); 1.22 (s, 18, *t*Bu); 1.6 (m, THF), 3.5 (m, THF); 6.2-6.9 (m, Ph) - ^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 127.6 (s). - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 103 (s), 118 (s), 214 (m), 318 (w), 411 (w), 523 (m), 535 (w), 646 (m), 865 (w), 985 (s), 995 (m), 1027 (m), 1149 (w), 1205 (w), 1448 (w), 1575 (m), 1591 (m), 2891 (m), 2919 (m), 2958 (m), 3021 (w), 2048 (m). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{56}H_{88}LiN_6O_4P_2Y$ (1067.13): C, 63.02; H, 8.31; N, 7.88; gefunden: C, 62.55; H, 9.81; N, 7.76.

4.3.2.4 Synthese von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}LnCl·THF] (Ln = Y (**6a**), La (**6b**) und Sm (**6c**))

Eine Mischung von einem Äquivalent $LnCl_3$ (Ln = Y (**6a**), La (**6b**) und Sm, (**6c**)) und einem Äquivalent *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] wird mit 20mL THF versetzt und 12h zur Siede erhitzt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 20mL Toluol versetzt. Die Suspension wird zur Siede erhitzt, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus heißem Toluol.

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}YCl·THF] (6a):** 0.404g (0.8mmol) *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] und 0.156g (0.8mmol) YCl_3. Ausbeute: 0.065g (15%) farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (d_8-THF, 400MHz, 20°C): δ = 1.23 (s, 18H, *t*Bu); 1.37 (s, 18, *t*Bu) - ^{31}P{^{1}H}-NMR (d_8-THF, 161.7MHz, 20°C): δ = 99.7 (s). - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 119 (s), 260 (m), 533 (w), 548 (w), 607 (w), 743 (m), 810 (w), 914 (m), 1033 (w), 1225 (m), 1448 (s), 1464 (s), 2912 (s), 2926 (s), 2971 (s, νCH). - Elementaranalyse (%) berechnet für **6a** - THF $C_{16}H_{36}ClN_4P_2Y$ (470.79): C, 40.82; H, 7.71; N, 11.90; gefunden: C, 40.97; H, 7.62; N, 9.50.

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}LaCl·THF] (6b):** 0.218g (0.63mmol) *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] und 0.122g (0.63mmol) $LaCl_3$. Ausbeute: 0.085g (18%) farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (d_8-THF, 400MHz, 20°C): δ= 1.24 (s, 18H, *t*Bu); 1.35 (s, 18, *t*Bu) - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (d_8-THF, 161.7MHz, 20°C): δ = 93.2. - FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 118 (s), 264 (m), 533 (w), 546 (w), 603 (w), 743 (m), 811 (w), 913 (m), 1030 (w), 1222 (m), 1447 (s), 1461 (s), 2912 (s), 2928 (s), 2971 (s, νCH). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{16}H_{36}ClLaN_4P_2$ (520.79): C, 40.52; H, 7.48; N, 9.45; gefunden: C, 40.52; H, 7.17; N, 7.01.

***cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl·THF] (6c):** 0.404g (0.8mmol) *cis*-[(*t*BuNLi·THF)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] und 0.206g (0.8mmol) $SmCl_3$. Ausbeute: 0.097g (20%) gelbe Kristalle.

FT-Raman (Einkristall, cm^{-1}): 118 (s), 260 (m), 533 (w), 543 (w), 603 (w), 742 (m), 808 (w), 915 (m), 1032 (w), 1222 (m), 1448 (s), 1461 (s), 2910 (s), 2925 (s), 2972 (s, νCH). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{16}H_{36}ClN_4P_2Sm$ (604.35): C, 39.75; H, 7.34; N, 9.27; gefunden: C, 41.80; H, 8.08; N, 11.57.

4.3.3 Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Aluminiumalkyl-Addukte

4.3.3.1 Synthese von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$X)N*t*Bu)] (X = Me (**7a**), Cl (**7b**) und Br (**7c**))

Eine Lösung von einem Äquivalent *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] in 2mL Toluol wird mit einer Lösung von einem Äquivalent $AlMe_2X$ (X = Me (**7a**), Cl (**7b**) und Br (**7c**)) in Toluol bei 0°C tropfenweise versetzt. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation bei -20°C.

***cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_3$)N*t*Bu)] (7a):** ·0.348 (1.0mmol) *cis*-[(*t*BuNP)$_2$(*t*BuNH)$_2$] und 0.5ml einer 2M Lösung von $AlMe_3$ in Toluol. Ausbeute: 0.270g (64%) farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (C_6D_6,, 400MHz, 20°C): δ = -0.16 (s, 9H, $AlMe_3$); 1.14 (s, 18, *t*Bu); 1.42 (s, 18H, *t*Bu); 2.96 (br, 2H, N**H**). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 62.7 (br), 88.6 (br). Elementaranalyse (%) berechnet $C_{19}H_{47}AlN_4P_2$ (420.53): C, 54.27; H, 11.27; N, 13.32; gefunden: C, 54.03; H, 11.27; N, 13.53.

***cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Cl)N*t*Bu)] (7b):** ·0.348g (1.0mmol) *cis*-[(*t*BuNP)$_2$(*t*BuNH)$_2$] und 1ml einer 1M Lösung von $AlMe_2Cl$ in Hexan. Ausbeute: 0.189g (43%) farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (d_8-Toluol, 400MHz, 20°C): δ = -0.14 (s, 6H, $AlMe_2Cl$); 1.14 (s, 18, *t*Bu); 1.39 (s, 18H, *t*Bu); 3.12 (br, 2H, N**H**). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (d_8-Toluol, 161.7MHz, 20°C): δ= 49.2 (br), 88.1 (br). Elementaranalyse (%) berechnet $C_{18}H_{44}AlClN_4P_2$ (440.95): C, 49.03; H, 10.06; N, 12.71; gefunden: C, 48.69; H, 10.66; N, 12.69.

***cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Br)N*t*Bu)] (7c):** ·0.174g (0.5mmol) *cis*-[(*t*BuNP)$_2$(*t*BuNH)$_2$] und 1ml einer 0.5M Lösung von $AlMe_2Br$ in Toluol. Ausbeute: 0.133g (47%) farblose Kristalle.

Elementaranalyse (%) berechnet $C_{18}H_{44}AlBrN_4P_2$ (485.40): C, 44.54; H, 9.14; N, 11.54; gefunden: C, 47.68; H, 10.59; N, 12.90.

4.3.3.2 Synthese von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu$_2$)(*t*BuN·AlMeCl$_2$)(P(H)N*t*Bu)] (**7d**)

***cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·AlMeCl$_2$)(P(H)N*t*Bu)] (7d):** 0.348g (0.5mmol) *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] und 1ml einer 1M Lösung von $AlMeCl_2$ in Toluol. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation bei -20°C. Ausbeute: 0.228g (49%) farblose Kristalle.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 0.30 (s, 3H, $AlMeCl_2$); 0.91 (d, 9H, *t*Bu, ^3J(P,H) = 1.6 Hz); 1.30 (s, 18H, *t*Bu), 1.50 (s, 9H, tBu), 1.65 (s, 1H, N**H**), 8.18 (dd, 1H, P**H**, ^1J(P,H) = 612 Hz, ^3J(P,H) = 4.18 Hz); - ^{31}P-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = -6.8 (d, ^1J(P,H) = 612 Hz), 76.2 (s). Elementaranalyse (%) berechnet $C_{18}H_{44}AlBrN_4P_2$ (485.40): C, 44.54; H, 9.14; N, 11.54; gefunden: C, 44.26; H, 8.96; N, 12.14.

4.3.3.3 Synthese von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·$AlCl_3$)(P(H)N*t*Bu)] (**7e**)

***cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·$AlCl_3$)(P(H)N*t*Bu)] (7e):** ·0.131g (0.37mmol) *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$], gelöst in 10ml Toluol, werden langsam zu einer Lösung von 0.050g (0.37mmol) $AlCl_3$ in 10ml Toluol getropft. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation bei -20°C. Ausbeute: 0.228g (52%) farblose Kristalle.

Elementaranalyse (%) berechnet $C_{16}H_{38}AlCl_3N_4P_2$ (481.79): C, 39.89; H, 7.95; N, 11.63; gefunden: C, 38.45; H, 8.09; N, 10.82.

4.3.4 Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan-Derivate

Eine Lösung von einem Äquivalent *cis*-[(ClPN*t*Bu)$_2$] in THF wird mit einem Überschuss NEt_3 versetzt. Anschließend werden zwei Äquivalente des primären Amines in THF bei Raumtemperatur zugetropft und 4d zur Siede erhitzt. Die Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 20mL Pentan versetzt. Das Hydrochlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zum Schluss wird das farblose, ölige Produkt bei -20°C kristallisiert.

4.3.4.1 Synthese von *cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8a**) und *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8b**)

***cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (8a) und *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (8b):** 5g (18.2mmol) *cis*-[(ClPN*t*Bu)$_2$], 3.69g (36.4mmol) NEt_3 und 4.40g (36.4mmol) PhMeHC(*R*)*NH_2 (**8a**) bzw. 7.465g (27.0mmol) *cis*-[(ClPN*t*Bu)$_2$], 10.983g (108.5mmol) NEt_3 und 6.577g (54.3mmol) PhMeHC(*S*)*NH_2 (**8b**). Ausbeute **8a**: 7.207g (89%). Ausbeute **8b**: 10.215g (85%).

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 1.25 (s, 18H, *t*Bu); 1.32 (d, 6H, C**H**$_3$, ^3J(H,H) = 6.83Hz); 3.01 (dd, 2H, N**H,** ^2J(H,P) = 14.27 Hz, ^{3}J(H,H) = 9.41Hz); 4.6 (m, 2H, C**H**); 7.0-7.2 (m, 20H, Ph). ^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 96.2 (s, br). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{24}H_{38}N_4P_2$ (444.53): C, 64.84; H, 8.62; N, 12.60; gefunden: C, 64.43; H, 8.72; N, 12.18.

4.3.4.2 Synthese von *cis*-[($Me_2NCH_2CH_2NH$)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**9**)

***cis*-[($Me_2NCH_2CH_2NH$)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (9):** 0.352g (12.8mmol) *cis*-[(ClPN*t*Bu)$_2$], 12.9g (128mmol) NEt_3 und 9.0g (102.4mmol) $Me_2NCH_2CH_2NH_2$. Ausbeute: 3.37g (70%)

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400 MHz, 20 °C): δ = 1.17 (s, 18H, *t*Bu); 1.78 (s, 12H, C**H**$_3$); 1.97 (t, 4H, NC**H$_2$,** ^3J(H,H) = 6.21 Hz); 2.86 (m, 4H, C**H$_2$**N); 3.01 (td, 2H, NH). ^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 96.2 (s, br). - Elementaranalyse (%) berechnet $C_{16}H_{40}N_6P_2$ (378.48): C, 50.77; H, 10.65 N, 22.20; gefunden: C, 49.14; H, 10.73; N, 21.93.

4.3.4.3 Synthese von *cis*-[(2,6-*i*$Pr_2C_6H_3NH)_2$(PN*t*$Bu)_2$] (**10**)

***cis*-[(2,6-*i*$Pr_2C_6H_3NH)_2$(PN*t*$Bu)_2$] (10):** 4.0g (14.5mmol) *cis*-[(ClPN*t*$Bu)_2$], 5.87g (58.0mmol) NEt_3 und 5.15g (29.0mmol) 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3NH_2$. Ausbeute: 7.202g (89%)

^{1}H NMR (C_6D_6, 400MHz, 20°C): δ = 1.28 (s, 18H, *t*Bu); 1.33 (d, 24H, CH(C**H**$_3)_2$, ^3J(H,H) = 6.83 Hz); 3.88 (Septett, 4H, CH(C**H**$_3)_2$, ^3J(H,H) = 6.83 Hz); 4.91 (s, 2H, N**H**); 6.9-7.2 (m, 6H, Ph). ^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 20°C): δ = 115.4.

4.3.5 HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) als Ligandsystem in der Zirkoniumchemie

4.3.5.1 Synthese von HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) (**11a**) und HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) (**11b**).

HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) (11a) und HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) (11b): Eine Lösung von 1.436g HN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) bzw. 1.754g HN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) in 5mL Toluol werden mit 2ml 30% H_2O_2-Lösung versetzt und mehrere Tage der Luft ausgesetzt. Unter Umrühren der erhaltenen, konzentrierten Lösung bildet sich ein eiweißfarbiger, mikokristalliner Niederschlag. Dieser wird in dest. Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert, mit Pentan nachgewaschen und bei 100°C getrocknet. Ausbeute **11a**: 1.014g, 71%. Ausbeute **11b**: 1.026g, 59%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C): δ = 1.42 (d, 3H, Me, ^3J(H,H) = 6.8 Hz), 3.43 (br, 1H, N**H**), 4.23 (br, 1**H**, CH), 7.15-7.50 (m, 11**H**, Ph) 7.73-7.93 (m, 4 H_{ortho}, PPh_2). - ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, 100.4 MHz, 25°C): δ = 25.76 (d, CH_3, ^2J(C,C) =), 50.85 (s, CH), 125.79 (s, 2 C_{ortho}, Ph), 126.83 (s, C_{para}, Ph), 128,09-128.30 (m, PPh_2), 128.31 (s, 2 C_{meta}, Ph). 131.33- 133.62 (m, PPh_2), 144.94 (d, C_{ipso}, Ph) - ^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, 161.7 MHz, 25°C): δ = 23.15 (s). $C_{20}H_{20}NOP$ (321.36): berechnet C, 74.70; H, 6.27; N, 4.36; gefunden C, 73.78; H, 6.22; N, 4.28.

4.3.5.2 Synthese von LiN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) (**12a**) und LiN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) (**12b**).

LiN(*R*-*CHMePh)(PPh_2)·(12a) und LiN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) (12b): 69mL (110 mmol) einer 1.6M Lösung von *n*BuLi in Hexan wird langsam unter Rühren zu einer Lösung von 3.05g (100mmol) HN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) bzw. HN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) in 40mL THF bei 0°C gegeben. Es bildet sich sogleich ein gelber Niederschlag. Die Mischung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend bei -78°C filtriert. Der verbleibende gelbe Rückstand wird in 5mL *n*-Pentan aufgeschlämmt, die organische Phase wird abfiltriert und der verbleibende gelbe Rückstand *in vacuo* getrocknet. Ausbeute **12a**: 2.65 g (85.3%). Ausbeute **12b**: 2.93g (94.5%).

^{1}H-NMR (d_8-THF, 400MHz, 25°C): δ = 1.08 (d, 3H, CH_3, ^3J(H-H) = 6.4 Hz), 4.30 (q, 1H, CH, ^3J(H-H) = 6.4 Hz), 6.86-7.32 (m, 15H, Ph). ^{31}P{^{1}H}-NMR (d_8-THF, 161.7MHz, 25°C): δ = 48.8.

4.3.5.3 Synthese von [(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13a**) und [(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13b**).

[(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh_2)}] (13a) und [(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (13b): Eine Mischung von 480mg (1.65mmol) [η^5-Cp_2ZrCl_2] und 0.515g (1.65mmol) **12a,b** wird mit 10mL THF versetzt und 48h bei Raumtemperatur gerührt. Die violette Suspension wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und mit 25mL Toluol versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit *n*-Pentan gewaschen (3x10ml) und im Vakuum getrocknet. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus heißem Toluol. Ausbeute (**13a**): 0.740g (80%). Ausbeute (**13b**): 0.790g (85%).

^{1}H-NMR (d_8-THF, 400MHz, 25°C): δ = 1.66 (3H, d, CH_3, ^3J(H-H) = 7.43 Hz), 4.93 (1H, q, CH), 5.95 (d, 10H, Cp, ^{3}J(H,P) = 17.5 Hz), 7.0-7.5 (m, 15H, Ph). - ^{31}P{^{1}H}-NMR (d_8-THF, 161.7MHz, 25°C): δ = -19.5. $C_{30}ClH_{29}NPZr$

(561.21): berechnet: C, 64.20; H, 5.21; N, 2.50; gefunden: C, 63.97; H, 5.29; N, 2.47%.

4.3.5.4 Synthese von [$(PhCH_2)_3Zr\{\eta^2$-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**14**).

[$(PhCH_2)_3Zr\{\eta^2$-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (14): 498mg (1.09mmol) [$(PhCH_2)_4Zr$] werden mit 20mL Toluol gelöst. Anschließend werden 666 mg (2.18mmol) **11b** in 2mL Toluol zugegeben und 17h bei Raumtemperatur gerührt. Langsam bildet sich ein brauner Niederschlag und eine orange Lösung. Die Suspension wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit *n*-Pentan gewaschen (2x10ml) und im Vakuum getrocknet. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus Toluol/*n*-Pentan (1:3). Ausbeute: 0.100g (14%).

^{1}H-NMR(C_6D_6, 400 MHz, 20.9 °C): δ = 1.45 (d, 3H, CH_3), 2.00-2.11 (br, 6H, CH_2), 4.94 (q, 1H, CH), 6.63–6.65 (d, 4H, Ph), 6.92–7.13 (m, 22H, Ph), 7.35–7.49 (m, 4H, Ph). $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6, 161.7MHz, 23.2°C): δ = -7.0. $C_{41}H_{40}NPZr$ (668.93): berechnet: C, 73.61; H, 6.03; N, 2.09%; gefunden: C, 72.40; H, 6.40; N, 2.13%.

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Datensammlung und Verfeinerung

Die Messung von Reflexlagen und -intensitäten erfolgte in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines STOE IPDS 2T und einem BRUKER SMART 1000 CCD Diffraktometer. Beide arbeiten mit einer Mo-Anode (Mo-K_α-Strahlung; λ = 71.073pm) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die zu messenden Kristalle wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes unter Mineralöl ausgesucht und mit etwas Öl in einem kalten Stickstoffstrom an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Strukturanalysen gliedern sich in folgende Schritte:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter.
   a) von 25-30 Reflexen mit 10° < 2θ < 25°
   b) von 500-1500 Reflexen im gesamten Meßbereich aus mehreren Aufnahmen.

2. Bestimmung der Reflexintensitäten.
   a) in ω- oder $2\theta/\omega$-Abtastmodus
   b) durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.

3. Datenreduktion und Korrekturen.
   a) Skalierung der Rohdaten anhand dreier Standardreflexe; empirische Absorptionskorrektur;
   b) Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.

4. Die Strukturbestimmung wurde mit den Programmen SHELXS[171], SHELXL[172] und X-STEP32[173] auf verschiedenen Rechnersystemen (Windows XP, 2000; PENTIUM II, IV, M PCs) durchgeführt. Die Lösung

der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe von direkten Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen; Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix. Dabei wurde folgende Gewichtung verwendet:

$$w = \frac{1}{\sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP} \qquad P = \frac{2F_c^2 + \max(0, F_0^2)}{3}$$

Als Koeffizienten *a* und *b* wurden die von *SHELXL* vorgeschlagenen Werte übernommen. Für die ermittelten Gütewerte gilt damit:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|} \qquad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\left(F_0^2 - F_c^2\right)^2}{\sum_{hkl} w\left(F_0^2\right)^2}}$$

5. Zur Erstellung von visuellen Darstellungen der Strukturen wurde das Programm Diamond *2.1e* verwendet.[174]

Atome mit zu großen Schwingungsellipsoiden sowie Atome, für die eine Split-Lage berechnet wurde, wurden isotrop verfeinert. Die H-Atomlagen wurden üblicherweise mit einer idealisierten Geometrie berechnet. Nur die aciden Protonen der Neutralliganden wurden nach Möglichkeit verfeinert. Die Zuverlässigkeitswerte R_1 und ωR_2 sind für beobachtete Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$) angegeben.

5.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten der bereits publizierten Strukturen wurden an das Cambridge Crystallographic Data Centre als Zusatzpublikationen übermittelt. Kopien können bei Anfrage an CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: +(44)1223-336-033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer kostenfrei erhalten werden. Für die unveröffentlichen Verbindungen wurden die Lageparameter, die Koeffizienten U_{eq} bzw. U_{iso} [10^4 pm^2] und die Koeffizienten des Schwingungstensors U_{ij} [10^4 pm^2] aufgelistet.

5.2.1 Kristallstruktur von $[Ho\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (1d)

CCDC-Nummer	624685
Summenformel	$C_{20}H_{58}HoN_3O_2Si_6$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	706.14
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No. 14)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1306.98(7), 1627.85(11), 1679.77(8)
β [°]	91.463(4)
Zellvolumen[10^6 pm^3]	3572.7(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.313
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	200(2)
Absorptionskorrektur	Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.435
Gemessene Reflexe	21094
Unabhängige Reflexe	9505 [R_{int} = 0.0695]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5765
Daten/Parameter	9505/325
GooF	0.859
*R*1; w*R*2	0.0206; 0.0454

5.2.2 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Y{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (2a)

CCDC-Nummer		624686
Summenformel		$C_{39}H_{67}N4P_2Si_6Y$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		911.36
Raumgruppe		$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1170.8(2), 2137.9(4), 1977.0(4)
	β, [°]	92.531(5)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		4943.7(17)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.224
Messgerät		Bruker Kappa CCD
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		empirisch
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1.420
Gemessene Reflexe		23.696
Unabhängige Reflexe		8698 [R_{int} = 0.0611]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		6409
Daten/Parameter		8698/483
GooF		1.035
*R*1; w*R*2		0.0555; 0.1524

5.2.3 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}La{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (2b)

CCDC-Nummer	286336
Summenformel	$C_{39}H_{67}LaN_4P_2Si_6$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	961.36
Raumgruppe	P 2_1/n (No. 14)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1177.80(7), 2170.67(10), 1976.88(15)
β [°]	92.381(6)
Zellvolumen[10^6 pm^3]	5049.8(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.265
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	200(2)
Absorptionskorrektur	Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.081
Gemessene Reflexe	23698
Unabhängige Reflexe	8793 [R_{int} = 0.0615]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5997
Daten/Parameter	8793/483
GooF	0.962
*R*1; w*R*2	0.0320; 0.0575

5.2.4 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Sm{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (2c)

CCDC-Nummer		624687
Summenformel		$C_{39}H_{67}N_4P_2Si_6Sm$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		972.80
Raumgruppe		P 2_1/n (No. 14)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1173.61(6), 2156.44(13), 1974.94(10)
	β [°]	92.327(4)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		4994.1(5)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.294
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1.414
Gemessene Reflexe		18582
Unabhängige Reflexe		8671 [R_{int} = 0.0496]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		6428
Daten/Parameter		8671/483
GooF		1.003
*R*1; w*R*2		0.0286; 0.0509

5.2.5 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Ho{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (2d)

CCDC-Nummer	624688
Summenformel	$C_{39}H_{67}HoN_4P_2Si_6$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	987.38
Raumgruppe	P 2_1/n (No. 14)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1171.21(5), 2141.83(11), 1974.51(9)
β [°]	92.426(3)
Zellvolumen[10^6 pm^3]	4948.7(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.325
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	200(2)
Absorptionskorrektur	Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.839
Gemessene Reflexe	19303
Unabhängige Reflexe	8598 [R_{int} = 0.0401]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	6881
Daten/Parameter	8598/483
GooF	1.004
*R*1; w*R*2	0.0275; 0.0582

5.2.6 Kristallstruktur von [{(Me$_3$SiNPPh$_2$)$_2$CH}Lu{N(SiHMe$_2$)$_2$}$_2$] (2e)

CCDC-Nummer	624689
Summenformel	$C_{39}H_{67}LuN_4P_2Si_6$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	997.42
Raumgruppe	P 2_1/n (No. 14)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1170.56(6), 2132.41(8), 1972.48(11)
β [°]	92.458(4)
Zellvolumen[10^6 pm^3]	4919.0(4)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.347
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	200(2)
Absorptionskorrektur	Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.248
Gemessene Reflexe	22774
Unabhängige Reflexe	8532 [R_{int} = 0.0478]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	6562
Daten/Parameter	8532/483
GooF	1.016
*R*1; w*R*2	0.0212; 0.0817

5.2.7 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (3a)

Summenformel	$C_{32}H_{68}Cl_2LiN_4O_4P_2Y$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	800.33
Raumgruppe	*P*bca (No. 61)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1837.54(14),2538.48(14),1896.68(14)
Zellvolumen[10^6 pm^3]	8847.2(11)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.108
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	200(2)
Absorptionskorrektur	Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.546
Gemessene Reflexe	19871
Unabhängige Reflexe	7702 [R_{int} = 0.0863]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	4886
Daten/Parameter	7702/414
GooF	1.062
*R*1; w*R*2	0.0766; 0.1673

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.1724(3)	0.0083(2)	-0.0502(3)	0.0429(15)
C2	0.1717(4)	0.0495(3)	-0.1091(3)	0.060(2)
C3	0.1970(5)	-0.0455(3)	-0.0787(4)	0.068(2)
C4	0.0966(4)	0.0039(3)	-0.0181(4)	0.063(2)
C5	0.3862(4)	0.0108(3)	0.1151(4)	0.049(2)
C6	0.4137(5)	-0.0419(3)	0.0860(5)	0.079(2)
C7	0.3716(4)	0.0061(3)	0.1937(4)	0.068(2)
C8	0.4449(4)	0.0528(3)	0.1026(4)	0.069(2)
C9	0.1434(4)	0.0154(3)	0.1986(3)	0.049(2)
C10A	0.1689(11)	-0.0345(7)	0.2338(10)	0.072(5)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C10B	0.143(2)	-0.0464(9)	0.2118(14)	0.072(7)
C11A	0.0646(9)	0.0094(9)	0.1749(8)	0.070(5)
C11B	0.1425(14)	0.0642(9)	0.2511(11)	0.057(6)
C12A	0.1641(12)	0.0448(9)	0.2628(9)	0.084(6)
C12B	0.0656(14)	0.0327(14)	0.1794(13)	0.078(8)
C13	0.3453(4)	0.1472(2)	-0.0509(4)	0.048(2)
C14A	0.4186(10)	0.1285(6)	-0.0780(9)	0.081(5)
C14B	0.4148(11)	0.1662(7)	-0.0155(10)	0.079(6)
C15A	0.3531(11)	0.1984(6)	-0.0111(9)	0.088(6)
C15B	0.2927(12)	0.1911(8)	-0.0644(11)	0.091(7)
C16A	0.2990(9)	0.1565(6)	-0.1178(8)	0.070(5)
C16B	0.3682(12)	0.1234(7)	-0.1240(10)	0.081(6)
C17	-0.0009(7)	-0.1527(4)	0.1063(6)	0.109(3)
C18	0.0527(6)	-0.1461(5)	0.0520(6)	0.121(4)
C19	0.1207(6)	-0.1685(4)	0.0760(5)	0.098(3)
C20	0.1009(5)	-0.1953(4)	0.1445(5)	0.086(3)
C21	-0.1170(7)	-0.2182(5)	0.3389(5)	0.120(4)
C22	-0.1881(7)	-0.1960(4)	0.3565(5)	0.103(3)
C23	-0.2083(7)	-0.1647(5)	0.2956(6)	0.128(4)
C24	-0.1400(6)	-0.1562(3)	0.2559(6)	0.105(4)
C25A	0.0811(8)	-0.2699(4)	0.3034(7)	0.059(4)
C25B	0.046(2)	-0.2742(9)	0.3313(15)	0.047(9)
C26	0.0914(7)	-0.3129(4)	0.3516(5)	0.121(4)
C27	0.0631(6)	-0.3601(4)	0.3193(6)	0.105(4)
C28	0.0176(6)	-0.3407(3)	0.2608(5)	0.096(3)
C29A	-0.0787(11)	-0.2889(11)	0.0740(10)	0.106(7)
C29B	-0.063(2)	-0.316(2)	0.089(2)	0.066(13
C30	-0.1236(9)	-0.3386(6)	0.0612(8)	0.168(6)
C31	-0.1919(9)	-0.3256(6)	0.0975(7)	0.150(5)
C32	-0.1716(6)	-0.2907(4)	0.1557(6)	0.104(3)
Li	-0.0360(6)	-0.2388(5)	0.2058(6)	0.054(3)
N1	0.2238(3)	0.0260(2)	0.0057(2)	0.0309(10)
N2	0.3191(3)	0.0272(2)	0.0790(2)	0.0356(11)
N3	0.1911(3)	0.0318(2)	0.1402(2)	0.0368(11)
N4	0.3082(3)	0.1082(2)	-0.0053(2)	0.0408(12)
O1	0.0252(3)	-0.1941(2)	0.1514(3)	0.0719(15)
O2	-0.0959(3)	-0.2004(2)	0.2712(3)	0.0711(15)
O3	0.0214(3)	-0.2863(2)	0.2591(3)	0.0657(14)
O4	-0.0990(3)	-0.2760(2)	0.1432(3)	0.080(2)
P1	0.23544(9)	-0.00790(5)	0.08701(8)	0.0360(3)
P2	0.31551(9)	0.04395(6)	-0.01232(8)	0.0356(3)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
Cl1	0.11791(11)	0.16093(8)	0.05169(11)	0.0715(6)
Cl2	0.28568(13)	0.16819(8)	0.18148(10)	0.0766(6)
Y	0.23055(3)	0.10769(2)	0.08744(3)	0.0360(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.040(4)	0.053(4)	0.036(3)	-0.012(3)	-0.010(3)	-0.009(3)
C2	0.068(5)	0.081(5)	0.032(3)	0.004(3)	-0.014(3)	-0.005(4)
C3	0.084(6)	0.063(4)	0.057(4)	-0.035(4)	-0.006(4)	-0.014(4)
C4	0.039(4)	0.092(6)	0.057(4)	-0.011(4)	-0.012(4)	-0.014(4)
C5	0.033(4)	0.059(4)	0.058(4)	0.005(3)	-0.003(3)	0.007(3)
C6	0.071(6)	0.068(5)	0.098(6)	0.003(5)	0.004(5)	0.038(4)
C7	0.057(5)	0.094(6)	0.053(4)	0.015(4)	-0.020(4)	0.009(4)
C8	0.037(4)	0.091(6)	0.081(5)	0.014(5)	-0.022(4)	-0.001(4)
C9	0.055(5)	0.059(4)	0.033(3)	0.000(3)	0.011(3)	0.004(3)
C13	0.046(4)	0.045(4)	0.055(4)	0.003(3)	0.005(3)	-0.005(3)
C18	0.089(9)	0.171(11)	0.103(8)	0.069(8)	0.004(7)	-0.019(8)
C19	0.080(7)	0.118(8)	0.095(7)	0.024(6)	0.025(6)	0.004(6)
C20	0.053(6)	0.101(7)	0.104(7)	0.031(6)	-0.002(5)	0.012(5)
C21	0.111(10)	0.168(11)	0.079(7)	0.043(7)	0.032(6)	0.039(8)
C22	0.128(10)	0.079(6)	0.103(7)	0.001(6)	0.045(7)	-0.004(6)
C23	0.111(10)	0.144(10)	0.130(9)	0.030(8)	0.042(8)	0.050(8)
C24	0.137(10)	0.070(6)	0.108(8)	0.023(6)	0.038(7)	0.026(6)
C26	0.138(11)	0.126(9)	0.098(8)	0.020(7)	-0.062(7)	-0.033(8)
C27	0.092(8)	0.076(6)	0.148(9)	0.050(6)	-0.046(7)	-0.002(5)
C28	0.110(8)	0.051(4)	0.127(8)	-0.008(5)	-0.058(7)	-0.004(5)
C32	0.081(8)	0.092(7)	0.139(9)	-0.027(7)	-0.001(7)	-0.009(6)
Li	0.048(7)	0.065(7)	0.050(6)	0.000(6)	-0.002(5)	0.002(6)
N1	0.033(3)	0.037(2)	0.023(2)	-0.002(2)	0.001(2)	0.001(2)
N2	0.034(3)	0.039(2)	0.035(2)	0.000(2)	-0.002(2)	0.003(2)
N3	0.041(3)	0.039(3)	0.031(2)	0.000(2)	0.005(2)	0.006(2)
N4	0.048(3)	0.036(2)	0.039(3)	0.003(2)	0.001(2)	-0.005(2)
O1	0.050(3)	0.083(4)	0.083(4)	0.040(3)	-0.001(3)	0.004(3)
O2	0.089(4)	0.057(3)	0.067(3)	0.010(3)	0.014(3)	0.012(3)
O3	0.086(4)	0.044(2)	0.068(3)	-0.004(2)	-0.030(3)	0.004(3)
O4	0.064(4)	0.119(5)	0.059(3)	-0.018(3)	0.002(3)	-0.013(3)
P1	0.0373(8)	0.0347(7)	0.0358(7)	-0.0026(7)	-0.0005(8)	0.0023(7)
P2	0.0357(9)	0.0367(8)	0.0343(7)	-0.0035(7)	0.0044(7)	0.0004(7)
Cl1	0.0666(13)	0.0678(12)	0.0799(13)	-0.0113(10)	-0.0196(11)	0.0318(10)
Cl2	0.090(2)	0.0707(12)	0.0682(12)	-0.0321(10)	-0.0217(11)	-0.0057(11)
Y	0.0401(3)	0.0337(3)	0.0343(3)	-0.0067(3)	-0.0025(3)	0.0057(3)

5.2.8 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Ho(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (3b)

Summenformel	$C_{32}H_{68}Cl_2HoLiN_4O_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	877.63
Raumgruppe	*P*bca (No. 61)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1836.23(9), 2531.33(11), 1893.45(9)
Zellvolumen[10^6 pm^3]	8801.0(7)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.325
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	200(2)
Absorptionskorrektur	Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.027
Gemessene Reflexe	23466
Unabhängige Reflexe	7661 [R_{int} = 0.0323]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5545
Daten/Parameter	7661/418
GooF	0.877
*R*1; w*R*2	0.0278; 0.0671

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.1728(2)	0.00821(15)	-0.0502(2)	0.0432(8)
C2	0.1716(2)	0.0491(2)	-0.1092(2)	0.0586(11)
C3	0.1971(2)	-0.0452(2)	-0.0788(2)	0.0636(11)
C4	0.0964(2)	0.0040(2)	-0.0180(2)	0.0620(12)
C5	0.3869(2)	0.0103(2)	0.1151(2)	0.0475(9)
C6	0.4136(2)	-0.0422(2)	0.0860(3)	0.0766(14)
C7	0.3720(2)	0.0057(2)	0.1937(2)	0.0642(12)
C8	0.4447(2)	0.0536(2)	0.1023(3)	0.0688(13)
C9	0.1444(2)	0.0158(2)	0.1990(2)	0.0486(9)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C10A	0.1498(8)	-0.0458(5)	0.2154(8)	0.073(3)
C11A	0.0657(5)	0.0286(7)	0.1800(6)	0.063(3)
C12A	0.1460(7)	0.0619(5)	0.2531(6)	0.065(3)
C10B	0.1699(7)	-0.0335(5)	0.2353(7)	0.067(3)
C11B	0.0652(5)	0.0065(7)	0.1724(6)	0.062(3)
C12B	0.1673(8)	0.0440(7)	0.2647(7)	0.083(4)
C13	0.3444(2)	0.1476(2)	-0.0509(2)	0.0503(9)
C14A	0.4194(5)	0.1289(4)	-0.0771(5)	0.079(3)
C14B	0.3677(7)	0.1238(5)	-0.1227(7)	0.087(4)
C15A	0.3537(6)	0.1976(5)	-0.0092(6)	0.097(4)
C15B	0.4157(5)	0.1660(5)	-0.0166(6)	0.074(3)
C16A	0.2980(5)	0.1580(4)	-0.1165(5)	0.072(3)
C16B	0.2940(7)	0.1917(5)	-0.0624(7)	0.090(4)
C17A	0.0003(3)	-0.1492(4)	0.1096(4)	0.069(2)
C17B	-0.0070(12)	-0.1749(13)	0.0814(15)	0.066(9)
C18	0.0520(3)	-0.1464(3)	0.0512(3)	0.099(2)
C19	0.1208(3)	-0.1671(3)	0.0769(3)	0.094(2)
C20	0.1019(2)	-0.1952(2)	0.1442(3)	0.087(2)
C21	-0.1165(3)	-0.2187(3)	0.3396(3)	0.116(2)
C22	-0.1874(3)	-0.1958(2)	0.3574(3)	0.095(2)
C23	-0.2087(4)	-0.1650(3)	0.2968(4)	0.125(3)
C24	-0.1403(3)	-0.1562(2)	0.2559(3)	0.098(2)
C25A	0.0810(4)	-0.2696(3)	0.3037(4)	0.048(2)
C28A	0.0259(5)	-0.3405(3)	0.2508(5)	0.065(2)
C25B	0.0489(11)	-0.2735(7)	0.3323(10)	0.080(5)
C28B	0.0037(6)	-0.3408(4)	0.2751(7)	0.035(3)
C26	0.0922(4)	-0.3141(3)	0.3513(4)	0.117(2)
C27	0.0631(3)	-0.3606(2)	0.3185(4)	0.100(2)
C29	-0.1716(3)	-0.2911(2)	0.1569(4)	0.098(2)
C30	-0.1921(5)	-0.3263(3)	0.0980(4)	0.131(2)
C31	-0.1255(5)	-0.3381(4)	0.0612(5)	0.184(5)
C32A	-0.0791(6)	-0.2896(8)	0.0750(6)	0.106(4)
C32B	-0.0682(12)	-0.3157(15)	0.0892(14)	0.082(9)
Li	-0.0373(3)	-0.2386(3)	0.2068(4)	0.056(2)
N1	0.22363(13)	0.02595(10)	0.00588(13)	0.0317(6)
N2	0.31906(12)	0.02695(11)	0.07861(14)	0.0342(6)
N3	0.19155(14)	0.03218(11)	0.14045(14)	0.0372(6)
N4	0.30813(15)	0.10865(11)	-0.00515(14)	0.0407(6)
O1	0.02509(14)	-0.19365(14)	0.1513(2)	0.0736(9)
O2	-0.0955(2)	-0.20007(12)	0.2717(2)	0.0681(8)
O3	0.02148(15)	-0.28660(11)	0.25920(15)	0.0624(7)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
O4	-0.09913(15)	-0.2755(2)	0.1431(2)	0.0797(10)
P1	0.23558(4)	-0.00812(3)	0.08719(4)	0.0339(2)
P2	0.31550(4)	0.04413(3)	-0.01228(4)	0.0350(2)
Cl1	0.11795(6)	0.16071(5)	0.05155(7)	0.0710(3)
Cl2	0.28607(6)	0.16826(5)	0.18177(6)	0.0739(3)
Ho	0.230579(7)	0.107820(6)	0.087723(8)	0.03497(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.037(2)	0.057(2)	0.034(2)	-0.013(2)	-0.0058(14)	-0.008(2)
C2	0.062(2)	0.077(3)	0.037(2)	-0.001(2)	-0.015(2)	-0.006(2)
C3	0.070(2)	0.062(3)	0.059(3)	-0.029(2)	-0.007(2)	-0.013(2)
C4	0.034(2)	0.099(4)	0.052(2)	-0.009(2)	-0.007(2)	-0.016(2)
C5	0.030(2)	0.055(2)	0.057(2)	0.006(2)	-0.009(2)	0.007(2)
C6	0.057(2)	0.076(3)	0.097(4)	0.006(3)	0.000(2)	0.037(2)
C7	0.047(2)	0.089(4)	0.057(3)	0.016(2)	-0.017(2)	0.005(2)
C8	0.029(2)	0.092(4)	0.085(3)	0.014(3)	-0.017(2)	-0.010(2)
C9	0.045(2)	0.064(3)	0.036(2)	0.002(2)	0.009(2)	0.004(2)
C13	0.048(2)	0.046(2)	0.056(2)	0.010(2)	0.004(2)	-0.006(2)
C19	0.078(3)	0.103(5)	0.101(4)	0.023(4)	0.025(3)	0.002(3)
C20	0.050(2)	0.104(4)	0.107(4)	0.033(3)	0.004(3)	0.008(3)
C21	0.105(4)	0.163(7)	0.079(4)	0.050(4)	0.027(3)	0.037(4)
C22	0.097(4)	0.098(4)	0.092(4)	-0.003(4)	0.034(3)	-0.003(3)
C23	0.109(5)	0.132(6)	0.134(6)	0.028(5)	0.042(4)	0.055(4)
C24	0.132(5)	0.064(3)	0.100(4)	0.023(3)	0.036(4)	0.030(3)
C26	0.138(5)	0.108(5)	0.105(5)	0.018(4)	-0.068(4)	-0.024(4)
C27	0.089(4)	0.074(4)	0.137(6)	0.036(4)	-0.034(4)	-0.003(3)
C29	0.062(3)	0.091(4)	0.142(5)	-0.013(4)	0.001(3)	-0.014(3)
C31	0.178(9)	0.200(11)	0.174(9)	-0.115(8)	0.008(7)	-0.033(7)
Li	0.053(3)	0.057(4)	0.061(4)	0.003(3)	0.000(3)	-0.001(3)
N1	0.0303(13)	0.0365(14)	0.0284(13)	-0.0046(11)	-0.0027(10)	-0.0019(11)
N2	0.0249(12)	0.0394(15)	0.0382(15)	-0.0025(12)	-0.0029(11)	0.0029(11)
N3	0.0317(13)	0.047(2)	0.0329(14)	-0.0007(12)	0.0020(11)	0.0034(12)
N4	0.0391(14)	0.0397(15)	0.0432(15)	0.0013(14)	0.0024(12)	-0.0031(13)
O1	0.0469(15)	0.092(2)	0.081(2)	0.036(2)	0.0009(14)	0.0038(15)
O2	0.074(2)	0.062(2)	0.067(2)	0.013(2)	0.0124(15)	0.0117(15)
O3	0.070(2)	0.0479(15)	0.068(2)	-0.0008(15)	-0.0244(15)	-0.0008(13)
O4	0.053(2)	0.125(3)	0.060(2)	-0.017(2)	0.0024(14)	-0.017(2)
P1	0.0318(4)	0.0342(4)	0.0358(4)	-0.0010(4)	0.0001(4)	0.0015(3)
P2	0.0299(4)	0.0385(5)	0.0367(4)	-0.0036(4)	0.0034(3)	0.0000(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	0.0600(6)	0.0724(8)	0.0807(8)	-0.0109(6)	-0.0190(5)	0.0322(5)
Cl2	0.0811(7)	0.0724(8)	0.0683(7)	-0.0305(6)	-0.0179(6)	-0.0074(6)
Ho	0.03479(8)	0.03427(8)	0.03585(8)	-0.00642(7)	-0.00225(7)	0.00500(7)

5.2.9 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Er(Cl$_2$){Li(THF)$_4$}] (3c)

Summenformel	$C_{32}H_{68}Cl_2ErLiN_4O_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	879.96
Raumgruppe	*P*bca (No. 61)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1835.43(13), 2529.95(11), 1892.82(11)
Zellvolumen[10^6 pm^3]	8789.4(9)
Z	8
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.330
Messgerät	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	200(2)
Absorptionskorrektur	Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.139
Gemessene Reflexe	32368
Unabhängige Reflexe	10075 [R_{int} = 0.0436]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5908
Daten/Parameter	10075/412
GooF	0.753
*R*1; w*R*2	0.0293; 0.0670

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.1724(2)	0.00826(15)	-0.0501(2)	0.0417(9)
C2	0.1722(3)	0.0494(2)	-0.1091(2)	0.0575(12)
C3	0.1966(3)	-0.0451(2)	-0.0792(2)	0.0632(12)
C4	0.0966(2)	0.0037(2)	-0.0183(2)	0.0603(12)
C5	0.3869(2)	0.0105(2)	0.1152(2)	0.0464(9)
C6	0.4139(3)	-0.0423(2)	0.0867(3)	0.0730(13)
C7	0.3721(2)	0.0061(2)	0.1943(2)	0.0638(13)
C8	0.4450(2)	0.0530(2)	0.1027(2)	0.0668(13)
C9	0.1439(2)	0.0157(2)	0.1989(2)	0.0485(10)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C10A	0.0650(6)	0.0088(6)	0.1733(5)	0.070(3)
C10B	0.0656(7)	0.0307(8)	0.1801(7)	0.067(4)
C11A	0.1477(6)	0.0618(5)	0.2542(5)	0.063(3)
C11B	0.1683(9)	0.0418(7)	0.2663(7)	0.073(4)
C12A	0.1506(7)	-0.0442(4)	0.2177(6)	0.068(3)
C12B	0.1734(9)	-0.0314(6)	0.2386(8)	0.067(4)
C13	0.3446(2)	0.14741(15)	-0.0508(2)	0.0475(10)
C14A	0.4183(6)	0.1291(4)	-0.0772(5)	0.081(3)
C14B	0.4139(7)	0.1670(5)	-0.0159(6)	0.078(4)
C15A	0.3537(6)	0.1984(4)	-0.0087(6)	0.091(4)
C15B	0.2922(7)	0.1926(5)	-0.0620(7)	0.091(4)
C16A	0.2982(6)	0.1582(4)	-0.1166(5)	0.072(3)
C16B	0.3684(7)	0.1242(5)	-0.1225(6)	0.081(4)
C17A	-0.0010(4)	-0.1498(3)	0.1090(4)	0.069(3)
C17B	-0.0093(14)	-0.1799(13)	0.0784(15)	0.072(10)
C18	0.0515(4)	-0.1457(3)	0.0512(4)	0.108(2)
C19	0.1203(3)	-0.1675(2)	0.0760(3)	0.093(2)
C20	0.1011(3)	-0.1953(2)	0.1445(3)	0.084(2)
C21	-0.1174(4)	-0.2188(3)	0.3383(3)	0.107(2)
C22	-0.1884(4)	-0.1960(2)	0.3571(3)	0.094(2)
C23	-0.2095(4)	-0.1646(3)	0.2967(4)	0.121(3)
C24	-0.1405(3)	-0.1566(2)	0.2564(3)	0.089(2)
C25A	0.0810(5)	-0.2704(2)	0.3034(4)	0.057(2)
C25B	0.0479(12)	-0.2750(6)	0.3333(10)	0.058(6)
C26A	0.0998(7)	-0.3165(4)	0.3463(5)	0.086(3)
C26B	0.0724(11)	-0.3064(6)	0.3641(8)	0.047(4)
C27	0.0634(4)	-0.3603(2)	0.3194(3)	0.098(2)
C28	0.0166(4)	-0.3415(2)	0.2605(3)	0.093(2)
C29A	-0.0692(9)	-0.3116(10)	0.0858(10)	0.123(5)
C29B	-0.0796(8)	-0.2856(7)	0.0740(6)	0.072(5)
C30A	-0.1229(6)	-0.3468(6)	0.0705(7)	0.082(5)
C30B	-0.1315(14)	-0.3188(14)	0.0454(14)	0.160(10)
C31	-0.1922(4)	-0.3276(3)	0.0961(5)	0.147(3)
C32	-0.1721(3)	-0.2911(2)	0.1556(4)	0.100(2)
Li	-0.0366(4)	-0.2387(3)	0.2063(4)	0.058(2)
N1	0.2236(2)	0.02604(10)	0.00576(13)	0.0316(6)
N2	0.31906(15)	0.02687(10)	0.07885(14)	0.0337(6)
N3	0.1916(2)	0.03202(11)	0.14038(14)	0.0360(7)
N4	0.3083(2)	0.10868(11)	-0.00461(14)	0.0384(6)
O1	0.0248(2)	-0.19377(13)	0.1512(2)	0.0714(9)
O2	-0.0955(2)	-0.20057(11)	0.2714(2)	0.0672(9)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
O3	0.0212(2)	-0.28650(10)	0.2589(2)	0.0615(8)
O4	-0.0996(2)	-0.27537(15)	0.1431(2)	0.0766(10)
P1	0.23573(5)	-0.00821(3)	0.08713(5)	0.0336(2)
P2	0.31552(5)	0.04406(3)	-0.01233(5)	0.0344(2)
Er	0.230841(9)	0.107280(6)	0.087638(7)	0.03471(5)
Cl1	0.11868(7)	0.15995(5)	0.05204(7)	0.0686(3)
Cl2	0.28602(7)	0.16716(5)	0.18150(6)	0.0730(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.037(2)	0.057(2)	0.034(2)	-0.013(2)	-0.0058(14)	-0.008(2)
C2	0.062(2)	0.077(3)	0.037(2)	-0.001(2)	-0.015(2)	-0.006(2)
C3	0.070(2)	0.062(3)	0.059(3)	-0.029(2)	-0.007(2)	-0.013(2)
C4	0.034(2)	0.099(4)	0.052(2)	-0.009(2)	-0.007(2)	-0.016(2)
C5	0.030(2)	0.055(2)	0.057(2)	0.006(2)	-0.009(2)	0.007(2)
C6	0.057(2)	0.076(3)	0.097(4)	0.006(3)	0.000(2)	0.037(2)
C7	0.047(2)	0.089(4)	0.057(3)	0.016(2)	-0.017(2)	0.005(2)
C8	0.029(2)	0.092(4)	0.085(3)	0.014(3)	-0.017(2)	-0.010(2)
C9	0.045(2)	0.064(3)	0.036(2)	0.002(2)	0.009(2)	0.004(2)
C13	0.048(2)	0.046(2)	0.056(2)	0.010(2)	0.004(2)	-0.006(2)
C19	0.078(3)	0.103(5)	0.101(4)	0.023(4)	0.025(3)	0.002(3)
C20	0.050(2)	0.104(4)	0.107(4)	0.033(3)	0.004(3)	0.008(3)
C21	0.105(4)	0.163(7)	0.079(4)	0.050(4)	0.027(3)	0.037(4)
C22	0.097(4)	0.098(4)	0.092(4)	-0.003(4)	0.034(3)	-0.003(3)
C23	0.109(5)	0.132(6)	0.134(6)	0.028(5)	0.042(4)	0.055(4)
C24	0.132(5)	0.064(3)	0.100(4)	0.023(3)	0.036(4)	0.030(3)
C26	0.138(5)	0.108(5)	0.105(5)	0.018(4)	-0.068(4)	-0.024(4)
C27	0.089(4)	0.074(4)	0.137(6)	0.036(4)	-0.034(4)	-0.003(3)
C29	0.062(3)	0.091(4)	0.142(5)	-0.013(4)	0.001(3)	-0.014(3)
C31	0.178(9)	0.200(11)	0.174(9)	-0.115(8)	0.008(7)	-0.033(7)
Li	0.053(3)	0.057(4)	0.061(4)	0.003(3)	0.000(3)	-0.001(3)
N1	0.0303(13)	0.0365(14)	0.0284(13)	-0.0046(11)	-0.0027(10)	-0.0019(11)
N2	0.0249(12)	0.0394(15)	0.0382(15)	-0.0025(12)	-0.0029(11)	0.0029(11)
N3	0.0317(13)	0.047(2)	0.0329(14)	-0.0007(12)	0.0020(11)	0.0034(12)
N4	0.0391(14)	0.039(2)	0.0432(15)	0.0013(14)	0.0024(12)	-0.0031(13)
O1	0.0469(15)	0.092(2)	0.081(2)	0.036(2)	0.0009(14)	0.0038(15)
O2	0.074(2)	0.062(2)	0.067(2)	0.013(2)	0.0124(15)	0.0117(15)
O3	0.070(2)	0.047(2)	0.068(2)	-0.0008(15)	-0.0244(15)	-0.0008(13)
O4	0.053(2)	0.125(3)	0.060(2)	-0.017(2)	0.0024(14)	-0.017(2)
P1	0.0318(4)	0.0342(4)	0.0358(4)	-0.0010(4)	0.0001(4)	0.0015(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P2	0.0299(4)	0.0385(5)	0.0367(4)	-0.0036(4)	0.0034(3)	0.0000(4)
Cl1	0.0600(6)	0.0724(8)	0.0807(8)	-0.0109(6)	-0.0190(5)	0.0322(5)
Cl2	0.0811(7)	0.0724(8)	0.0683(7)	-0.0305(6)	-0.0179(6)	-0.0074(6)
Ho	0.03479(8)	0.03427(8)	0.03585(8)	-0.00642(7)	-0.00225(7)	0.00500(7)

5.2.10 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl$_3$Li$_2$THF$_2$] (4)

Summenformel		$C_{32}H_{68}Cl_3Li_2N_4O_4P_2Sm$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		905.42
Raumgruppe		*P* 2$_1$/c (No. 14)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1098.80(7), 2350.01(13), 1801.15(10)
	β [°]	98.250(5)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		4602.8(5)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.307
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K$_\alpha$ (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1.554
Gemessene Reflexe		28006
Unabhängige Reflexe		8066 [R_{int} = 0.0591]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		5082
Daten/Parameter		8066/335
GooF		0.888
*R*1; w*R*2		0.0501; 0.1256

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.6646(11)	0.7637(3)	0.1186(5)	0.091(3)
C2	0.5294(10)	0.7723(5)	0.1197(6)	0.106(3)
C3	0.7013(11)	0.7007(6)	0.1204(7)	0.129(4)
C4	0.7034(9)	0.7910(5)	0.0485(6)	0.103(3)
C5	0.9462(7)	0.7912(3)	0.3625(4)	0.057(2)
C6	0.8929(7)	0.8106(4)	0.4309(4)	0.078(3)
C7	0.9692(9)	0.7271(4)	0.3657(5)	0.090(3)
C8	1.0674(6)	0.8215(4)	0.3573(5)	0.072(2)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C9	0.5164(7)	0.8275(4)	0.3353(5)	0.070(2)
C10	0.4081(7)	0.8564(5)	0.2854(6)	0.097(3)
C11	0.4815(8)	0.7658(4)	0.3511(6)	0.102(4)
C12	0.5424(8)	0.8601(5)	0.4105(5)	0.094(3)
C13	0.9990(9)	0.8909(5)	0.1389(5)	0.090(3)
C14	0.9495(10)	0.9442(5)	0.1007(6)	0.103(3)
C15	1.017(2)	0.8513(9)	0.0731(11)	0.208(8)
C16	1.1149(15)	0.9012(8)	0.1861(10)	0.178(6)
C17	0.3340(12)	1.0794(6)	0.2127(8)	0.139(5)
C18	0.2023(10)	1.0872(5)	0.1959(6)	0.105(3)
C19	0.1833(11)	1.0834(6)	0.1128(7)	0.125(4)
C20	0.2821(9)	1.0449(5)	0.0925(6)	0.099(3)
C21	0.5863(9)	1.1158(5)	0.0726(6)	0.098(3)
C22	0.6924(11)	1.1312(6)	0.0370(8)	0.135(5)
C23	0.7938(13)	1.0953(7)	0.0760(8)	0.144(5)
C24	0.7611(11)	1.0859(6)	0.1472(8)	0.126(4)
C25	0.8266(13)	0.9687(6)	0.5214(8)	0.137(5)
C26	0.7692(12)	0.9646(6)	0.5889(8)	0.133(4)
C27	0.719(2)	1.0166(8)	0.5956(10)	0.183(7)
C28	0.694(2)	1.0414(9)	0.5175(11)	0.193(7)
C29	0.6954(11)	1.1467(5)	0.3373(8)	0.121(4)
C30	0.7680(14)	1.2008(7)	0.3278(9)	0.158(6)
C31	0.8728(14)	1.1933(7)	0.3812(9)	0.163(6)
C32	0.9014(12)	1.1298(6)	0.3768(8)	0.127(4)
Li1	0.5381(13)	1.0197(6)	0.1656(8)	0.072(4)
Li2	0.7674(14)	1.0245(6)	0.3715(8)	0.073(4)
N1	0.7315(6)	0.7922(3)	0.1870(3)	0.062(2)
N2	0.8571(5)	0.8057(2)	0.2944(3)	0.0473(13)
N3	0.6257(5)	0.8327(2)	0.2980(3)	0.0502(14)
N4	0.9016(6)	0.8682(3)	0.1797(3)	0.062(2)
O1	0.3735(5)	1.0459(3)	0.1545(3)	0.085(2)
O2	0.6293(5)	1.0838(3)	0.1363(4)	0.086(2)
O3A	0.788(3)	1.0181(8)	0.4748(8)	0.069(7)
O3B	0.739(3)	1.0081(7)	0.4774(7)	0.071(6)
O4	0.7861(5)	1.1039(3)	0.3613(4)	0.093(2)
P1	0.7065(2)	0.77650(8)	0.27945(11)	0.0573(5)
P2	0.8936(2)	0.80137(10)	0.20135(11)	0.0666(6)
Cl1	0.6023(2)	0.93771(9)	0.11095(10)	0.0702(6)
Cl2	0.9065(2)	0.96528(10)	0.32976(15)	0.0855(7)
Cl3	0.5947(2)	0.99212(8)	0.29120(10)	0.0576(5)
Sm	0.73911(3)	0.899305(14)	0.24061(2)	0.04141(12)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.170(10)	0.039(5)	0.056(5)	-0.017(4)	-0.014(6)	0.007(5)
C5	0.067(4)	0.051(4)	0.047(4)	0.003(3)	-0.014(4)	0.002(4)
C6	0.072(5)	0.118(8)	0.039(4)	0.013(5)	-0.010(4)	-0.020(5)
C7	0.111(7)	0.054(5)	0.093(7)	0.025(5)	-0.020(6)	0.007(5)
C8	0.048(4)	0.079(6)	0.085(6)	0.026(5)	0.000(4)	-0.002(4)
C9	0.048(4)	0.091(6)	0.071(6)	0.032(5)	0.010(4)	-0.003(4)
C10	0.055(5)	0.131(9)	0.100(8)	0.043(7)	-0.002(5)	-0.006(5)
C11	0.080(6)	0.113(8)	0.113(8)	0.055(7)	0.010(6)	-0.033(6)
C12	0.083(6)	0.145(10)	0.060(6)	0.025(6)	0.029(5)	0.015(6)
C13	0.103(7)	0.106(8)	0.069(6)	0.036(6)	0.038(5)	0.033(6)
Li1	0.082(9)	0.069(9)	0.066(9)	0.013(7)	0.013(7)	0.021(7)
Li2	0.094(10)	0.062(8)	0.057(8)	-0.013(6)	-0.008(7)	0.001(7)
N1	0.096(5)	0.051(4)	0.036(3)	-0.008(3)	-0.009(3)	0.009(3)
N2	0.060(3)	0.041(3)	0.039(3)	0.006(2)	0.002(3)	0.001(3)
N3	0.051(3)	0.055(4)	0.043(3)	0.010(3)	0.001(3)	-0.014(3)
N4	0.068(4)	0.072(4)	0.054(4)	0.018(3)	0.032(3)	0.023(3)
O1	0.080(4)	0.117(5)	0.057(4)	-0.016(3)	-0.002(3)	0.042(4)
O2	0.076(4)	0.094(5)	0.092(5)	0.035(4)	0.013(3)	0.013(3)
O4	0.081(4)	0.049(3)	0.142(6)	-0.005(4)	-0.011(4)	-0.008(3)
P1	0.0740(12)	0.0425(11)	0.0491(11)	0.0058(9)	-0.0130(9)	-0.0134(9)
P2	0.097(2)	0.0590(13)	0.0448(12)	0.0031(10)	0.0138(11)	0.0321(12)
Cl1	0.0921(14)	0.0756(14)	0.0404(10)	0.0009(9)	0.0006(9)	0.0230(11)
Cl2	0.0608(12)	0.0692(14)	0.119(2)	-0.0272(13)	-0.0135(12)	-0.0028(10)
Cl3	0.0641(11)	0.0579(11)	0.0495(11)	-0.0034(8)	0.0043(8)	0.0115(9)
Sm	0.0514(2)	0.0377(2)	0.0350(2)	0.0011(2)	0.00616(12)	0.0009(2)

5.2.11 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}Y{(NPh$_2$)$_2$}{Li(THF)$_4$}] (5)

Summenformel		$C_{56}H_{88}Li\ N_6O_4P_2Y$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		1067.11
Raumgruppe		$P2_1/c$ (No. 14)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1424.59(9), 1779.70(14), 2330.24(15)
	β [°]	93.323(5)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		5898.0(7)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.330
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1.090
Gemessene Reflexe		24443
Unabhängige Reflexe		10174 [R_{int} = 0.0705]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		4584
Daten/Parameter		10174/481
GooF		0.827
*R*1; w*R*2		0.0677; 0.1774

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.5023(4)	0.2700(4)	0.1093(3)	0.056(2)
C2	0.5614(5)	0.3379(5)	0.0922(4)	0.084(3)
C3	0.5312(5)	0.2012(5)	0.0760(4)	0.078(2)
C4	0.5143(5)	0.2573(5)	0.1734(3)	0.071(2)
C5	0.2875(7)	0.4497(6)	0.0279(5)	0.100(3)
C6A	0.409(2)	0.4810(12)	0.0210(9)	0.092(7)
C6B	0.350(2)	0.4930(12)	0.0255(9)	0.107(7)
C7A	0.212(2)	0.4367(12)	-0.0287(9)	0.087(7)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C7B	0.270(2)	0.4453(13)	-0.0347(9)	0.116(8)
C8A	0.2639(15)	0.5048(11)	0.0685(8)	0.079(6)
C8B	0.1971(14)	0.4853(11)	0.0601(9)	0.099(7)
C9	0.2224(5)	0.3412(4)	0.2096(3)	0.060(2)
C10	0.2969(6)	0.3507(5)	0.2580(3)	0.082(2)
C11	0.1485(5)	0.2847(4)	0.2281(3)	0.080(2)
C12	0.1714(6)	0.4162(4)	0.1965(4)	0.086(3)
C13	0.2690(4)	0.1973(4)	-0.0438(3)	0.056(2)
C14	0.3542(6)	0.1570(6)	-0.0648(4)	0.097(3)
C15	0.1893(6)	0.1432(5)	-0.0404(4)	0.092(3)
C16	0.2396(7)	0.2566(6)	-0.0887(3)	0.106(3)
C17	0.3174(4)	0.0311(4)	0.0984(3)	0.0487(15)
C18A	0.3975(10)	0.0088(8)	0.0709(6)	0.055(4)
C18B	0.3731(14)	0.0298(12)	0.0531(9)	0.059(5)
C19A	0.3953(11)	-0.0485(8)	0.0319(7)	0.062(4)
C19B	0.3668(13)	-0.0279(11)	0.0113(9)	0.058(5)
C20	0.3074(6)	-0.0823(5)	0.0160(4)	0.085(2)
C21A	0.2392(9)	-0.0795(8)	0.0606(7)	0.062(4)
C21B	0.2282(15)	-0.0567(13)	0.0337(11)	0.076(6)
C22A	0.2472(9)	-0.0226(7)	0.1005(7)	0.051(3)
C22B	0.2309(14)	-0.0032(12)	0.0768(11)	0.068(6)
C23	0.3544(4)	0.0753(3)	0.1945(3)	0.046(2)
C24	0.4031(5)	0.0099(4)	0.2098(3)	0.062(2)
C25	0.4378(5)	-0.0022(5)	0.2668(4)	0.082(2)
C26	0.4235(6)	0.0473(5)	0.3080(4)	0.087(2)
C27	0.3760(5)	0.1138(5)	0.2948(4)	0.080(2)
C28	0.3444(5)	0.1273(4)	0.2384(3)	0.066(2)
C29	0.0583(4)	0.1132(5)	0.1134(3)	0.068(2)
C30	0.0172(7)	0.0600(6)	0.0750(5)	0.108(3)
C31	-0.0069(7)	-0.0119(7)	0.0945(5)	0.118(3)
C32	0.0044(7)	-0.0313(6)	0.1492(5)	0.102(3)
C33	0.0441(6)	0.0202(5)	0.1881(4)	0.086(2)
C34	0.0702(5)	0.0912(4)	0.1696(3)	0.061(2)
C35	0.0263(4)	0.2313(5)	0.0692(3)	0.075(3)
C36	-0.0707(6)	0.2087(6)	0.0595(4)	0.096(3)
C37	-0.1342(9)	0.2585(7)	0.0346(5)	0.131(4)
C38	-0.1109(7)	0.3247(6)	0.0215(5)	0.113(3)
C39	-0.0153(8)	0.3529(7)	0.0263(5)	0.128(4)
C40	0.0552(6)	0.3023(5)	0.0519(4)	0.085(2)
C41	-0.3480(5)	0.0787(4)	0.2187(3)	0.070(2)
C42	-0.3501(5)	0.0348(4)	0.1639(4)	0.072(2)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C43	-0.2503(6)	0.0374(5)	0.1470(4)	0.080(2)
C44	-0.2173(6)	0.1134(5)	0.1665(4)	0.082(3)
C45	-0.0780(11)	0.1219(10)	0.3155(8)	0.181(6)
C46	0.0061(12)	0.1368(10)	0.3568(8)	0.197(6)
C47	-0.0085(12)	0.2182(10)	0.3745(8)	0.196(6)
C48	-0.1018(15)	0.2358(13)	0.3620(11)	0.261(9)
C49	-0.1348(9)	0.3070(7)	0.1906(6)	0.142(4)
C50	-0.1098(8)	0.3859(6)	0.1784(5)	0.125(4)
C51	-0.1994(8)	0.4219(7)	0.1849(6)	0.142(4)
C52	-0.2448(7)	0.3769(6)	0.2284(5)	0.117(3)
C53	-0.3838(10)	0.2943(9)	0.3270(7)	0.178(6)
C54	-0.4438(12)	0.2790(10)	0.3693(9)	0.208(7)
C55	-0.4047(10)	0.2169(8)	0.4029(6)	0.159(5)
C56	-0.3672(11)	0.1749(9)	0.3531(7)	0.185(6)
Li	-0.2384(8)	0.2130(7)	0.2668(6)	0.074(4)
N1	0.3995(3)	0.2837(3)	0.0940(2)	0.0438(12)
N2	0.3049(5)	0.3750(3)	0.0543(2)	0.065(2)
N3	0.2637(4)	0.3098(3)	0.1575(2)	0.0480(13)
N4	0.2883(3)	0.2302(3)	0.0134(2)	0.0426(12)
N5	0.3187(3)	0.0924(3)	0.1388(2)	0.0450(12)
N6	0.0909(4)	0.1837(3)	0.0956(2)	0.059(2)
O1	-0.2706(3)	0.1318(3)	0.2157(2)	0.0716(14)
O2	-0.1288(4)	0.1852(4)	0.3114(3)	0.106(2)
O3	-0.2051(4)	0.3034(3)	0.2258(2)	0.086(2)
O4	-0.3306(4)	0.2303(4)	0.3196(3)	0.096(2)
P1	0.34349(14)	0.36124(9)	0.12522(8)	0.0545(5)
P2	0.36311(12)	0.30256(10)	0.02106(7)	0.0512(4)
Y	0.25420(4)	0.20282(3)	0.10429(2)	0.0367(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.045(3)	0.067(5)	0.058(4)	0.008(4)	-0.007(3)	-0.019(3)
C2	0.076(5)	0.095(6)	0.080(6)	0.021(5)	0.000(4)	-0.043(5)
C3	0.050(4)	0.084(6)	0.099(6)	0.001(5)	0.004(4)	0.007(4)
C4	0.065(4)	0.081(6)	0.064(5)	0.016(4)	-0.016(4)	-0.017(4)
C9	0.093(5)	0.046(4)	0.044(4)	-0.012(3)	0.012(4)	0.003(4)
C10	0.130(7)	0.070(5)	0.046(5)	-0.008(4)	0.008(5)	0.002(5)
C11	0.094(5)	0.083(6)	0.066(5)	-0.014(4)	0.033(4)	0.004(5)
C12	0.120(7)	0.070(5)	0.070(6)	-0.015(5)	0.014(5)	0.026(5)
C13	0.061(4)	0.074(5)	0.034(3)	-0.011(4)	0.000(3)	0.000(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C14	0.081(5)	0.131(8)	0.078(6)	-0.052(6)	0.000(5)	0.010(5)
C16	0.154(8)	0.123(8)	0.039(5)	0.003(5)	-0.031(5)	0.004(7)
C23	0.042(3)	0.041(4)	0.058(4)	0.009(3)	0.012(3)	-0.001(3)
C29	0.048(4)	0.096(6)	0.062(5)	-0.017(4)	0.012(4)	-0.024(4)
C35	0.044(4)	0.143(8)	0.038(4)	0.003(4)	-0.004(3)	0.019(4)
C41	0.065(4)	0.070(5)	0.075(6)	0.002(4)	0.009(4)	-0.004(4)
C42	0.078(5)	0.060(5)	0.075(6)	0.007(4)	-0.014(4)	0.000(4)
C43	0.087(5)	0.086(6)	0.067(5)	-0.002(5)	0.008(5)	0.007(5)
C44	0.074(5)	0.093(6)	0.082(6)	-0.021(5)	0.018(5)	-0.012(5)
Li	0.076(7)	0.066(8)	0.082(9)	-0.003(7)	0.021(7)	0.005(7)
N1	0.058(3)	0.037(3)	0.036(3)	0.000(2)	0.000(2)	-0.011(2)
N2	0.123(5)	0.031(3)	0.041(3)	0.012(3)	-0.005(3)	0.013(3)
N3	0.070(3)	0.036(3)	0.039(3)	-0.004(2)	0.005(2)	0.000(3)
N4	0.049(3)	0.049(3)	0.030(3)	-0.002(2)	0.002(2)	-0.001(2)
N5	0.050(3)	0.038(3)	0.047(3)	0.003(2)	0.007(3)	0.001(2)
N6	0.049(3)	0.081(5)	0.048(3)	0.003(3)	0.005(3)	-0.001(3)
O1	0.059(3)	0.082(4)	0.075(4)	-0.018(3)	0.012(3)	-0.010(3)
O2	0.112(4)	0.104(5)	0.098(5)	-0.028(4)	-0.027(4)	-0.007(4)
O3	0.097(4)	0.071(3)	0.094(4)	-0.012(3)	0.035(3)	0.005(3)
P1	0.0872(13)	0.0348(9)	0.0409(10)	-0.0001(8)	-0.0005(9)	-0.0088(9)
P2	0.0684(10)	0.0482(10)	0.0372(9)	0.0055(9)	0.0040(8)	-0.0087(9)
Y	0.0423(3)	0.0365(3)	0.0311(3)	-0.0011(3)	-0.0007(2)	-0.0011(3)

5.2.12 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}YCl·THF] (6a)

Summenformel		$C_{20}H_{44}ClN_4OP_2Y$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		542.89
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1033.98(7), 1045.58(8), 1344.50(9)
	α, β, γ [°]	107.784(5), 100.043(5), 90.058(6)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		1360.6(2)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.325
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		2.367
Gemessene Reflexe		10249
Unabhängige Reflexe		4796 [R_{int} = 0.0395]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		4251
Daten/Parameter		4796/265
GooF		1.048
*R*1; w*R*2		0.0397; 0.0946

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.4816(3)	0.9748(3)	0.7297(3)	0.0246(7)
C2	0.5155(4)	1.0069(4)	0.6333(3)	0.0311(8)
C3	0.5105(4)	1.1003(3)	0.8275(3)	0.0334(8)
C4	0.3361(4)	0.9288(4)	0.7073(3)	0.0357(9)
C5	0.8134(4)	0.7838(4)	0.9445(3)	0.0291(8)
C6	0.9461(4)	0.7468(4)	0.9124(3)	0.0378(9)
C7	0.7685(4)	0.6853(4)	0.9965(3)	0.0409(10)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C8	0.8253(4)	0.9261(4)	1.0235(3)	0.0432(10)
C9	0.8591(3)	0.7911(4)	0.5954(3)	0.0275(7)
C10A	0.9672(8)	0.9042(11)	0.6590(6)	0.048(2)
C10B	0.9886(15)	0.852(2)	0.6595(11)	0.050(4)
C11A	0.7820(8)	0.8324(10)	0.5033(7)	0.043(2)
C11B	0.8038(15)	0.882(2)	0.5334(14)	0.048(4)
C12A	0.9307(9)	0.6650(7)	0.5528(7)	0.043(2)
C12B	0.877(2)	0.6511(14)	0.5154(14)	0.048(4)
C13	0.3685(3)	0.5842(3)	0.8101(3)	0.0281(7)
C14A	0.3427(8)	0.6506(8)	0.9220(6)	0.050(2)
C14B	0.4079(14)	0.5766(15)	0.9288(11)	0.060(4)
C15A	0.3851(7)	0.4367(6)	0.7935(6)	0.035(2)
C15B	0.3502(11)	0.4366(10)	0.7405(10)	0.037(3)
C16A	0.2445(8)	0.6007(9)	0.7315(7)	0.057(2)
C16B	0.2494(13)	0.6508(14)	0.7960(12)	0.057(4)
C17	0.7173(4)	0.3578(4)	0.7628(3)	0.0364(9)
C18A	0.8415(9)	0.3092(11)	0.8122(11)	0.042(3)
C18B	0.8442(12)	0.2861(14)	0.7810(13)	0.043(3)
C19A	0.9424(10)	0.3346(12)	0.7469(11)	0.051(3)
C19B	0.9101(12)	0.2882(14)	0.6971(13)	0.049(4)
C20	0.8726(4)	0.4149(4)	0.6750(3)	0.0433(10)
N1	0.5630(3)	0.8637(2)	0.7486(2)	0.0189(5)
N2	0.7148(3)	0.7768(3)	0.8479(2)	0.0202(5)
N3	0.7687(3)	0.7631(3)	0.6614(2)	0.0221(6)
N4	0.4851(3)	0.6436(3)	0.7862(2)	0.0211(6)
O	0.7587(2)	0.4610(2)	0.72205(19)	0.0275(5)
P1	0.73803(8)	0.88042(8)	0.76839(6)	0.0200(2)
P2	0.54540(8)	0.79920(8)	0.85400(6)	0.0199(2)
Cl	0.43601(11)	0.63738(9)	0.48979(8)	0.0451(3)
Y	0.61021(3)	0.61113(3)	0.65953(2)	0.01831(10)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.030(2)	0.017(2)	0.027(2)	0.0060(13)	0.0079(14)	0.0063(13)
C2	0.042(2)	0.026(2)	0.029(2)	0.0152(15)	0.007(2)	0.009(2)
C3	0.048(2)	0.017(2)	0.035(2)	0.0036(15)	0.017(2)	0.0055(15)
C4	0.027(2)	0.036(2)	0.047(2)	0.016(2)	0.010(2)	0.011(2)
C5	0.031(2)	0.031(2)	0.021(2)	0.0091(14)	-0.0041(14)	-0.0063(15)
C6	0.026(2)	0.048(2)	0.036(2)	0.013(2)	-0.0035(15)	-0.000(2)
C7	0.043(2)	0.052(3)	0.032(2)	0.025(2)	-0.003(2)	-0.007(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C8	0.048(2)	0.043(2)	0.026(2)	-0.003(2)	-0.004(2)	-0.008(2)
C9	0.028(2)	0.030(2)	0.028(2)	0.0105(15)	0.0134(14)	0.0031(14)
C13	0.025(2)	0.024(2)	0.034(2)	0.0066(15)	0.0104(14)	-0.0050(14)
N1	0.0219(14)	0.0150(13)	0.0212(13)	0.0063(10)	0.0065(11)	0.0026(10)
N2	0.0226(14)	0.0183(13)	0.0175(13)	0.0041(10)	0.0004(10)	-0.0020(11)
N3	0.0223(14)	0.0207(14)	0.0226(14)	0.0046(11)	0.0064(11)	0.0012(11)
N4	0.0231(14)	0.0179(13)	0.0213(13)	0.0041(11)	0.0050(11)	-0.0024(11)
O	0.0262(12)	0.0213(12)	0.0342(13)	0.0087(10)	0.0037(10)	0.0016(10)
P1	0.0227(4)	0.0162(4)	0.0196(4)	0.0033(3)	0.0037(3)	-0.0024(3)
P2	0.0234(4)	0.0179(4)	0.0176(4)	0.0032(3)	0.0054(3)	-0.0003(3)
Cl	0.0643(7)	0.0197(4)	0.0330(5)	-0.0037(4)	-0.0178(4)	0.0109(4)
Y	0.0197(2)	0.0149(2)	0.0181(2)	0.00188(11)	0.00391(11)	-0.00006(11)

5.2.13 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}LaCl·THF] (6b)

Summenformel		$C_{20}H_{44}ClLaN_4OP_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		592.89
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1034.1(7), 1050.0(5), 1362.5(7)
	α, β, γ [°]	74.00(4), 81.51(5), 89.40(5)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		1405.9(13)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.401
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1.745
Gemessene Reflexe		8995
Unabhängige Reflexe		4891 [R_{int} = 0.0904]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		4134
Daten/Parameter		4891/275
GooF		1.081
*R*1; w*R*2		0.0534; 0.1325

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.0207(7)	-0.4877(6)	-0.2676(5)	0.0319(14)
C2	-0.0038(9)	-0.6125(7)	-0.1760(6)	0.043(2)
C3	0.1643(7)	-0.4449(8)	-0.2858(7)	0.043(2)
C4	-0.0132(8)	-0.5198(8)	-0.3644(6)	0.041(2)
C5	-0.3099(7)	-0.2919(7)	-0.0596(5)	0.035(2)
C6	-0.4424(7)	-0.2543(9)	-0.0944(7)	0.047(2)
C7	-0.2659(8)	-0.1897(8)	-0.0088(7)	0.046(2)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C8	-0.3214(9)	-0.4290(8)	0.0178(6)	0.046(2)
C9	-0.3612(7)	-0.3050(8)	-0.4027(6)	0.040(2)
C10A	-0.296(2)	-0.342(2)	-0.491(2)	0.073(6)
C10B	-0.326(2)	-0.426(2)	-0.442(2)	0.065(6)
C11A	-0.476(2)	-0.402(2)	-0.340(2)	0.065(6)
C11B	-0.494(3)	-0.303(3)	-0.353(2)	0.084(8)
C12A	-0.432(2)	-0.172(2)	-0.441(2)	0.071(6)
C12B	-0.339(2)	-0.186(2)	-0.498(2)	0.066(6)
C13	0.1292(7)	-0.1010(7)	-0.1762(6)	0.037(2)
C14A	0.110(2)	0.0443(14)	-0.1966(13)	0.052(4)
C14B	0.154(2)	0.034(2)	-0.254(2)	0.048(6)
C15A	0.257(2)	-0.127(2)	-0.2468(14)	0.062(5)
C15B	0.240(3)	-0.186(3)	-0.156(3)	0.080(9)
C16A	0.155(2)	-0.1586(15)	-0.0684(12)	0.054(4)
C16B	0.079(3)	-0.071(3)	-0.071(2)	0.068(8)
C17	-0.2306(8)	0.1435(8)	-0.2299(7)	0.046(2)
C18A	-0.357(2)	0.191(2)	-0.178(2)	0.042(6)
C18B	-0.357(3)	0.215(4)	-0.212(4)	0.070(9)
C19A	-0.459(2)	0.160(3)	-0.236(3)	0.057(8)
C19B	-0.440(3)	0.198(3)	-0.283(3)	0.068(9)
C20	-0.3899(9)	0.0897(10)	-0.3165(8)	0.056(2)
N1	-0.0615(5)	-0.3788(5)	-0.2475(4)	0.0261(11)
N2	-0.2137(5)	-0.2894(5)	-0.1515(4)	0.0277(11)
N3	-0.2674(6)	-0.2803(6)	-0.3380(4)	0.0322(12)
N4	0.0145(5)	-0.1612(5)	-0.2048(4)	0.0297(12)
O	-0.2735(5)	0.0437(5)	-0.2729(4)	0.0376(11)
P1	-0.2355(2)	-0.3926(2)	-0.23205(13)	0.0288(4)
P2	-0.0444(2)	-0.3131(2)	-0.14293(13)	0.0269(4)
Cl	0.0792(2)	-0.1448(2)	-0.5102(2)	0.0563(6)
La	-0.11067(4)	-0.11493(4)	-0.34139(3)	0.02605(14)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.035(4)	0.030(3)	0.032(4)	-0.013(3)	-0.003(3)	0.003(3)
C2	0.051(5)	0.034(4)	0.047(5)	-0.009(3)	-0.013(4)	0.007(3)
C3	0.029(4)	0.048(4)	0.056(5)	-0.019(4)	-0.004(3)	0.006(3)
C4	0.045(4)	0.046(4)	0.039(4)	-0.022(3)	-0.005(3)	0.005(3)
C5	0.034(4)	0.045(4)	0.023(3)	-0.006(3)	0.010(3)	-0.010(3)
C6	0.026(4)	0.069(5)	0.046(5)	-0.018(4)	0.007(3)	0.001(4)
C7	0.045(5)	0.058(5)	0.041(4)	-0.029(4)	0.008(4)	-0.001(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C8	0.048(5)	0.051(4)	0.030(4)	0.002(3)	0.009(3)	-0.014(4)
C9	0.029(4)	0.057(4)	0.037(4)	-0.013(3)	-0.011(3)	0.000(3)
C13	0.025(4)	0.039(4)	0.051(5)	-0.015(3)	-0.010(3)	-0.004(3)
C17	0.038(4)	0.048(4)	0.055(5)	-0.021(4)	0.004(4)	0.003(3)
C20	0.044(5)	0.068(6)	0.060(6)	-0.023(5)	-0.013(4)	0.014(4)
N1	0.024(3)	0.030(3)	0.026(3)	-0.011(2)	-0.001(2)	-0.001(2)
N2	0.023(3)	0.035(3)	0.024(3)	-0.008(2)	0.003(2)	-0.004(2)
N3	0.031(3)	0.038(3)	0.029(3)	-0.010(2)	-0.006(2)	-0.004(2)
N4	0.026(3)	0.031(3)	0.029(3)	-0.004(2)	-0.003(2)	-0.006(2)
O	0.029(3)	0.038(3)	0.045(3)	-0.012(2)	0.001(2)	0.003(2)
P1	0.0262(9)	0.0309(8)	0.0281(9)	-0.0078(7)	-0.0013(7)	-0.0054(7)
P2	0.0254(8)	0.0295(8)	0.0249(8)	-0.0064(6)	-0.0031(7)	-0.0011(6)
Cl	0.0705(14)	0.0369(10)	0.0439(11)	0.0032(8)	0.0193(10)	0.0123(9)
La	0.0222(2)	0.0287(2)	0.0249(2)	-0.00431(13)	-0.00160(13)	-0.00129(13)

5.2.14 Kristallstruktur von *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}SmCl·THF] (6c)

Summenformel		$C_{20}H_{44}ClN_4OP_2Sm$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		604.33
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1033.15(7), 1048.98(7), 1350.15(9)
	α, β, γ [°]	72.824(5), 80.453(5), 89.833(6)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		1376.9(2)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.458
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		2.363
Gemessene Reflexe		10178
Unabhängige Reflexe		4846 [R_{int} = 0.0249]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		4494
Daten/Parameter		4846/275
GooF		1.037
*R*1; w*R*2		0.0252; 0.0617

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	1.0184(3)	0.5194(3)	0.7311(3)	0.0269(7)
C2	0.9843(4)	0.4885(4)	0.6348(3)	0.0354(8)
C3	0.9906(4)	0.3946(3)	0.8267(3)	0.0365(8)
C4	1.1632(4)	0.5643(4)	0.7102(3)	0.0382(8)
C5	0.6872(4)	0.7135(4)	0.9436(3)	0.0326(7)
C6	0.5548(4)	0.7508(4)	0.9099(3)	0.0432(9)
C7	0.7331(4)	0.8128(4)	0.9948(3)	0.0462(10)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C8	0.6752(4)	0.5730(4)	1.0220(3)	0.0474(10)
C9	0.6393(3)	0.7051(4)	0.5957(3)	0.0322(7)
C10A	0.5268(7)	0.6031(8)	0.6591(5)	0.052(2)
C10B	0.504(2)	0.682(2)	0.6519(15)	0.070(5)
C11A	0.7125(7)	0.6604(8)	0.5061(6)	0.048(2)
C11B	0.684(2)	0.594(2)	0.5464(14)	0.056(4)
C12A	0.5733(8)	0.8344(7)	0.5515(6)	0.057(2)
C12B	0.639(2)	0.841(2)	0.5073(15)	0.066(5)
C13	1.1307(3)	0.9097(3)	0.8141(3)	0.0321(7)
C14A	1.1138(7)	1.0558(7)	0.7964(6)	0.043(2)
C14B	1.1518(12)	1.0516(11)	0.7408(11)	0.047(3)
C15A	1.2563(8)	0.8878(8)	0.7406(7)	0.055(2)
C15B	1.2475(15)	0.8346(16)	0.8138(13)	0.069(4)
C16A	1.1560(8)	0.8464(8)	0.9257(6)	0.055(2)
C16B	1.0877(14)	0.9291(14)	0.9280(11)	0.060(4)
C17	0.7768(4)	1.1433(4)	0.7667(3)	0.0437(9)
C18A	0.6515(9)	1.1914(12)	0.8159(11)	0.047(3)
C18B	0.6530(12)	1.2182(15)	0.7833(14)	0.052(4)
C19A	0.5493(11)	1.1646(13)	0.7536(11)	0.060(4)
C19B	0.5817(14)	1.2110(15)	0.7024(14)	0.061(4)
C20	0.6212(4)	1.0879(5)	0.6785(4)	0.0517(11)
N1	0.9368(3)	0.6302(2)	0.7505(2)	0.0224(5)
N2	0.7853(2)	0.7182(3)	0.8484(2)	0.0233(5)
N3	0.7313(3)	0.7303(3)	0.6619(2)	0.0257(6)
N4	1.0152(3)	0.8495(3)	0.7891(2)	0.0244(5)
O	0.7351(2)	1.0409(2)	0.7254(2)	0.0341(5)
P1	0.76225(8)	0.61523(8)	0.76864(6)	0.0227(2)
P2	0.95445(8)	0.69526(8)	0.85529(6)	0.0223(2)
Cl	1.06889(12)	0.85858(9)	0.48916(8)	0.0524(3)
Sm	0.88964(2)	0.887370(15)	0.658832(12)	0.02228(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.031(2)	0.0222(15)	0.029(2)	-0.0088(13)	-0.0076(13)	0.0045(13)
C2	0.047(2)	0.032(2)	0.031(2)	-0.0171(15)	-0.008(2)	0.009(2)
C3	0.048(2)	0.024(2)	0.037(2)	-0.0070(15)	-0.014(2)	0.0052(15)
C4	0.030(2)	0.039(2)	0.047(2)	-0.015(2)	-0.007(2)	0.0103(15)
C5	0.033(2)	0.036(2)	0.024(2)	-0.0090(14)	0.0050(14)	-0.0076(15)
C6	0.026(2)	0.060(3)	0.042(2)	-0.019(2)	0.006(2)	-0.001(2)
C7	0.045(2)	0.061(3)	0.036(2)	-0.028(2)	0.006(2)	-0.008(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C8	0.051(2)	0.054(2)	0.024(2)	0.0006(17)	0.007(2)	-0.015(2)
C9	0.029(2)	0.040(2)	0.030(2)	-0.0130(15)	-0.0125(14)	0.0018(15)
C13	0.028(2)	0.031(2)	0.038(2)	-0.0101(15)	-0.0116(15)	-0.0056(14)
C17	0.041(2)	0.040(2)	0.053(2)	-0.021(2)	-0.006(2)	-0.000(2)
C20	0.037(2)	0.059(3)	0.065(3)	-0.023(2)	-0.018(2)	0.013(2)
N1	0.0240(13)	0.0205(12)	0.0223(13)	-0.0059(10)	-0.0043(10)	0.0013(10)
N2	0.0215(13)	0.0276(13)	0.0204(12)	-0.0078(11)	-0.0012(10)	-0.0036(10)
N3	0.0243(14)	0.0264(14)	0.0257(13)	-0.0053(11)	-0.0065(11)	-0.0021(11)
N4	0.0229(13)	0.0245(13)	0.0248(13)	-0.0054(11)	-0.0050(11)	-0.0026(10)
O	0.0307(13)	0.0312(12)	0.0403(14)	-0.0113(11)	-0.0049(11)	0.0009(10)
P1	0.0235(4)	0.0220(4)	0.0213(4)	-0.0048(3)	-0.0035(3)	-0.0044(3)
P2	0.0243(4)	0.0230(4)	0.0191(4)	-0.0045(3)	-0.0047(3)	-0.0022(3)
Cl	0.0714(7)	0.0294(5)	0.0373(5)	0.0037(4)	0.0188(5)	0.0091(4)
Sm	0.02243(9)	0.02093(9)	0.02094(9)	-0.00184(6)	-0.00469(6)	-0.00218(6)

5.2.15 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_3$)N*t*Bu)] (7a)

Summenformel		$C_{19}H_{47}AlN_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		420.53
Raumgruppe		$P2_1$ (No. 4)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	930.26(8), 1625.92(9), 964.74(8)
	β [°]	113.293(6)
Zellvolumen[10^6 pm^3]		1340.2(2)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.042
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.205
Gemessene Reflexe		7253
Unabhängige Reflexe		4550 [R_{int} = 0.0273]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		4218
Daten/Parameter		4550/262
Flack		0.02(9)
GooF		1.039
*R*1; w*R*2		0.0348; 0.0836

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.3650(3)	0.37703(15)	0.6889(2)	0.0301(5)
C2	0.3501(3)	0.4323(2)	0.8100(3)	0.0369(6)
C3	0.4555(4)	0.4208(2)	0.6088(3)	0.0476(7)
C4	0.2021(3)	0.3542(2)	0.5758(3)	0.0461(8)
C5	0.7316(3)	0.1293(2)	0.8621(3)	0.0340(6)
C6A	0.8420(8)	0.1566(4)	0.7889(8)	0.052(2)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C6B	0.7887(10)	0.1289(6)	0.7339(10)	0.047(2)
C7A	0.8231(7)	0.1185(4)	1.0319(5)	0.0405(15)
C7B	0.8673(11)	0.1472(6)	1.0087(10)	0.054(3)
C8A	0.6537(7)	0.0466(4)	0.8010(9)	0.050(2)
C8B	0.6548(12)	0.0457(6)	0.8644(15)	0.063(3)
C9	0.5034(3)	0.25276(15)	1.1463(3)	0.0304(5)
C10A	0.3749(7)	0.2030(4)	1.0387(5)	0.0377(13)
C10B	0.3375(12)	0.2274(7)	1.0220(10)	0.037(2)
C11A	0.4385(7)	0.3260(3)	1.2075(6)	0.0392(14)
C11B	0.4902(15)	0.3086(7)	1.2578(14)	0.056(3)
C12A	0.6082(6)	0.2007(4)	1.2807(7)	0.0479(15)
C12B	0.5806(12)	0.1725(7)	1.2303(13)	0.050(3)
C13	0.2001(3)	0.1024(2)	0.5278(3)	0.0382(6)
C14A	0.0279(8)	0.1466(7)	0.4723(9)	0.034(2)
C14B	0.0404(9)	0.1207(8)	0.4993(11)	0.056(2)
C15	0.2422(4)	0.1094(2)	0.3931(3)	0.0456(7)
C16A	0.1825(15)	0.0206(5)	0.5769(8)	0.042(2)
C16B	0.2330(13)	0.0077(5)	0.5776(7)	0.045(2)
C17	0.9108(4)	0.3728(2)	0.7909(4)	0.0567(8)
C18	0.7696(4)	0.4925(2)	0.9905(4)	0.0545(8)
C19A	0.9908(9)	0.3521(7)	1.1664(8)	0.039(2)
C19B	1.0150(11)	0.3278(8)	1.1466(10)	0.042(3)
N1	0.4444(2)	0.29974(11)	0.7602(2)	0.0229(4)
N2	0.6067(2)	0.19232(12)	0.8348(2)	0.0274(4)
N3	0.6029(2)	0.28937(14)	1.0739(2)	0.0271(4)
N4	0.3089(3)	0.15204(14)	0.6559(2)	0.0347(5)
Al	0.84762(9)	0.38257(5)	0.96215(8)	0.0351(2)
P1	0.61799(6)	0.28746(3)	0.90898(6)	0.02189(13)
P2	0.45426(7)	0.21176(4)	0.66071(6)	0.02521(14)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0339(13)	0.0295(12)	0.0242(11)	0.0027(10)	0.0086(10)	0.0115(11)
C2	0.0435(15)	0.0289(13)	0.0368(13)	-0.0024(11)	0.0144(12)	0.0109(11)
C3	0.066(2)	0.042(2)	0.0377(14)	0.0168(12)	0.0248(14)	0.0111(14)
C4	0.0399(15)	0.050(2)	0.0330(14)	-0.0022(12)	-0.0010(12)	0.0204(13)
C5	0.0367(14)	0.0317(13)	0.0372(13)	0.0062(11)	0.0183(11)	0.0121(11)
C9	0.0361(13)	0.0364(12)	0.0253(12)	0.0013(10)	0.0192(11)	-0.0027(11)
C13	0.0365(14)	0.0461(15)	0.0297(13)	-0.0123(11)	0.0106(11)	-0.0153(12)
C15	0.053(2)	0.055(2)	0.0275(13)	-0.0153(12)	0.0156(13)	-0.0125(14)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C17	0.052(2)	0.068(2)	0.061(2)	0.016(2)	0.036(2)	0.000(2)
C18	0.055(2)	0.047(2)	0.062(2)	-0.0150(15)	0.024(2)	-0.0181(15)
N1	0.0236(9)	0.0234(11)	0.0201(9)	-0.0003(7)	0.0071(7)	0.0038(8)
N2	0.0266(10)	0.0284(11)	0.0264(9)	-0.0009(8)	0.0097(8)	0.0027(8)
N3	0.0288(10)	0.0323(10)	0.0206(9)	-0.0020(9)	0.0102(8)	-0.0066(10)
N4	0.0416(12)	0.0438(12)	0.0220(10)	-0.0104(9)	0.0160(10)	-0.0133(10)
Al	0.0293(4)	0.0440(4)	0.0315(4)	0.0052(3)	0.0112(3)	-0.0086(3)
P1	0.0224(3)	0.0257(3)	0.0184(3)	0.0011(2)	0.0090(2)	-0.0002(2)
P2	0.0268(3)	0.0285(3)	0.0208(3)	-0.0023(2)	0.0100(2)	0.0019(3)

5.2.16 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Cl)N*t*Bu)] (7b)

Summenformel		$C_{18}H_{44}AlClN_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		440.94
Raumgruppe		$P2_1$ (No. 4)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	903.40(10), 1724.24(12), 940.85(10)
	β [°]	115.795(8)
Volumen[10^6 pm^3]		1319.5(2)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.110
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.205
Gemessene Reflexe		6784
Unabhängige Reflexe		4596 [R_{int} = 0.0448]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		3747
Daten/Parameter		4596/258
Flack		0.08(9)
GooF		0.943
*R*1; w*R*2		0.0428; 0.0917

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.8442(4)	0.1574(2)	0.9440(4)	0.0357(8)
C2	0.9942(5)	0.1978(3)	1.0678(5)	0.0599(12)
C3	0.8720(6)	0.1413(3)	0.7994(6)	0.0646(13)
C4	0.8158(6)	0.0808(3)	1.0109(6)	0.0610(12)
C5	0.3523(4)	0.3461(2)	0.7368(4)	0.0284(7)
C6	0.3320(5)	0.3951(2)	0.8621(4)	0.0433(9)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C7	0.4023(5)	0.3970(3)	0.6318(4)	0.0418(9)
C8	0.1903(4)	0.3055(2)	0.6355(5)	0.0412(9)
C9	0.5926(5)	0.2420(2)	1.2289(4)	0.0356(8)
C10	0.4779(6)	0.1828(2)	1.1205(5)	0.0500(11)
C11	0.7327(6)	0.2031(3)	1.3666(5)	0.076(2)
C12	0.4984(7)	0.2954(3)	1.2887(6)	0.0710(15)
C13	0.3166(5)	0.0780(2)	0.5949(4)	0.0407(9)
C14	0.3868(6)	-0.0020(3)	0.6498(5)	0.0648(13)
C15	0.1360(6)	0.0789(3)	0.5633(6)	0.0660(13)
C16	0.3348(7)	0.0996(3)	0.4482(5)	0.0638(13)
C17	1.0436(5)	0.3951(3)	1.1936(5)	0.0548(11)
C18	0.8781(4)	0.3869(2)	0.7863(4)	0.0397(9)
N1	0.6949(3)	0.2071(2)	0.9009(3)	0.0288(6)
N2	0.4765(3)	0.28490(15)	0.8171(3)	0.0253(6)
N3	0.6657(4)	0.2904(2)	1.1440(3)	0.0330(7)
N4	0.4079(4)	0.1337(2)	0.7245(4)	0.0347(7)
Al	0.85578(13)	0.39927(7)	0.98431(12)	0.0315(2)
P1	0.66541(10)	0.29283(5)	0.96958(9)	0.0246(2)
P2	0.52148(10)	0.20818(5)	0.72080(10)	0.0270(2)
Cl	0.72540(12)	0.50633(6)	0.98016(12)	0.0486(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.036(2)	0.032(2)	0.040(2)	0.010(2)	0.016(2)	0.015(2)
C2	0.035(2)	0.072(3)	0.060(3)	0.005(2)	0.008(2)	0.020(2)
C3	0.064(3)	0.081(3)	0.061(3)	0.016(3)	0.039(3)	0.034(3)
C4	0.061(3)	0.046(2)	0.076(3)	0.017(2)	0.030(3)	0.018(2)
C5	0.020(2)	0.029(2)	0.031(2)	-0.0017(15)	0.0076(15)	0.0043(13)
C6	0.034(2)	0.044(2)	0.050(2)	-0.008(2)	0.016(2)	0.009(2)
C7	0.038(2)	0.039(2)	0.043(2)	0.014(2)	0.012(2)	0.008(2)
C8	0.026(2)	0.040(2)	0.046(2)	-0.002(2)	0.005(2)	0.003(2)
C9	0.050(2)	0.034(2)	0.028(2)	-0.003(2)	0.023(2)	-0.010(2)
C10	0.062(3)	0.052(3)	0.045(2)	-0.004(2)	0.031(2)	-0.022(2)
C11	0.070(3)	0.102(4)	0.040(3)	0.035(3)	0.009(2)	-0.015(3)
C12	0.110(4)	0.056(3)	0.087(4)	-0.007(3)	0.081(3)	-0.017(3)
C13	0.052(2)	0.036(2)	0.029(2)	-0.003(2)	0.013(2)	-0.006(2)
C14	0.092(4)	0.039(3)	0.049(3)	-0.007(2)	0.018(3)	0.003(3)
C15	0.054(3)	0.072(3)	0.059(3)	-0.013(3)	0.013(2)	-0.013(2)
C16	0.098(4)	0.059(3)	0.030(2)	-0.013(2)	0.023(2)	-0.019(3)
C17	0.046(3)	0.050(2)	0.047(2)	0.012(2)	0.001(2)	-0.005(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C18	0.037(2)	0.048(2)	0.045(2)	0.008(2)	0.028(2)	0.0008(2)
N1	0.0288(14)	0.0284(13)	0.0275(14)	0.0064(13)	0.0106(12)	0.0056(13)
N2	0.0228(13)	0.0281(14)	0.0248(13)	0.0001(12)	0.0103(11)	0.0027(12)
N3	0.039(2)	0.034(2)	0.0263(15)	-0.0026(15)	0.0150(13)	-0.012(2)
N4	0.045(2)	0.035(2)	0.025(2)	-0.0031(14)	0.017(2)	-0.0050(14)
Al	0.0270(6)	0.0335(5)	0.0317(5)	0.0050(5)	0.0108(5)	-0.0030(4)
P1	0.0242(4)	0.0275(4)	0.0232(4)	0.0024(4)	0.0112(3)	0.0005(4)
P2	0.0311(5)	0.0272(4)	0.0235(4)	0.0019(4)	0.0127(4)	0.0036(4)
Cl	0.0470(6)	0.0350(5)	0.0598(6)	-0.0064(5)	0.0196(5)	-0.0017(5)

5.2.17 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·AlMe$_2$Br)N*t*Bu)$_2$] (7c)

Summenformel		$C_{18}H_{44}AlBrN_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		485.40
Raumgruppe		$P2_1$ (No. 4)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	935.85(9), 1635.58(12), 964.47(9)
	β [°]	113.523(7)
Volumen[10^6 pm^3]		1319.5(2)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.191
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		1.679
Gemessene Reflexe		5966
Unabhängige Reflexe		4102 [R_{int} = 0.0420]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		3720
Daten/Parameter		4102/195
Flack		0.06(9)
GooF		0.9484
*R*1; w*R*2		0.1111; 0.2880

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.745(2)	0.1308(8)	0.8718(13)	0.049(3)
C2	0.842(3)	0.1233(15)	1.037(3)	0.106(7)
C3	0.844(3)	0.1474(15)	0.784(3)	0.110(7)
C4	0.653(3)	0.0507(15)	0.828(3)	0.115(7)
C5	0.3692(15)	0.3760(7)	0.6961(11)	0.043(3)
C6	0.3558(14)	0.4292(8)	0.8199(13)	0.045(3)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C7	0.210(2)	0.3518(9)	0.583(2)	0.060(3)
C8	0.459(2)	0.4223(9)	0.6205(15)	0.057(3)
C9	0.5212(13)	0.2522(7)	1.1608(11)	0.038(2)
C10	0.625(3)	0.1960(14)	1.282(2)	0.096(6)
C11	0.382(2)	0.2079(11)	1.051(2)	0.069(4)
C12	0.466(2)	0.3194(11)	1.230(2)	0.076(4)
C13	0.2147(15)	0.1032(9)	0.5358(13)	0.053(3)
C14A	0.254(4)	0.007(2)	0.581(2)	0.057(6)
C14B	0.189(5)	0.023(2)	0.582(4)	0.044(10)
C15A	0.042(3)	0.142(2)	0.490(3)	0.072(8)
C15B	0.058(4)	0.108(3)	0.522(4)	0.041(10)
C16A	0.253(2)	0.1107(13)	0.398(2)	0.031(5)
C16B	0.206(7)	0.137(4)	0.395(5)	0.060(13)
C17	1.0113(8)	0.3571(4)	1.1788(7)	0.0061(12)
C18	0.905(2)	0.3723(11)	0.784(2)	0.071(4)
N1	0.6201(10)	0.1934(5)	0.8424(9)	0.033(2)
N2	0.4556(10)	0.2991(5)	0.7690(8)	0.031(2)
N3	0.6178(10)	0.2903(6)	1.0824(8)	0.035(2)
N4	0.3229(11)	0.1524(6)	0.6651(8)	0.039(2)
Al	0.8544(5)	0.3759(3)	0.9588(4)	0.0578(11)
P1	0.6269(3)	0.28683(15)	0.9162(2)	0.0281(5)
P2	0.4648(3)	0.2116(2)	0.6682(3)	0.0311(6)
Br	0.7855(3)	0.49926(15)	1.0155(3)	0.0992(8)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.053(7)	0.052(7)	0.045(6)	0.003(5)	0.023(5)	0.027(6)
C5	0.058(7)	0.044(6)	0.028(5)	0.012(4)	0.017(5)	0.025(6)
C9	0.041(6)	0.052(6)	0.031(5)	0.001(4)	0.024(4)	-0.004(5)
C13	0.048(7)	0.069(9)	0.034(5)	-0.029(6)	0.006(5)	-0.018(6)
N1	0.027(4)	0.046(6)	0.025(4)	0.002(3)	0.008(3)	0.014(4)
N2	0.035(4)	0.034(5)	0.026(4)	0.001(3)	0.013(3)	0.012(4)
N3	0.042(5)	0.046(5)	0.022(3)	-0.006(4)	0.017(3)	-0.009(4)
N4	0.041(5)	0.050(6)	0.019(4)	-0.010(3)	0.005(3)	-0.006(4)
Al	0.058(2)	0.080(3)	0.043(2)	-0.003(2)	0.028(2)	-0.030(2)
P1	0.0304(12)	0.0338(13)	0.0221(10)	0.0033(9)	0.0126(9)	0.0024(11)
P2	0.0347(13)	0.0371(14)	0.0229(11)	-0.0032(10)	0.0129(9)	0.0045(12)
Br	0.1009(15)	0.0839(13)	0.117(2)	-0.0270(12)	0.0481(12)	-0.0270(12)

5.2.18 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·AlMeCl$_2$)(P(H)N*t*Bu)] (7d)

Summenformel		$C_{17}H_{41}AlCl_2N_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		461.36
Raumgruppe		$P2_1/n$ (No. 14)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	993.95(7), 1917.09(12), 1371.00(10)
	β [°]	94.608(6)
Volumen[10^6 pm^3]		2604.0(3)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.177
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.415
Gemessene Reflexe		11748
Unabhängige Reflexe		4549 [R_{int} = 0.0794]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		3570
Daten/Parameter		4549/256
GooF		0.971
*R*1; w*R*2		0.0456; 0.1245

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.8610(3)	0.34551(14)	0.8028(2)	0.0377(6)
C2	0.7291(3)	0.33222(19)	0.8482(3)	0.0570(9)
C3	0.9131(4)	0.41820(16)	0.8303(2)	0.0513(8)
C4	0.8406(4)	0.33816(18)	0.6914(2)	0.0527(8)
C5	1.2363(3)	0.16227(14)	0.84413(19)	0.0347(6)
C6	1.2152(3)	0.09701(16)	0.9043(2)	0.0441(7)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C7	1.3714(3)	0.1957(2)	0.8767(3)	0.0550(9)
C8	1.2322(4)	0.14345(18)	0.7356(2)	0.0508(8)
C9	0.8692(3)	0.16775(14)	1.0186(2)	0.0332(6)
C10	0.9083(4)	0.0961(2)	1.0610(2)	0.0481(8)
C11	0.7268(3)	0.1873(2)	1.0431(2)	0.0463(8)
C12	0.9686(3)	0.2220(2)	1.0636(2)	0.0442(7)
C13	1.3012(3)	0.3986(2)	0.9486(2)	0.0397(7)
C14	1.4193(3)	0.3733(2)	1.0167(2)	0.0530(8)
C15	1.2385(4)	0.4628(2)	0.9927(2)	0.0522(8)
C16	1.3514(4)	0.4178(2)	0.8498(2)	0.0559(9)
C17	0.6287(2)	0.03767(12)	0.9019(2)	0.0250(5)
N1	0.9644(2)	0.29484(11)	0.84361(14)	0.0285(5)
N2	1.1296(2)	0.21435(11)	0.86243(14)	0.0279(4)
N3	0.8702(2)	0.16286(11)	0.90777(13)	0.0266(5)
N4	1.1977(2)	0.34263(12)	0.9374(2)	0.0320(5)
Al	0.75925(8)	0.09523(4)	0.83524(5)	0.0288(2)
P1	0.96368(6)	0.20859(3)	0.84329(4)	0.0245(2)
P2	1.13966(7)	0.30398(3)	0.83556(4)	0.0280(2)
Cl1	0.89808(7)	0.02702(4)	0.76738(5)	0.0418(2)
Cl2	0.65110(7)	0.15252(4)	0.71604(5)	0.0406(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.037(2)	0.0305(15)	0.0439(14)	0.0053(11)	-0.0045(12)	0.0089(12)
C2	0.039(2)	0.051(2)	0.081(2)	0.014(2)	0.007(2)	0.018(2)
C3	0.057(2)	0.029(2)	0.064(2)	0.0009(13)	-0.0101(15)	0.0143(15)
C4	0.061(2)	0.045(2)	0.047(2)	0.0115(13)	-0.0184(15)	0.007(2)
C5	0.0309(15)	0.0334(15)	0.0405(13)	0.0003(11)	0.0071(11)	0.0073(12)
C6	0.042(2)	0.034(2)	0.055(2)	0.0082(13)	0.0039(13)	0.0116(14)
C7	0.0272(16)	0.053(2)	0.085(2)	-0.007(2)	0.0069(15)	0.0055(15)
C8	0.064(2)	0.045(2)	0.045(2)	-0.0059(13)	0.0179(15)	0.014(2)
C9	0.042(2)	0.0371(15)	0.0198(11)	-0.0002(10)	0.0043(10)	-0.0031(12)
C10	0.065(2)	0.047(2)	0.0314(13)	0.0111(12)	0.0028(13)	0.0007(2)
C11	0.048(2)	0.058(2)	0.0342(14)	-0.0120(13)	0.0127(13)	-0.003(2)
C12	0.048(2)	0.060(2)	0.0240(12)	-0.0047(12)	0.0014(11)	-0.014(2)
C13	0.043(2)	0.040(2)	0.0353(13)	-0.0023(11)	0.0063(12)	-0.0150(14)
C14	0.037(2)	0.070(2)	0.050(2)	-0.0057(15)	0.0000(13)	-0.012(2)
C15	0.063(2)	0.037(2)	0.055(2)	-0.0069(13)	0.006(2)	-0.012(2)
C16	0.064(2)	0.060(2)	0.045(2)	0.0014(15)	0.0174(15)	-0.026(2)
C17	0.0264(13)	0.0189(12)	0.0302(11)	-0.0003(9)	0.0057(9)	-0.0057(10)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.0289(12)	0.0251(11)	0.0309(10)	0.0032(8)	-0.0014(8)	0.0035(9)
N2	0.0262(11)	0.0263(11)	0.0313(10)	0.0022(8)	0.0023(8)	0.0029(9)
N3	0.0297(12)	0.0274(11)	0.0227(9)	-0.0001(8)	0.0019(8)	0.0042(9)
N4	0.0342(13)	0.0348(13)	0.0276(10)	0.0010(9)	0.0062(9)	-0.0072(10)
Al	0.0296(4)	0.0277(4)	0.0291(4)	-0.0020(3)	0.0008(3)	0.0017(3)
P1	0.0261(3)	0.0248(3)	0.0228(3)	0.0003(2)	0.0016(2)	0.0034(3)
P2	0.0308(4)	0.0278(4)	0.0257(3)	0.0021(2)	0.0039(2)	0.0000(3)
Cl1	0.0378(4)	0.0385(4)	0.0488(4)	-0.0143(3)	0.0018(3)	0.0073(3)
Cl2	0.0361(4)	0.0490(4)	0.0355(3)	0.0037(3)	-0.0043(3)	0.0060(3)

5.2.19 Kristallstruktur von *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·$AlCl_3$)(P(H)N*t*Bu)] (7e)

Summenformel		$C_{16}H_{38}AlCl_3N_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		481.77
Raumgruppe		$P2_1/n$ (No. 14)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	995.57(6), 1904.1(2), 1374.98(8)
	β [°]	94.590(5)
Volumen[10^6 pm^3]		2598.1(3)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.232
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		keine
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.519
Gemessene Reflexe		19000
Unabhängige Reflexe		6983 [R_{int} = 0.0786]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		4536
Daten/Parameter		6983/250
GooF		0.998
*R*1; w*R*2		0.0614; 0.1783

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.2602(3)	0.83958(18)	0.1526(2)	0.0402(7)
C2	0.1253(3)	0.8067(2)	0.1177(4)	0.0601(11)
C3	0.2632(4)	0.8587(2)	0.2601(3)	0.0565(10)
C4	0.2829(4)	0.9044(2)	0.0921(3)	0.0515(9)
C5	0.6327(3)	0.6537(2)	0.1997(3)	0.0417(7)
C6	0.5801(4)	0.5801(2)	0.1738(3)	0.0585(10)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C7	0.6520(4)	0.6619(2)	0.3101(3)	0.0596(10)
C8	0.7647(4)	0.6657(2)	0.1544(4)	0.0631(11)
C9	0.1950(4)	0.6006(2)	0.0501(3)	0.0477(8)
C10	0.0777(4)	0.6279(3)	-0.0193(3)	0.0621(11)
C11	0.1439(5)	0.5812(3)	0.1481(3)	0.0669(12)
C12	0.2581(4)	0.5364(2)	0.0058(3)	0.0607(10)
C13	0.6294(3)	0.8314(2)	-0.0182(2)	0.0378(7)
C14	0.5911(4)	0.9022(2)	-0.0621(3)	0.0533(9)
C15	0.5317(4)	0.7761(2)	-0.0620(2)	0.0506(9)
C16	0.7717(4)	0.8101(2)	-0.0415(3)	0.0519(9)
N1	0.3670(2)	0.78651(14)	0.1358(2)	0.0340(5)
N2	0.5306(2)	0.70507(14)	0.1576(2)	0.0348(5)
N3	0.6272(2)	0.83688(13)	0.0921(2)	0.0312(5)
N4	0.2980(3)	0.6571(2)	0.0613(2)	0.0401(6)
Al	0.73528(8)	0.90377(5)	0.16640(6)	0.0341(2)
P1	0.53204(7)	0.79133(4)	0.15633(5)	0.0303(2)
P2	0.35474(8)	0.69622(4)	0.16350(5)	0.0342(2)
Cl1	0.87176(11)	0.96351(6)	0.09296(9)	0.0656(3)
Cl2	0.84738(8)	0.84761(5)	0.28287(6)	0.0454(2)
Cl3	0.60059(8)	0.97403(5)	0.23212(6)	0.0474(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0345(14)	0.041(2)	0.045(2)	-0.0009(14)	0.0083(12)	0.0096(12)
C2	0.0316(15)	0.061(3)	0.088(3)	-0.011(2)	0.006(2)	0.0048(15)
C3	0.062(2)	0.059(2)	0.051(2)	-0.004(2)	0.018(2)	0.011(2)
C4	0.045(2)	0.049(2)	0.060(2)	0.010(2)	0.0032(15)	0.0115(15)
C5	0.0400(15)	0.038(2)	0.045(2)	0.0074(14)	-0.0020(13)	0.0092(13)
C6	0.061(2)	0.042(2)	0.071(3)	0.006(2)	-0.006(2)	0.012(2)
C7	0.069(2)	0.058(2)	0.049(2)	0.008(2)	-0.015(2)	0.006(2)
C8	0.042(2)	0.060(3)	0.087(3)	0.012(2)	0.007(2)	0.017(2)
C9	0.050(2)	0.052(2)	0.041(2)	-0.000(2)	0.0095(14)	-0.0133(15)
C10	0.045(2)	0.085(3)	0.054(2)	-0.009(2)	0.000(2)	-0.015(2)
C11	0.075(3)	0.076(3)	0.052(2)	0.004(2)	0.019(2)	-0.034(2)
C12	0.075(3)	0.051(2)	0.056(2)	-0.006(2)	0.005(2)	-0.010(2)
C13	0.0411(15)	0.049(2)	0.0232(13)	-0.0006(12)	0.0060(11)	-0.0018(13)
C14	0.065(2)	0.062(2)	0.032(2)	0.012(2)	0.0008(14)	-0.002(2)
C15	0.053(2)	0.070(3)	0.0287(15)	-0.006(2)	0.0048(13)	-0.013(2)
C16	0.052(2)	0.064(2)	0.041(2)	-0.010(2)	0.0154(15)	-0.001(2)
N1	0.0337(11)	0.0368(13)	0.0320(12)	0.0019(11)	0.0049(9)	0.0048(10)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N2	0.0356(12)	0.0368(13)	0.0318(12)	0.0024(11)	0.0016(9)	0.0044(10)
N4	0.0427(14)	0.046(2)	0.0325(13)	0.0012(12)	0.0091(11)	-0.0094(11)
Al	0.0340(4)	0.0373(5)	0.0308(4)	-0.0025(4)	0.0020(3)	0.0034(3)
P1	0.0326(3)	0.0343(4)	0.0240(3)	0.0006(3)	0.0021(2)	0.0044(3)
P2	0.0378(4)	0.0375(4)	0.0279(3)	0.0017(3)	0.0047(3)	0.0005(3)
Cl1	0.0677(6)	0.0632(7)	0.0672(6)	0.0025(5)	0.0134(5)	-0.0090(5)
Cl2	0.0387(4)	0.0587(5)	0.0376(4)	0.0046(4)	-0.0037(3)	0.0067(3)
Cl3	0.0428(4)	0.0482(5)	0.0512(5)	-0.0154(4)	0.0030(3)	0.0092(3)

5.2.20 Kristallstruktur von *cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (8a)

Summenformel		$C_{24}H_{38}N_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		444.52
Raumgruppe		*C*2 (No. 5)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	2689.7(12), 582.77(18), 2078.8(10)
	β [°]	126.19(4)
Volumen[10^6 pm^3]		2629(2)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.123
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.182
Gemessene Reflexe		9195
Unabhängige Reflexe		4394 [R_{int} = 0.0735]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		3612
Daten/Parameter		4394/287
Flack		-0.13(11)
GooF		1.009
*R*1; w*R*2		0.0483; 0.1093

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.8845(2)	1.0887(6)	0.8972(2)	0.0351(8)
C2	0.8802(2)	1.3482(7)	0.8925(2)	0.0521(11)
C3	0.8462(2)	0.9948(7)	0.9240(2)	0.0488(10)
C4	0.8598(2)	0.9907(7)	0.8154(2)	0.0469(10)
C5	1.0904(2)	1.4939(5)	0.6462(2)	0.0325(8)
C6	1.0923(2)	1.7542(6)	0.6509(2)	0.0502(11)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C7	1.0783(2)	1.3947(6)	0.7040(2)	0.0430(10)
C8	1.1508(2)	1.4037(7)	0.6661(2)	0.0472(10)
C9	1.0146(2)	0.7811(6)	0.8392(2)	0.0326(8)
C10	0.9678(2)	0.6117(7)	0.7777(2)	0.0456(10)
C11	1.0791(2)	0.7244(6)	0.8667(2)	0.0318(8)
C12	1.1127(2)	0.8783(7)	0.8558(2)	0.0433(9)
C13	1.1733(2)	0.8213(9)	0.8830(3)	0.0591(13)
C14	1.1986(2)	0.6153(9)	0.9205(3)	0.0609(13)
C15	1.1652(2)	0.4641(8)	0.9309(2)	0.0540(10)
C16	1.1063(2)	0.5180(7)	0.9045(2)	0.0422(9)
C17	1.1054(2)	1.2080(7)	0.4441(2)	0.0378(8)
C18	1.0795(2)	1.0585(10)	0.3709(2)	0.0624(13)
C19	1.1699(2)	1.1311(6)	0.5131(2)	0.0338(8)
C20	1.2205(2)	1.2677(7)	0.5399(2)	0.0491(10)
C21	1.2787(2)	1.1986(8)	0.6045(3)	0.0612(12)
C22	1.2869(2)	0.9942(8)	0.6409(2)	0.0558(11)
C23	1.2375(2)	0.8554(7)	0.6135(2)	0.0511(10)
C24	1.1791(2)	0.9230(7)	0.5498(2)	0.0442(9)
N1	0.94839(13)	1.0111(4)	0.95478(15)	0.0308(6)
N2	1.03982(13)	1.4160(4)	0.56447(14)	0.0267(6)
N3	1.00995(15)	0.7982(6)	0.9058(2)	0.0351(7)
N4	1.06293(15)	1.2139(5)	0.4666(2)	0.0332(7)
P1	1.00644(4)	1.04536(14)	0.94265(5)	0.0306(2)
P2	1.03755(4)	1.45461(14)	0.48012(5)	0.0287(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.031(2)	0.039(2)	0.035(2)	0.0052(15)	0.019(2)	0.009(2)
C2	0.051(3)	0.047(2)	0.054(2)	0.005(2)	0.028(2)	0.012(2)
C3	0.035(2)	0.069(3)	0.046(2)	0.006(2)	0.026(2)	0.009(2)
C4	0.038(2)	0.062(3)	0.035(2)	0.003(2)	0.018(2)	0.008(2)
C5	0.038(2)	0.032(2)	0.0252(14)	-0.0067(13)	0.0176(14)	-0.0100(15)
C6	0.073(3)	0.034(2)	0.041(2)	-0.009(2)	0.032(2)	-0.013(2)
C7	0.056(3)	0.046(2)	0.026(2)	-0.0054(14)	0.024(2)	-0.011(2)
C8	0.037(2)	0.058(3)	0.034(2)	-0.006(2)	0.014(2)	-0.009(2)
C9	0.040(2)	0.037(2)	0.0252(15)	0.0037(14)	0.022(2)	0.007(2)
C10	0.037(2)	0.064(3)	0.034(2)	-0.004(2)	0.020(2)	0.002(2)
C11	0.037(2)	0.038(2)	0.0222(15)	-0.0041(14)	0.0186(15)	-0.001(2)
C12	0.050(3)	0.047(2)	0.043(2)	-0.012(2)	0.032(2)	-0.013(2)
C13	0.052(3)	0.083(3)	0.058(3)	-0.029(2)	0.041(2)	-0.034(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C14	0.037(3)	0.091(4)	0.053(2)	-0.031(2)	0.026(2)	-0.010(2)
C15	0.042(2)	0.070(3)	0.044(2)	-0.004(2)	0.022(2)	0.007(2)
C16	0.041(2)	0.052(2)	0.035(2)	0.002(2)	0.023(2)	0.003(2)
C17	0.044(2)	0.043(2)	0.035(2)	0.0028(15)	0.028(2)	0.005(2)
C18	0.054(3)	0.097(3)	0.031(2)	-0.005(2)	0.023(2)	0.027(3)
C19	0.038(2)	0.038(2)	0.036(2)	-0.0027(14)	0.028(2)	-0.002(2)
C20	0.060(3)	0.045(2)	0.054(2)	0.004(2)	0.039(2)	-0.008(2)
C21	0.038(3)	0.076(3)	0.062(3)	-0.011(2)	0.025(2)	-0.025(2)
C22	0.037(2)	0.069(3)	0.043(2)	0.000(2)	0.013(2)	-0.005(2)
C23	0.041(3)	0.053(2)	0.048(2)	0.007(2)	0.020(2)	0.001(2)
C24	0.035(2)	0.046(2)	0.046(2)	0.001(2)	0.020(2)	-0.009(2)
N1	0.0333(15)	0.034(2)	0.0298(12)	0.0010(11)	0.0216(12)	0.0030(12)
N2	0.0290(15)	0.032(2)	0.0226(12)	-0.0053(11)	0.0172(11)	-0.0051(12)
N3	0.054(2)	0.030(2)	0.038(2)	0.0051(13)	0.037(2)	0.0008(14)
N4	0.041(2)	0.029(2)	0.040(2)	0.0011(13)	0.0306(15)	-0.0003(14)
P1	0.0329(5)	0.0354(5)	0.0298(4)	0.0023(4)	0.0220(4)	0.0006(4)
P2	0.0350(5)	0.0296(4)	0.0272(4)	0.0006(3)	0.0215(4)	-0.0007(4)

5.2.21 Kristallstruktur von *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (8b)

Summenformel		$C_{24}H_{38}N_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		444.52
Raumgruppe		*C*2 (No. 5)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	2689.0(2), 583.08(2), 2076.7(2)
	β [°]	126.192(5)
Volumen[10^6 pm^3]		2627.9(3)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.124
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.200
Gemessene Reflexe		15103
Unabhängige Reflexe		4180 [R_{int} = 0.0604]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		3353
Daten/Parameter		4180/275
Flack		-0.07(12)
GooF		0.975
*R*1; w*R*2		0.0302; 0.1223

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.11576(14)	-0.0863(7)	0.1026(2)	0.0336(9)
C2	0.1199(2)	-0.3504(8)	0.1066(3)	0.0538(12)
C3	0.15356(15)	0.0042(8)	0.0755(2)	0.0479(12)
C4	0.1399(2)	0.0073(8)	0.1846(2)	0.0431(10)
C5	-0.09021(15)	-0.4940(7)	0.3537(2)	0.0343(9)
C6	-0.0916(2)	-0.7558(8)	0.3491(3)	0.0507(11)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C7	-0.0785(2)	-0.3937(7)	0.2961(2)	0.0417(10)
C8	-0.1508(2)	-0.4050(7)	0.3339(2)	0.0420(10)
C9	-0.01451(15)	0.2188(7)	0.1608(2)	0.0312(8)
C10	0.03237(15)	0.3884(8)	0.2224(2)	0.0429(10)
C11	-0.07933(14)	0.2743(7)	0.1332(2)	0.0302(8)
C12	-0.1126(2)	0.1220(8)	0.1444(2)	0.0427(10)
C13	-0.1731(2)	0.1774(10)	0.1170(3)	0.0570(13)
C14	-0.1981(2)	0.3837(10)	0.0800(3)	0.0584(14)
C15	-0.1654(2)	0.5360(9)	0.0693(2)	0.0506(11)
C16	-0.10623(15)	0.4818(8)	0.0958(2)	0.0403(10)
C17	-0.10521(15)	-0.2066(7)	0.5558(2)	0.0358(9)
C18	-0.0798(2)	-0.0606(11)	0.6295(2)	0.0626(15)
C19	-0.16989(15)	-0.1285(7)	0.4871(2)	0.0327(8)
C20	-0.2201(2)	-0.2689(9)	0.4603(3)	0.0504(11)
C21	-0.2788(2)	-0.1971(10)	0.3956(3)	0.0642(15)
C22	-0.2871(2)	0.0062(8)	0.3588(2)	0.0523(12)
C23	-0.2376(2)	0.1443(9)	0.3860(2)	0.0529(12)
C24	-0.17918(15)	0.0747(8)	0.4503(2)	0.0461(11)
N1	0.05123(11)	-0.0090(5)	0.04478(15)	0.0312(7)
N2	-0.04007(12)	-0.4154(5)	0.43574(15)	0.0280(7)
N3	-0.01010(12)	0.2024(6)	0.0941(2)	0.0328(7)
N4	-0.06279(12)	-0.2135(6)	0.5337(2)	0.0319(7)
P1	-0.00647(4)	-0.0454(2)	0.05737(5)	0.0304(2)
P2	-0.03765(4)	-0.4547(2)	0.51983(5)	0.0280(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.029(2)	0.036(3)	0.032(2)	0.002(2)	0.0171(14)	0.0048(15)
C2	0.053(2)	0.039(3)	0.060(3)	0.004(2)	0.028(2)	0.010(2)
C3	0.032(2)	0.065(4)	0.049(2)	0.005(2)	0.025(2)	0.006(2)
C4	0.038(2)	0.046(3)	0.032(2)	0.002(2)	0.0146(15)	0.008(2)
C5	0.036(2)	0.039(3)	0.0225(15)	-0.006(2)	0.0147(13)	-0.0087(15)
C6	0.070(3)	0.031(3)	0.042(2)	-0.012(2)	0.028(2)	-0.014(2)
C7	0.051(2)	0.047(3)	0.024(2)	-0.006(2)	0.020(2)	-0.011(2)
C8	0.036(2)	0.043(3)	0.035(2)	-0.006(2)	0.014(2)	-0.008(2)
C9	0.036(2)	0.036(2)	0.024(2)	0.005(2)	0.0197(14)	0.006(2)
C10	0.035(2)	0.055(3)	0.033(2)	-0.006(2)	0.0174(15)	-0.002(2)
C11	0.033(2)	0.038(2)	0.0221(15)	-0.004(2)	0.0176(14)	-0.0045(15)
C12	0.052(2)	0.044(3)	0.040(2)	-0.008(2)	0.031(2)	-0.010(2)
C13	0.051(2)	0.077(4)	0.057(3)	-0.032(3)	0.040(2)	-0.036(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C14	0.034(2)	0.084(4)	0.049(2)	-0.028(3)	0.020(2)	-0.008(2)
C15	0.036(2)	0.064(3)	0.041(2)	-0.003(2)	0.017(2)	0.008(2)
C16	0.037(2)	0.050(3)	0.033(2)	0.001(2)	0.0214(15)	0.002(2)
C17	0.039(2)	0.042(2)	0.032(2)	0.003(2)	0.025(2)	0.008(2)
C18	0.053(2)	0.098(4)	0.031(2)	-0.007(3)	0.021(2)	0.027(3)
C19	0.034(2)	0.038(2)	0.030(2)	-0.0006(2)	0.0221(15)	-0.0004(15)
C20	0.056(2)	0.052(3)	0.052(2)	0.001(2)	0.036(2)	-0.008(2)
C21	0.037(2)	0.082(4)	0.062(3)	-0.008(3)	0.022(2)	-0.023(2)
C22	0.032(2)	0.059(3)	0.045(2)	0.002(2)	0.011(2)	-0.004(2)
C23	0.041(2)	0.055(3)	0.048(2)	0.012(2)	0.017(2)	0.003(2)
C24	0.029(2)	0.058(3)	0.043(2)	0.005(2)	0.017(2)	-0.004(2)
N1	0.0305(13)	0.038(2)	0.0268(13)	0.0005(13)	0.0179(11)	0.0035(12)
N2	0.0312(13)	0.032(2)	0.0223(12)	-0.0056(13)	0.0169(11)	-0.0064(12)
N3	0.040(2)	0.036(2)	0.0319(15)	0.0043(14)	0.0274(14)	0.0022(13)
N4	0.0374(15)	0.029(2)	0.037(2)	0.0000(14)	0.0268(14)	-0.0001(13)
P1	0.0320(4)	0.0342(6)	0.0289(4)	0.0024(4)	0.0202(4)	0.0003(4)
P2	0.0337(4)	0.0276(5)	0.0266(4)	-0.0002(4)	0.0200(4)	-0.0014(4)

5.2.22 Kristallstruktur von *cis*-[$(Me_2NCH_2CH_2NH)_2(PNtBu)_2$] (9)

Summenformel		$C_{16}H_{40}N_6P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		378.48
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	748.59(8), 1131.63(12), 1513.9(2)
	α, β, γ [°]	83.818(9), 75.687(9), 70.696(8)
Volumen[10^6 pm^3]		1172.4(2)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.072
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.200
Gemessene Reflexe		8420
Unabhängige Reflexe		4109 [R_{int} = 0.0628]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		2791
Daten/Parameter		4109/225
GooF		1.035
*R*1; w*R*2		0.0659; 0.1793

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	-0.1513(8)	0.7935(4)	0.4182(3)	0.0801(14)
C2	-0.3673(8)	0.8220(8)	0.4189(4)	0.129(3)
C3	-0.0910(11)	0.6785(6)	0.4786(4)	0.119(2)
C4	-0.1213(14)	0.9062(7)	0.4507(5)	0.153(3)
C5	0.0611(8)	0.7061(4)	0.0821(3)	0.0804(14)
C6	-0.1264(12)	0.6779(7)	0.0818(4)	0.126(3)
C7	0.2348(12)	0.5936(7)	0.0486(5)	0.157(3)
C8	0.0650(10)	0.8218(6)	0.0221(4)	0.118(2)
C9A	0.4082(9)	0.5891(6)	0.2993(6)	0.050(2)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C9B	0.4361(10)	0.5781(7)	0.2488(6)	0.041(2)
C10A	0.5465(10)	0.4943(7)	0.3454(5)	0.061(2)
C10B	0.6042(13)	0.4606(9)	0.2424(6)	0.058(3)
C11A	0.7237(12)	0.3552(9)	0.2212(6)	0.083(3)
C11B	0.735(2)	0.2509(12)	0.3003(10)	0.082(4)
C12A	0.7113(13)	0.2775(10)	0.3735(7)	0.093(3)
C12B	0.602(2)	0.4183(15)	0.3997(10)	0.097(4)
C13A	0.2971(9)	0.9106(6)	0.2007(6)	0.049(2)
C13B	0.2624(10)	0.9226(7)	0.2508(6)	0.041(2)
C14A	0.3832(10)	1.0069(7)	0.1549(5)	0.060(2)
C14B	0.3075(13)	1.0391(9)	0.2577(6)	0.060(3)
C15A	0.3596(14)	1.2247(10)	0.1282(8)	0.093(3)
C15B	0.420(2)	1.0805(14)	0.1000(10)	0.092(4)
C16A	0.2986(13)	1.1445(10)	0.2785(6)	0.087(3)
C16B	0.284(2)	1.2498(13)	0.2020(10)	0.088(4)
N1	-0.0311(4)	0.7691(3)	0.3241(2)	0.0494(7)
N2	0.0624(4)	0.7310(3)	0.1759(2)	0.0496(7)
N3	0.2515(5)	0.5459(3)	0.2819(3)	0.0776(13)
N4	0.0788(5)	0.9536(3)	0.2184(3)	0.0760(13)
N5	0.5975(4)	0.3691(3)	0.3148(2)	0.0523(7)
N6	0.2817(4)	1.1309(3)	0.1852(2)	0.0522(7)
P1	0.03257(11)	0.63055(8)	0.26852(7)	0.0448(3)
P2	-0.0683(11)	0.86947(8)	0.23152(7)	0.0445(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.127(4)	0.047(3)	0.059(3)	-0.004(2)	-0.034(3)	-0.008(2)
C2	0.098(4)	0.154(7)	0.077(4)	0.016(4)	0.022(3)	0.002(4)
C3	0.203(7)	0.074(4)	0.067(4)	0.011(3)	-0.043(4)	-0.020(4)
C4	0.297(10)	0.085(5)	0.090(5)	-0.027(4)	-0.043(5)	-0.070(6)
C5	0.117(4)	0.045(2)	0.059(3)	-0.002(2)	0.010(2)	-0.019(2)
C6	0.209(7)	0.141(6)	0.078(4)	0.012(4)	-0.065(4)	-0.103(6)
C7	0.214(8)	0.084(5)	0.094(5)	-0.027(4)	0.013(5)	0.030(5)
C8	0.183(6)	0.070(4)	0.069(4)	0.009(3)	0.006(4)	-0.029(4)
N1	0.055(2)	0.0328(15)	0.064(2)	0.0006(14)	-0.0277(14)	-0.0087(12)
N2	0.0464(14)	0.035(2)	0.061(2)	0.0015(14)	-0.0023(13)	-0.0129(12)
N3	0.052(2)	0.025(2)	0.159(4)	0.014(2)	-0.037(2)	-0.0129(14)
N4	0.054(2)	0.028(2)	0.152(4)	0.013(2)	-0.044(2)	-0.0127(14)
N5	0.0479(15)	0.037(2)	0.068(2)	0.0063(14)	-0.0188(14)	-0.0075(12)
N6	0.055(2)	0.036(2)	0.069(2)	0.0059(14)	-0.0178(14)	-0.0194(13)
P1	0.0398(4)	0.0312(5)	0.0663(6)	0.0015(4)	-0.0159(4)	-0.0132(3)
P2	0.0358(4)	0.0313(5)	0.0654(6)	0.0010(4)	-0.0156(4)	-0.0072(3)

5.2.23 Kristallstruktur von *cis*-[(2,6-*i*PrC$_6$H$_3$NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (10)

Summenformel		$C_{32}H_{54}N_4P_2$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		556.73
Raumgruppe		*P 21/c* (No. 14)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	1052.03(9), 2894.3(2), 1120.44(9)
	β [°]	92.518(7)
Volumen[10^6 pm^3]		3408.4(5)
Z		4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.085
Messgerät		STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle		Mo-K$_\alpha$ (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		200(2)
Absorptionskorrektur		Integration
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.153
Gemessene Reflexe		15066
Unabhängige Reflexe		5659 [R_{int} = 0.0493]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		3843
Daten/Parameter		5659/355
GooF		0.990
*R*1; w*R*2		0.0484; 0.1158

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C1	0.1329(2)	0.04953(8)	0.2092(2)	0.0400(6)
C2A	0.1654(8)	0.0003(3)	0.2017(7)	0.056(2)
C2B	0.1636(7)	-0.0011(2)	0.1661(7)	0.046(2)
C3A	0.1294(7)	0.0499(3)	0.3431(6)	0.047(2)
C3B	0.1095(8)	0.0634(3)	0.3400(7)	0.055(2)
C4A	0.0139(6)	0.0589(2)	0.1283(6)	0.039(2)
C4B	0.0057(6)	0.0673(2)	0.1582(6)	0.047(2)
C5	0.5365(2)	0.10168(8)	0.0183(2)	0.0373(6)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C6A	0.6488(5)	0.1127(2)	0.1061(4)	0.0377(11)
C6B	0.6446(5)	0.0863(2)	0.1050(5)	0.0490(14)
C7A	0.5557(6)	0.0570(2)	-0.0462(6)	0.053(2)
C7B	0.5341(7)	0.0668(2)	-0.0850(6)	0.059(2)
C8A	0.5340(5)	0.1422(2)	-0.0757(5)	0.0328(11)
C8B	0.5479(8)	0.1487(3)	-0.0218(8)	0.077(2)
C9	0.5044(2)	0.14752(9)	0.3631(2)	0.0358(6)
C10	0.5872(2)	0.12205(9)	0.4399(2)	0.0429(6)
C11	0.7020(3)	0.14339(11)	0.4779(3)	0.0557(7)
C12	0.7323(3)	0.18746(11)	0.4458(3)	0.0601(8)
C13	0.6473(2)	0.21228(11)	0.3743(3)	0.0528(7)
C14	0.5329(2)	0.19314(9)	0.3307(2)	0.0395(6)
C15	0.5583(3)	0.07445(10)	0.4861(2)	0.0489(7)
C16	0.6504(3)	0.03808(11)	0.4417(3)	0.0657(8)
C17	0.5582(3)	0.07386(12)	0.6225(2)	0.0673(9)
C18	0.4404(2)	0.22223(9)	0.2556(2)	0.0450(6)
C19	0.3387(3)	0.24203(10)	0.3346(3)	0.0589(8)
C20	0.5017(3)	0.26067(10)	0.1850(3)	0.0651(8)
C21	0.1008(2)	0.15127(8)	-0.0872(2)	0.0339(5)
C22	0.0841(2)	0.13485(9)	-0.2050(2)	0.0374(6)
C23	-0.0330(2)	0.14237(10)	-0.2640(2)	0.0467(7)
C24	-0.1293(2)	0.16606(10)	-0.2123(3)	0.0533(7)
C25	-0.1100(2)	0.18299(9)	-0.0985(2)	0.0460(6)
C26	0.0032(2)	0.17591(8)	-0.0333(2)	0.0370(6)
C27	0.1893(2)	0.11145(9)	-0.2720(2)	0.0399(6)
C28	0.1594(3)	0.06131(10)	-0.2994(3)	0.0607(8)
C29	0.2179(3)	0.13783(10)	-0.3859(2)	0.0524(7)
C30	0.0236(2)	0.19684(9)	0.0902(2)	0.0441(6)
C31	0.0846(3)	0.24438(10)	0.0817(3)	0.0593(8)
C32	-0.0973(3)	0.20112(12)	0.1608(3)	0.0650(9)
N1	0.2344(2)	0.08121(7)	0.1694(2)	0.0346(5)
N2	0.4155(2)	0.10025(8)	0.0811(2)	0.0411(5)
N3	0.3891(2)	0.12647(8)	0.3165(2)	0.0349(5)
N4	0.2180(2)	0.14271(8)	-0.0211(2)	0.0357(5)
P1	0.39073(5)	0.07987(2)	0.22302(5)	0.0347(2)
P2	0.26684(5)	0.08907(2)	0.01938(5)	0.0352(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C9	0.0259(12)	0.0494(15)	0.0317(12)	-0.0089(11)	-0.0028(10)	-0.0002(10)
C10	0.0343(13)	0.058(2)	0.0345(13)	-0.0056(12)	-0.0085(11)	0.0037(12)
C11	0.0362(15)	0.075(2)	0.053(2)	-0.0093(15)	-0.0177(13)	0.0049(14)
C12	0.0361(15)	0.072(2)	0.070(2)	-0.015(2)	-0.0151(14)	-0.0109(15)
C13	0.042(2)	0.059(2)	0.056(2)	-0.0105(14)	0.0014(14)	-0.0122(13)
C14	0.0326(13)	0.049(2)	0.0365(13)	-0.0086(12)	0.0011(10)	-0.0027(11)
C15	0.0420(14)	0.061(2)	0.0421(14)	0.0005(13)	-0.0155(12)	0.0045(13)
C16	0.068(2)	0.067(2)	0.060(2)	0.002(2)	-0.009(2)	0.014(2)
C17	0.063(2)	0.091(2)	0.046(2)	0.006(2)	-0.0137(14)	0.005(2)
C18	0.0470(15)	0.0444(15)	0.0432(14)	-0.0066(12)	-0.0033(12)	-0.0030(12)
C19	0.054(2)	0.056(2)	0.065(2)	-0.0028(15)	-0.0022(15)	0.0094(14)
C20	0.079(2)	0.057(2)	0.058(2)	0.0022(15)	0.002(2)	-0.0075(16)
C21	0.0247(11)	0.0407(14)	0.0359(13)	0.0039(11)	-0.0032(10)	-0.0018(10)
C22	0.0304(12)	0.0479(15)	0.0334(13)	0.0021(11)	-0.0023(10)	-0.0024(11)
C23	0.0333(14)	0.067(2)	0.0380(14)	-0.0013(13)	-0.0108(11)	-0.0014(13)
C24	0.0287(13)	0.076(2)	0.054(2)	0.0078(15)	-0.0115(12)	0.0047(13)
C25	0.0285(13)	0.057(2)	0.052(2)	0.0019(13)	0.0016(11)	0.0071(12)
C26	0.0291(12)	0.0429(15)	0.0389(13)	0.0046(11)	0.0015(10)	-0.0004(10)
C27	0.0355(13)	0.050(2)	0.0333(13)	-0.0030(11)	-0.0035(10)	0.0038(11)
C28	0.062(2)	0.059(2)	0.060(2)	-0.0061(15)	0.0033(15)	0.0026(15)
C29	0.050(2)	0.064(2)	0.0430(15)	-0.0022(14)	0.0068(13)	0.0027(14)
C30	0.0360(14)	0.052(2)	0.0441(14)	-0.0041(12)	0.0025(11)	0.0039(12)
C31	0.050(2)	0.061(2)	0.066(2)	-0.0129(15)	0.0029(14)	-0.0013(14)
C32	0.053(2)	0.081(2)	0.061(2)	-0.014(2)	0.0179(15)	0.0002(2)
N1	0.0241(9)	0.0454(12)	0.0336(10)	0.0019(9)	-0.0068(8)	-0.0010(8)
N2	0.0222(10)	0.0690(15)	0.0317(11)	-0.0012(10)	-0.0023(8)	0.0064(9)
N3	0.0251(10)	0.0439(13)	0.0349(11)	-0.0017(9)	-0.0086(8)	0.0021(10)
N4	0.0264(10)	0.0448(13)	0.0350(11)	-0.0045(11)	-0.0084(9)	0.0005(9)
P1	0.0254(3)	0.0458(4)	0.0322(3)	-0.0012(3)	-0.0069(2)	0.0022(3)
P2	0.0263(3)	0.0480(4)	0.0309(3)	-0.0030(3)	-0.0061(2)	0.0040(3)

5.2.24 Kristallstruktur von HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) (11a)

Summenformel	$C_{20}H_{20}NOP$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	321.34
Raumgruppe	$P4_1$ (No. 76)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1145.25(16), 1145.2(2), 1333.5(3)
Volumen[10^6 pm^3]	1749.0(5)
Z	4
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.235
Messgerät	Bruker Kappa CCD
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	210(2)
Absorptionskorrektur	keine
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.161
Gemessene Reflexe	16970
Unabhängige Reflexe	4205 [R_{int} = 0.0276]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	3849
Daten/Parameter	4205/205
Flack	0.01(6)
GooF	1.009
*R*1; w*R*2	0.0291; 0.0754

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
N	0.29466(10)	0.64092(11)	0.78489(9)	0.0389(2)
O	0.26769(10)	0.49904(8)	0.94054(8)	0.0479(2)
P	0.27392(3)	0.62177(2)	0.90504(2)	0.03193(8)
C1	0.22517(12)	0.57667(12)	0.71094(10)	0.0422(3)
C2	0.3003(2)	0.48740(15)	0.65570(15)	0.0592(4)
C3	0.16425(12)	0.65716(13)	0.63680(10)	0.0413(3)
C4	0.05328(14)	0.6284(2)	0.60178(15)	0.0600(4)
C5	-0.0032(2)	0.6971(2)	0.5318(2)	0.0748(6)

Atom	X	Y	Z	$U_{eq/iso}$
C6	0.0494(2)	0.7968(2)	0.49680(14)	0.0746(6)
C7	0.1593(2)	0.8271(2)	0.53059(13)	0.0625(4)
C8	0.21758(14)	0.75698(15)	0.59931(11)	0.0498(3)
C9	0.13871(11)	0.69524(11)	0.93688(11)	0.0378(3)
C10	0.09474(13)	0.78634(14)	0.87989(13)	0.0501(3)
C11	-0.00904(15)	0.8416(2)	0.9086(2)	0.0713(6)
C12	-0.06660(15)	0.8066(2)	0.9934(2)	0.0790(7)
C13	-0.0240(2)	0.7158(2)	1.0495(2)	0.0770(7)
C14	0.07863(14)	0.65915(15)	1.02254(13)	0.0521(4)
C15	0.39206(11)	0.70345(11)	0.96143(9)	0.0345(2)
C16	0.50653(12)	0.66755(13)	0.94379(11)	0.0432(3)
C17	0.59841(14)	0.7244(2)	0.98983(13)	0.0538(4)
C18	0.57785(15)	0.8162(2)	1.05442(13)	0.0598(4)
C19	0.4651(2)	0.8525(2)	1.0725(2)	0.0644(5)
C20	0.37232(13)	0.79636(14)	1.02574(13)	0.0504(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N	0.0349(5)	0.0480(6)	0.0338(5)	-0.0011(4)	0.0014(4)	-0.0093(4)
O	0.0605(6)	0.0336(4)	0.0497(6)	0.0058(4)	-0.0034(5)	0.0011(4)
P	0.03373(15)	0.02961(15)	0.03245(13)	0.00156(12)	0.00123(12)	0.00134(12)
C1	0.0425(7)	0.0448(7)	0.0394(7)	-0.0049(6)	0.0013(5)	-0.0105(6)
C2	0.0679(10)	0.0498(8)	0.0601(9)	-0.0136(8)	-0.0059(9)	0.0065(7)
C3	0.0374(6)	0.0527(7)	0.0339(6)	-0.0122(5)	0.0010(5)	0.0003(5)
C4	0.0400(8)	0.0752(11)	0.0646(10)	-0.0120(9)	-0.0049(7)	-0.0018(7)
C5	0.0472(9)	0.099(2)	0.0775(13)	-0.0112(12)	-0.0177(9)	0.0106(10)
C6	0.0686(12)	0.107(2)	0.0476(9)	-0.0065(10)	-0.0113(8)	0.0352(12)
C7	0.0757(12)	0.0691(11)	0.0428(8)	0.0043(8)	0.0026(8)	0.0089(9)
C8	0.0504(8)	0.0628(9)	0.0361(7)	-0.0023(7)	-0.0023(6)	-0.0029(7)
C9	0.0324(6)	0.0380(6)	0.0430(6)	-0.0057(5)	0.0025(5)	-0.0044(5)
C10	0.0440(7)	0.0450(7)	0.0612(9)	-0.0025(6)	-0.0026(6)	0.0083(6)
C11	0.0465(9)	0.0610(10)	0.106(2)	-0.0252(11)	-0.0173(11)	0.0180(7)
C12	0.0336(8)	0.0835(14)	0.119(2)	-0.0527(13)	0.0089(10)	-0.0006(8)
C13	0.0518(9)	0.0900(15)	0.0890(15)	-0.0374(12)	0.0339(10)	-0.0237(10)
C14	0.0460(7)	0.0578(9)	0.0525(8)	-0.0100(7)	0.0136(6)	-0.0131(7)
C15	0.0362(6)	0.0369(6)	0.0305(6)	0.0025(5)	-0.0012(5)	0.0007(5)
C16	0.0411(7)	0.0474(7)	0.0411(7)	-0.0006(6)	-0.0013(6)	0.0055(6)
C17	0.0373(7)	0.0716(10)	0.0524(9)	0.0028(7)	-0.0079(6)	0.0033(7)
C18	0.0509(8)	0.0761(11)	0.0524(9)	-0.0048(8)	-0.0150(7)	-0.0113(7)
C19	0.0591(9)	0.0696(11)	0.0644(11)	-0.0293(9)	-0.0056(8)	-0.0061(8)
C20	0.0429(7)	0.0529(8)	0.0555(9)	-0.0148(7)	0.0009(6)	0.0013(6)

5.2.25 Kristallstruktur von HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) (11b)

CCDC-Nummer	265442
Summenformel	$C_{20}H_{20}NOP$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	321.34
Raumgruppe	$P4_3$ (No. 78)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	1140.9(2), 1140.9(4), 1679.77(8)
Volumen[10^6 pm^3]	1728.6(6)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.235
Messgerät	Bruker Kappa CCD
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	173
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.617
Gemessene Reflexe	21279
Unabhängige Reflexe	5226 [R_{int} = 0.0151]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5069
Daten/Parameter	5226/213
Flack	0.05(4)
GooF	1.073
*R*1; w*R*2	0.0263; 0.0742

5.2.26 Kristallstruktur von [(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh$_2$)}] (13a)

CCDC-Nummer		265443
Summenformel		$C_{30}H_{29}ClNOPZr$
Molare Masse [g·mol^{-1}]		516.18
Raumgruppe		*P*2$_1$/ (No. 4)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	869.73(6), 1084.36(6), 1359.09(6)
	β [°]	94.583(4)
Volumen[10^6 pm^3]		1277.65(13)
Z		2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]		1.459
Messgerät		Bruker Kappa CCD
Strahlungsquelle		Mo-K$_\alpha$ (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		173
Absorptionskorrektur		empirisch
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.617
Gemessene Reflexe		9926
Unabhängige Reflexe		5472 [R_{int} = 0.0263]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		5319
Daten/Parameter		9472/308
Flack		-0.03(2)
GooF		1.047
*R*1; w*R*2		0.0205; 0.0526

5.2.27 Kristallstruktur von [(η^5-Cp)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (13b)

CCDC-Nummer	265444
Summenformel	$C_{30}H_{29}ClNOPZr$
Molare Masse [g·mol^{-1}]	516.18
Raumgruppe	$P2_1$/ (No. 4)
Gitterkonstanten a, b, c [pm]	871.2(2), 1083.3(2), 1359.3(3)
β [°]	94.471(4)
Volumen[10^6 pm^3]	1279.0(4)
Z	2
Röntgenographische Dichte [g·cm^{-3}]	1.457
Messgerät	Bruker Kappa CCD
Strahlungsquelle	Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]	173
Absorptionskorrektur	empirisch
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.616
Gemessene Reflexe	15936
Unabhängige Reflexe	7689 [R_{int} = 0.0188]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	7480
Daten/Parameter	7689/308
Flack	0.004(15)
GooF	1.039
*R*1; w*R*2	0.0167; 0.0443

5.2.28 Kristallstruktur von [$(PhCH_2)_3Zr\{\eta^2$-N(*S*-*CHMePh)$(PPh_2)\}$] (14)

CCDC-Nummer		265445
Summenformel		$C_{41}H_{40}NPZr$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]		668.93
Raumgruppe		$P2_1$ (No. 4)
Gitterkonstanten	a, b, c [pm]	879.8(2), 997.5(3), 1911.0(5)
	β [°]	95.067(6)
Volumen[10^6 pm^3]		1670.7(7)
Z		2
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]		1.330
Messgerät		Bruker Kappa CCD
Strahlungsquelle		Mo-K_α (λ = 71.073 pm)
Messtemperatur [K]		173(2)
Absorptionskorrektur		empirisch
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]		0.407
Gemessene Reflexe		20675
Unabhängige Reflexe		10067 [R_{int} = 0.0328]
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]		7951
Daten/Parameter		10067/398
Flack		-0.02(3)
GooF		1.053
*R*1; w*R*2		0.0400; 0.0767

6 Zusammenfassung/Summary

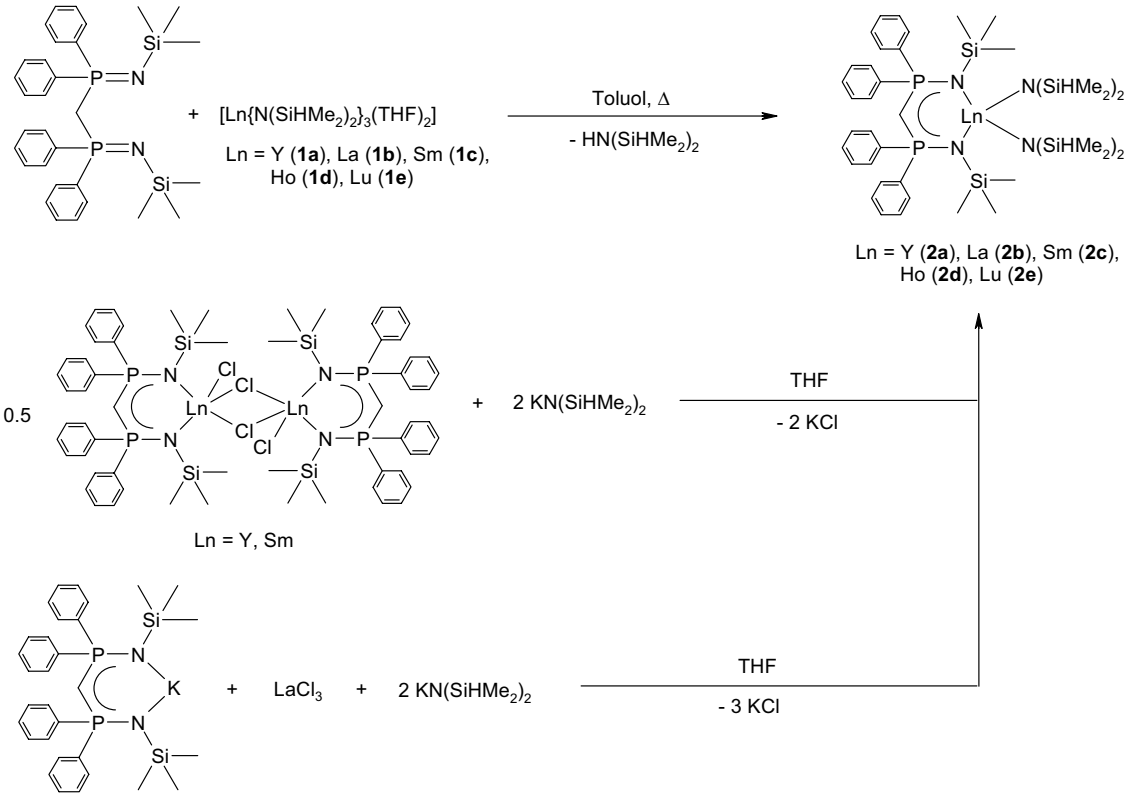
6.1 Zusammenfassung

Der aktuelle Trend im Bereich der Komplexchemie der *d*- und *f*-Elemente geht in Richtung der Substitution von Cyclopentadienylderivaten durch alternative Liganden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein solcher Ansatz anhand der P-N-Ligandensysteme Bis(phosphinimino)methanid $\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}^-$, Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azanid $\{(tBuN)_2(PNtBu)_2\}^{2-}$ und Diphenyl(phenylethyl)phosphanamid $\{N(R,S\text{-}*CHMePh)(PPh_2)\}^-$ realisiert.
In der ersten Phase dieser Arbeit wurden neuartige Bis(phosphinimino)methanid-Seltenerdmetallamidokomplexe synthetisiert. Die literaturbekannten Ausgangsverbindungen $[Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Lu (**1e**)) sowie die neue Verbindung $[Ho\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2]$ (**1d**) konnten in einer optimierten Synthese durch direkte Umsetzung von $LnCl_3$ mit $KN(SiHMe_2)_2$ gewonnen werden. Im Vergleich zur zweistufigen Originalvorschrift von Anwander *et al.* gelingt dies mit sehr guten Ausbeuten in einer Eintopfreaktion.

$$LnCl_3 + 3\ KN(SiHMe_2)_2 \xrightarrow[-\ 3\ KCl]{THF} [Ln\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)_2]$$

Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**), Lu (**1e**)

Die Zielverbindungen $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_2]$ (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**), Lu (**2e**)) konnten auf drei unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt werden. Über eine Amineliminierungsreaktion durch Umsetzung der Seltenerdamide **1a-e** mit $(Me_3SiNPPh_2)_2CH_2$ konnten die höchsten Ausbeuten und die saubersten Produkte erhalten werden. Ebenso sind als alternative Reaktionswege Salzmetathesen entweder ausgehend von $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LnCl_2]_2$ (Ln = Y, Sm) und $KN(SiHMe_2)_2$ oder $LaCl_3$, $KN(SiHMe_2)_2$ und $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}K]$ möglich, jedoch in geringeren Ausbeuten, da die Produkte durch Umkristallisation aufgereinigt werden müssen.

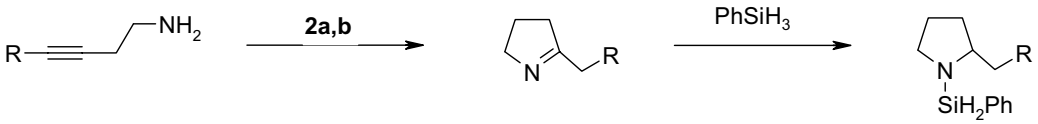


Die Bis(phosphinimino)methanid-Seltenerdmetallkomplexe **2a-e** wurden in Zusammenarbeit mit Agustino Zulys in unserer Arbeitsgruppe auf ihre Wirksamkeit als Hydroaminierungs- und Hydrosilylierungskatalysatoren untersucht. Die Auswertung der Daten ergab eine Abhängigkeit der Zyklisierungsgeschwindigkeit vom Ionenradius. So verläuft die Hydroaminierung/Zyklisierung von 1-(2-Propenyl)-cyclohexanmethanamin in Abhängigkeit von der Größe des Zentralmetalls mit dem Katalysator La (**2b**), dem Komplex mit dem größten Seltenerd-Zentralmetall, ca. 13-mal schneller als mit dem kleinsten Seltenerdmetall Lu (**2e**).

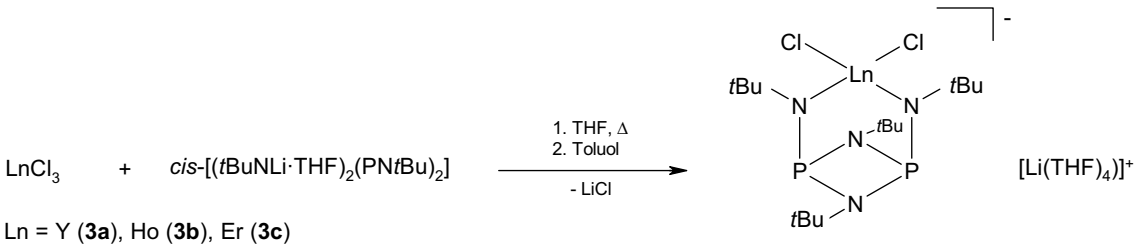
Die gleiche Abhängigkeit wurde für die Umsetzung der Substrate 1-Hexen und $PhSiH_3$ mittels der Katalysatoren **2a-e** beobachtet. Die Hydrosilylierung verläuft mit Katalysator **2b** bei Raumtemperatur mehr als doppelt so schnell wie mit dem Katalysator **2e** bei 100°C.

Mit den diamagnetischen Katalysatoren **2a** und **2b** wurden zum ersten Mal Seltenerdamide für eine sequentielle Hydroaminierungs-/Silylierungsreaktion verwendet. Bei dieser Reaktion wird in einem ersten Schritt eine intramolekulare Hydroaminierung mit einem ungesättigten Aminoalkin

durchgeführt, und anschließend Phenylsilan an die entstandene Doppelbindung addiert.

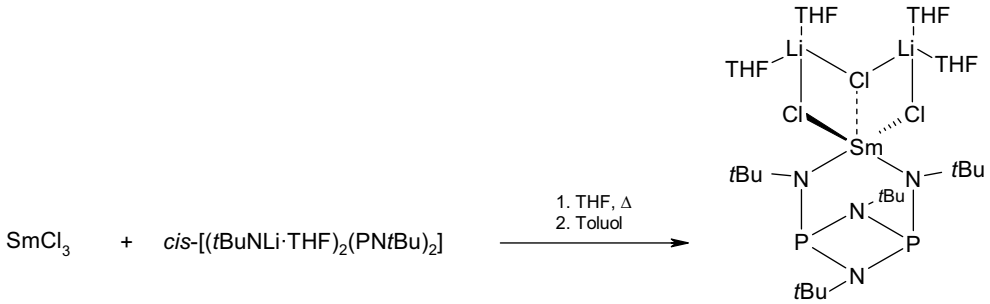


Im zweiten Abschnitt der Arbeit wurde das Koordinationsverhalten von Bis(amido)cyclodiphosph(III)azanen in der Seltenerd-Komplexchemie untersucht. Die Umsetzung der kleineren Seltenerdmetalle $LnCl_3$ (Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**), Er (**3c**)) mit dem Lithiumsalz von *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] führte zu den anionischen „*at*“-Komplexen **3a-3c**.



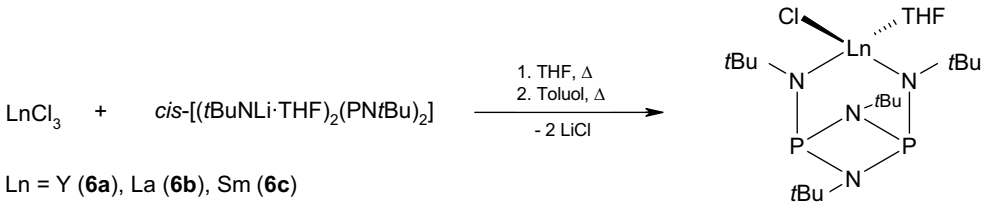
Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**), Er (**3c**)

Im Falle des größeren $SmCl_3$ konnte Komplex **4** erhalten werden. Beide Verbindungsklassen wurden dabei aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.



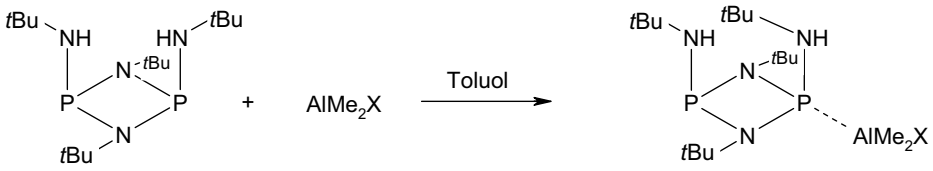
4

Die Synthese lithiumchloridfreier Bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Verbindungen gelang durch analoge Reaktionsführung, jedoch durch anschließende Extraktion und Kristallisation aus siedendem Toluol.



Ln = Y (**6a**), La (**6b**), Sm (**6c**)

In der dritten Phase der Arbeit sollten Aluminiumalkyl-bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azan-Komplexe über eine Methan-eliminierung ausgehend von freien Liganden und $AlMe_2X$ (X = Me (**7a**), Cl (**7b**), Br (**7c**)) hergestellt werden. Überraschenderweise wurde anstatt des erwarteten Produktes *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}AlX] das Lewis-Säure/Base-Paar *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·$AlMe_2X$)N*t*Bu)] (X = Me (**7a**), Cl (**7b**), Br (**7c**)) in guten Ausbeuten erhalten.



X = Me (**7a**), Cl (**7b**), Br (**7c**)

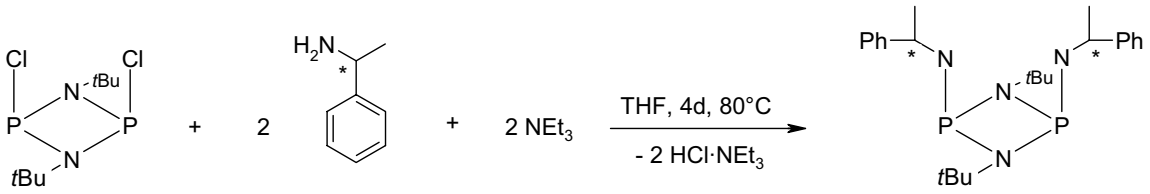
Dies sind die ersten Beispiele für eine Koordination eines Aluminiumalkyles an ein Phosphoratom mit α-ständiger NH-Funktion. Die Umsetzung von einem Äquivalent *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] mit einem Äquivalent $AlXCl_2$ (X = Me (**7d**), Cl (**7e**)) in Toluol lieferte hingegen das Lewis-Säure/Base-Paar *cis*-[(*t*BuNH)(PN*t*Bu)(*t*BuN·$AlXCl_2$)(P(H)N*t*Bu)] (X = Me (**7d**), Cl (**7e**)) in guten Ausbeuten.

X = Me (**7d**), Cl (**7e**)

Diese 1,2-H-Umlagerung und Koordination der Aluminiumverbindungen an das Imino-Stickstoffatom wurde schon früher beobachtet. Eine mögliche Erklärung basiert auf der größeren Lewis-Acidität von $AlMeCl_2$ und $AlCl_3$ im Vergleich zu den Aluminiumalkylen $AlMe_3$, $AlMe_2Cl$ und $AlMe_2Br$. Die Bindung erfolgt an die im Vergleich zu Phosphor stärkere Lewis-Base Stickstoff.

In der vierten Phase der Arbeit sollten auch Derivate des Bis(amido)cyclodiphosph(III)azan Ligandsystemes synthetisiert werden. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Synthese sterisch anspruchsvollerer

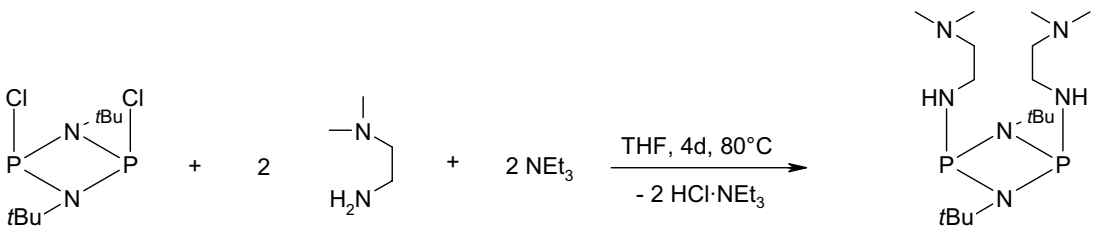
Bis(amino)cyclodiphosph(III)azankomplexe. Die chiralen Verbindungen *cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8a**) und *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8b**) konnten durch Umsetzung von *cis*-[Cl(PN*t*Bu)]$_2$ mit zwei Äquivalenten α-Methylbenzylmethanamin hergestellt werden.



8a, 8b

Diese Verbindungen sind die ersten beiden Beispiele für chirale Bis(amino)cyclodiphosph(III)azane überhaupt.

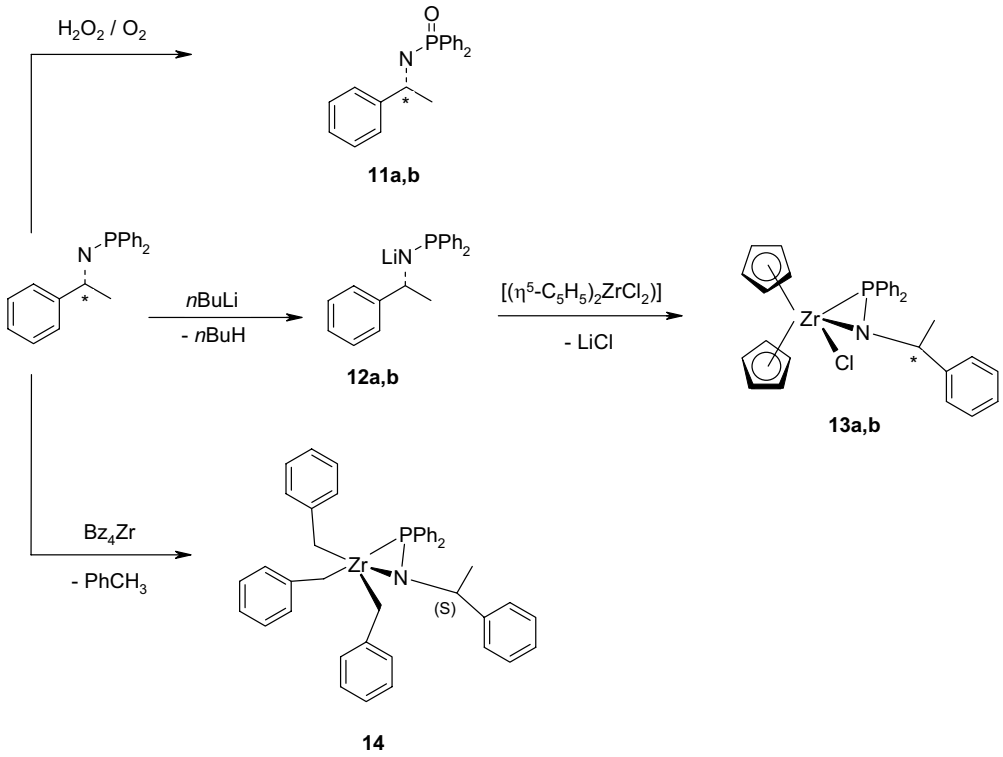
Um die Koordinationsfähigkeit des Ligandsystems an den axialen Positionen zu erhöhen, wurde das Bis(chloro)cyclodiphosph(III)azan mit *N,N*-Dimethylethylendiamin unter analogen Bedingungen wie für die eben beschriebenen chiralen Phosphazane umgesetzt



9

In der letzten Phase der Arbeit sollte das Koordinationsverhalten eines chiralen Amines untersucht werden. Dazu wurde das chirale P-N-Ligandensystem HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh$_2$) ausgewählt, welches in Form der Lithiumkomplexe LiN(*R,S*-*CHMePh)(PPh$_2$) für die Darstellung der eigentlichen Komplexe durch Metathesereaktionen mit Zirkonocendichlorid verwendet werden sollte.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der Liganden wurden die öligen, chiralen Phosphanylamine HN(*R*-*CHMePh)(PPh$_2$) und HN(*S*-*CHMePh)(PPh$_2$) mit H_2O_2 an der Luft zu HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) **11a** und HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph$_2$) **11b** oxidiert.



Die neuen Lithiumverbindungen LiN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) (**12a**) und LiN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) (**12b**) erhält man durch Umsetzung der Neutralliganden mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium.

Die Reaktion von einem äquimolaren Verhältnis **12a** oder **12b** mit Zirkonocendichlorid liefert die enantiomerenreinen Komplexe [(η^5-C_5H_5)$_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13a**) und [(η^5-C_5H_5)$_2$Zr(Cl)-{η^2-N(*S*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13b**).

Chirale Zirkoniumkomplexe konnten ebenfalls durch direkte Umsetzung des neutralen Liganden mit ($PhCH_2$)$_4$Zr hergestellt werden (Verbindung **14**). Die Ausbeute sowie die Reinheit des erhaltenen Komplexes sind im Vergleich zu der Route der Salzeliminierung jedoch wesentlich schlechter.

6.2 Summary

The current development in *d* and *f* transition metal complex chemistry is the formal substitution of Cp by alternative ligands. In the thesis at hand a basic approach is realized with the P,N ligand systems bis(phosphinimino)methanide {($Me_3SiNPPh_2$)$_2$CH}$^-$, bis(*t*-butylamido)-

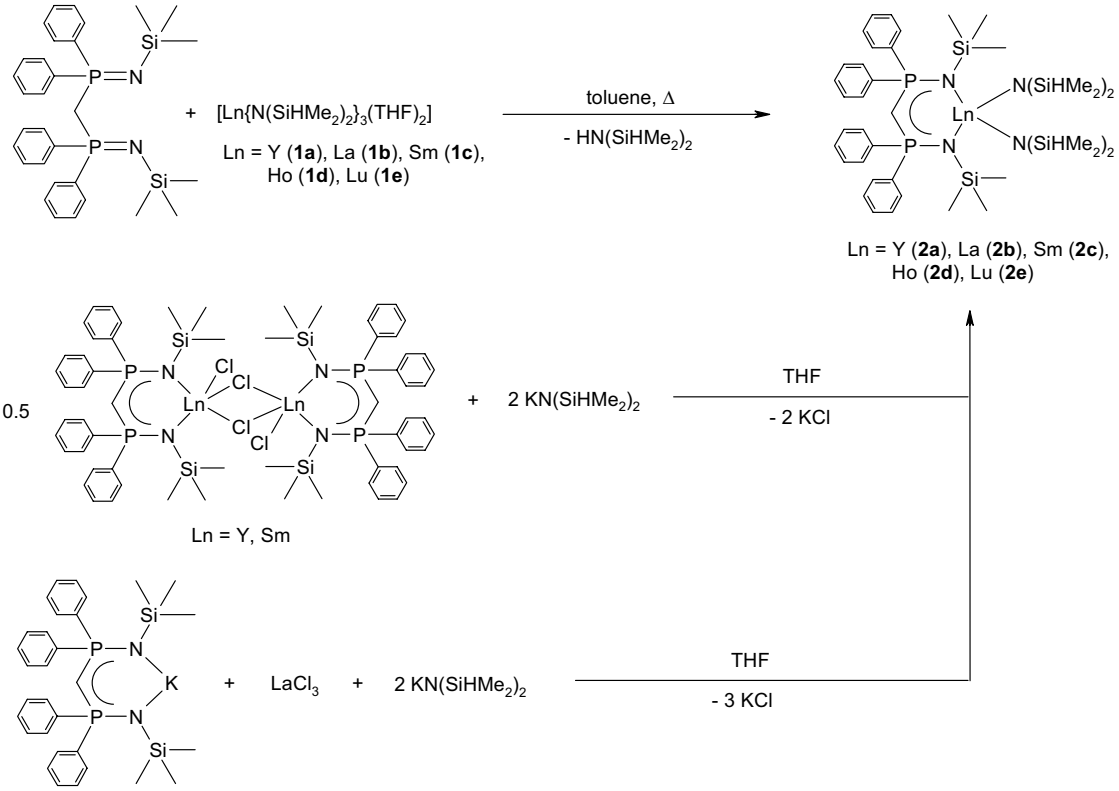
cyclodiphosph(III)azanide $\{(t\text{BuN})_2(\text{PN}t\text{Bu})_2\}^{2-}$ and diphenyl(phenylethyl)-phosphinamide $\{\text{N}(R,S\text{-*CHMePh})(\text{PPh}_2)\}^-$.

In the first phase of the thesis, the syntheses and structures of a series of new bis(phosphinimino)methanide rare earth complexes were described. The known starting materials $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2]$ (Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Lu (**1e**)) and the new compound $[\text{Ho}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2]$ (**1d**) could be obtained in a optimized synthesis by direct reaction from LnCl_3 and $\text{KN}(\text{SiHMe}_2)_2$. In comparisation of the two-step synthesis described by Anwander *et al.*, the compounds could be obtained in good yields in a one pot reaction.

$$\text{LnCl}_3 + 3\ \text{KN}(\text{SiHMe}_2)_2 \xrightarrow[-\ 3\ \text{KCl}]{\text{THF}} [\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})_2]$$

Ln = Y (**1a**), La (**1b**), Sm (**1c**), Ho (**1d**), Lu (**1e**)

The target compounds $[\{(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}\}\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_2]$ (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**), Lu (**2e**)) could be obtained by three different synthetic approaches. The first approach starts from **1a-e**, which were reacted with $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$ in boiling toluene to give **2a-e** via an amine elimination.

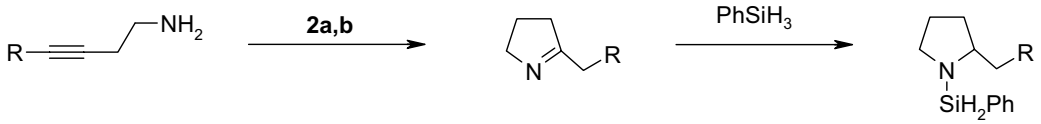


This method gave the highest yield and pure products and thus was applied for the synthesis of all five complexes. Alternative approaches are salt metathesis reactions starting from $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}LnCl_2]_2$ (Ln = Y, Sm) and $KN(SiHMe_2)_2$ or $LaCl_3$, $KN(SiHMe_2)_2$ and $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}K]$. Unfortunately, the yields are lower compared to the first method and the products must be purified by recrystallization.

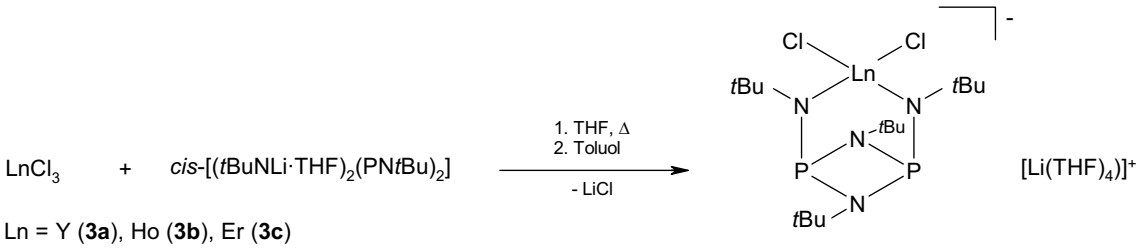
The target compounds $[\{(Me_3SiNPPh_2)_2CH\}Ln\{N(SiHMe_2)_2\}_2]$ (Ln = Y (**2a**), La (**2b**), Sm (**2c**), Ho (**2d**), Lu (**2e**)) were tested for hydroamination- and hydrosilylation reactions in our working group. The reaction rate of these reactions depends from the ionic radii of the rare earth metal center. For example, the intramolecular hydroamination/cyclization reaction of 1-(2-propenyl)-cyclohexanmethanamine with the larged rare earth metal center La (**2b**) is about 13 times faster than with the complex with the smallest rare earth metal center Lu (**2e**).

The same behavior was observed for the reaction of 1-hexene and $PhSiH_3$ with the catalysts **2a-e**. The hydrosilylation with catalyst **2b** is at room temperature more than twice as fast than with catalyst **2e** at 100°C.

The catalysts **2a** and **2b** were also used for an sequential hydroamination/hydrosilylation reaction. This is the first time when rare earth amides were used for such a reaction type. The first step is a intramolecular hydroamination/cyclization reaction of an aminoalkine followed by addition of phenyl silane to the formed double bond.

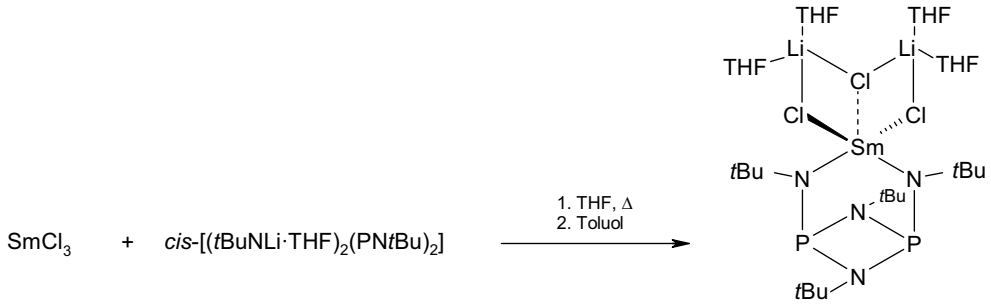


In the second step of the thesis, the coordination behaviour of bis(amido)cyclodiphosph(III)azane ligands in rare earth chemistry was investigated. The reaction of the smaller rare earth compounds $LnCl_3$ (Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**), Er (**3c**)) with the lithium salt of *cis*-$[(t\text{BuNH})_2(PNt\text{Bu})_2]$ led to the anionic “ate”-complexes **3a-3c**.



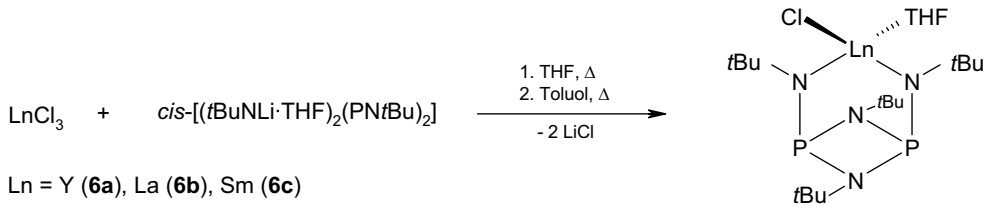
Ln = Y (**3a**), Ho (**3b**), Er (**3c**)

In the case of the reaction of the larger $SmCl_3$ with the lithium salt compound **4** could be isolated. Both types of coordination modes were crystallized from a mixture of THF/*n*-pentane.



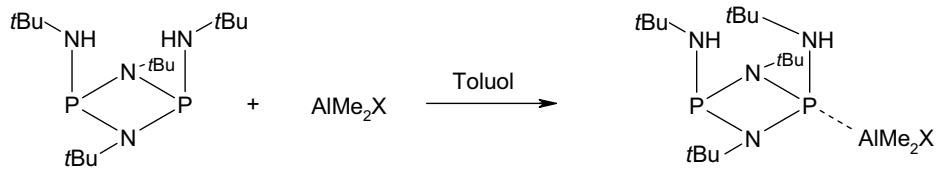
4

The synthesis of the lithium free bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azane-compounds were made in the same way, but extracted and crystallized from hot toluene.



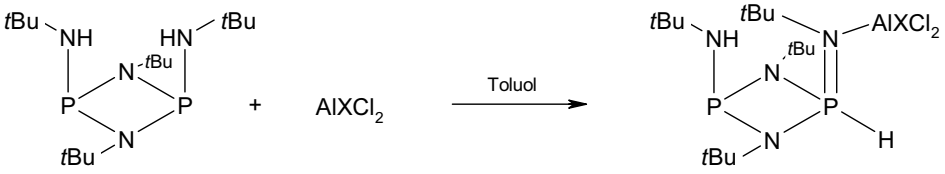
Ln = Y (**6a**), La (**6b**), Sm (**6c**)

In the third phase of the work, aluminiumalkyl-bis(*t*-butylamido)cyclodiphosph(III)azane-compounds should be made via methane elimination starting from the neutral ligand and $AlMe_2X$ (X = Me (**7a**), Cl (**7b**), Br (**7c**)). Surprisingly, instead of the expected product *cis*-[{(*t*BuN)$_2$(PN*t*Bu)$_2$}AlX] the lewis acid/base pair *cis*-[{(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)(P(·$AlMe_2X$)N*t*Bu)] (X = Me (**7a**), Cl (**7b**), Br (**7c**)) could be obtained in good yields.



X = Me (**7a**), Cl (**7b**), Br (**7c**)

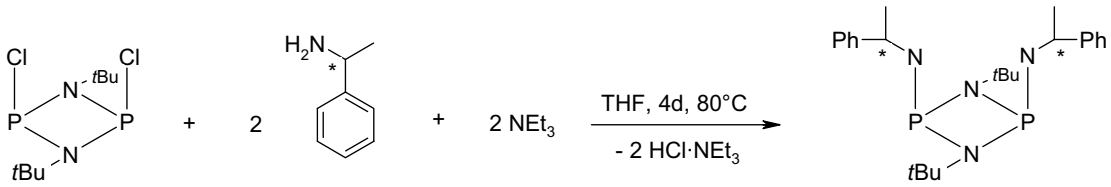
This are the first examples of coordination of aluminium alkyles at a phosphorous atom with a NH-function in α-position. The reaction of *cis*-[(*t*BuNH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] with one equivalent AlXCl$_2$ (X = Me (**7d**), Cl (**7e**)) in toluene formed the lewis acid/base pair *cis*-[(*t*BuNH)-(PN*t*Bu)(*t*BuN·AlXCl$_2$)(P(H)N*t*Bu)] (X = Me (**7d**), Cl (**7e**)) in good yields.



X = Me (**7d**), Cl (**7e**)

The 1,2-H-shift and coordination of the aluminium compounds at the nitrogen atom was observed before. One explanation is the stronger lewis-acidity of AlMeCl$_2$ and AlCl$_3$ compared to the aluminium alkyles AlMe$_3$, AlMe$_2$Cl and AlMe$_2$Br. The compounds coordinate in comparization to the phosphorous atom to the stronger lewis base nitrogen.

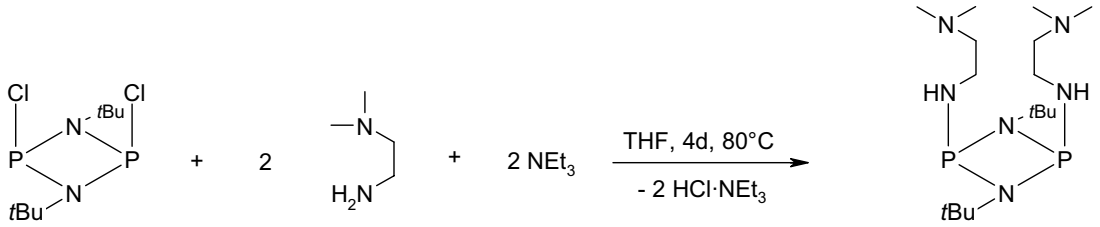
In the fourth phase of the thesis, more bulky bis(amino)cyclodiphosph(III)azane componds should be made. The chiral compounds *cis*-[(PhMeHC(*R*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8a**) and *cis*-[(PhMeHC(*S*)*NH)$_2$(PN*t*Bu)$_2$] (**8b**) could be obtained via reaction of *cis*-[Cl(PN*t*Bu)]$_2$ with two equivalents α-methylbenzylmethane amine.



8a, 8b

Both compounds are the first examples of chiral bis(amino)cyclodiphosph(III)azane compounds at all.

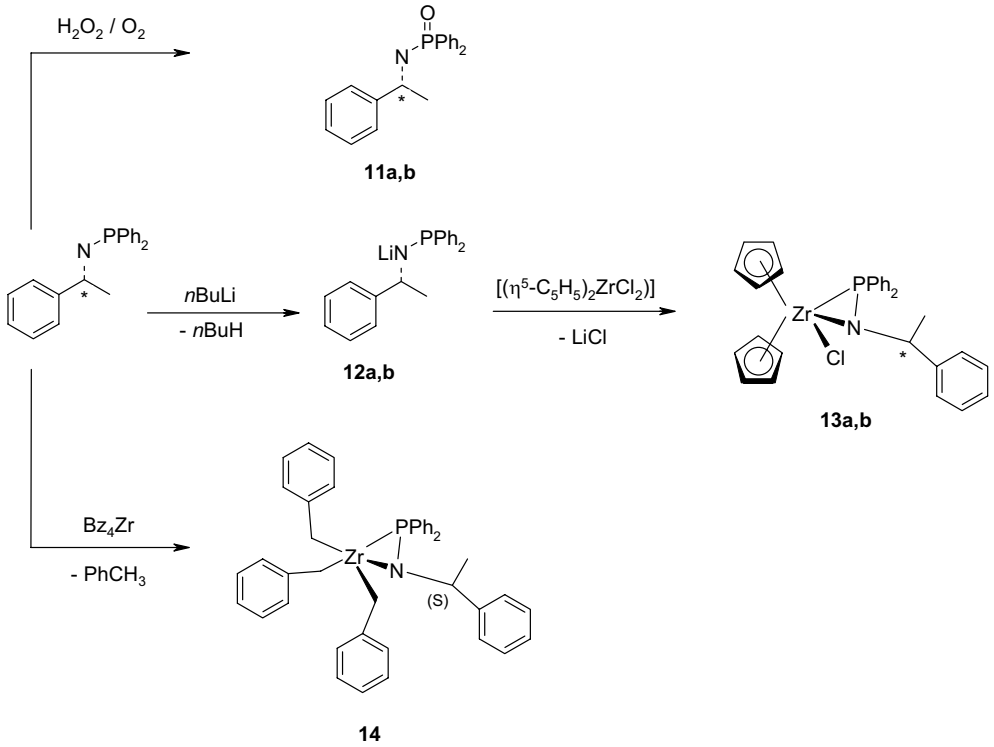
To increase the coordination ability of the ligand system at the axial positions, bis(chloro)cyclodiphosph(III)azane was also reacted with *N,N*-dimethylethylenediamine under the same conditions described previous.



9

In the final phase of the dissertation, the coordination behaviour of an chiral amine should be investigated. Therefore the chiral P,N ligand system HN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) was chosen. The lithium salts LiN(*R,S*-*CHMePh)(PPh_2) should be used for the synthesis of complexes with zirconocene dichloride.

To assure that the stereogenic centre is not affected by this procedure, the enantiomeres were oxidized with H_2O_2 in air to obtain HN(*R*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) **11a** and HN(*S*-*CHMePh)(P(=O)Ph_2) **11b**.



The new lithium compounds LiN(*R*-*CHMePh)(PPh_2) (**12a**) and LiN(*S*-*CHMePh)(PPh_2) (**12b**) were obtained by the reaction of the neutral ligands with one equivalent *n*-butyl lithium.

The reaction of **12a** and **12b** with one equivalent zirconocene dichloride yielded the expected enantiomerically pure complexes [(η^5-$C_5H_5)_2$Zr(Cl){η^2-N(*R*-*CHMePh)(PPh_2)}] (**13a**) and [(η^5-$C_5H_5)_2$Zr(Cl)-{η^2-N(*S*-*CHMePh)-(PPh_2)}] (**13b**).

Chiral zirkonium complexes could also be obtained starting from the neutral ligand and reaction with $(PhCH_2)_4$Zr. Unfortunately is the yield and the purity of the obtained complex **14** much lower than by the salt metathesis route.

7 Verwendete Abkürzungen

Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Tage
Et	Ethyl
FT-Raman	Fourier-Transform Raman
s	strong
m	medium
w	weak
hs	high spin
i, i-	Iso
ls	low spin
Me	Methyl
n, n-	Normal
Pr	Propyl
Ph	Phenyl
r.t.	Raumtemperatur
t, t-	Tertiär
THF	Tetrahydrofuran
KZ	Koordinationszahl
NMR	Kernmagnetische Resonanz
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	Verbreitertes Signal

8 Literatur

[1] E. Fluck, K. Rumpf *Chem. uns. Zeit* **1986**, *20*, 111-116.

[2] A.F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Berlin, De Gruyter, **1995**.

[3] K. Reinhardt *Chem. uns. Zeit* **1984**, *18*, 24-34.

[4] D.N. Trifonov *The Price of Truth: The Story of Rare-Earth Elements*, MIR Publishers, Moskow, **1984**, S. 75.

[5] *Römpp Lexikon Chemie,* 10. Auflage. 6 Bände. Hrsg. von Jürgen Falbe und Manfred Regitz. Thieme, Stuttgart/New York **1996-1999**.

[6] F.A. Cotton, G. Wilkinson *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, John Wiley & Sons, INC. USA, **1988**.

[7] R.D. Shannon *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.

[8] (a) F.H. Spedding, B.J. Beaudry *J. Less Common. Met.* **1971**, *25*, 61-73. (b) K.N.R. Taylor, M.J. Darby *Physics of Rare Earth Solids*, Chapman and Hall, London, **1972**, 1-324.

[9] K.S. Pitzer *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 271-275.

[10] W.J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10-11.

[11] Th. Moeller *The Lanthanides* J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, **1971**.

[12] Caudia Borger *Dissertation,* Ludwig-Maximillians-Universität München **2003**.

[13] G. Wilkinson, J.M. Birmingham *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.

[14] Ch. Elschenbroich *Organometallchemie*, Teubner, 4. Auflage, **2003**.

[15] M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294.

[16] (a) T. Hayashi, K. Yamasaki *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829-2844. (b) K. Fagnou, M. Lautens *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 169-196. (c) H. Brunner *Chem. uns. Zeit* **1980**, *14*, 177-183.

[17] M.E. Thompson, S.M. Baxter, A.R. Bulls, B.J. Burger, M.C. Nolan, B.D. Santarsiero, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw *J . Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203-219.

[18] P.L. Watson *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491-6493.

[19] (a) P.L. Watson *Polymer Preprints* **1982**, *23*, 325-326. (b) P.L. Watson *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337-339. (c) P.L. Watson, D.C. Roe *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471-6473.

[20] B. Cornils, W.A. Herrmann *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.

[21] R. Anwander, W.A. Herrmann, Scherer, F.C. Munck *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 163-174.

[22] W.J. Evans *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 2-11.

[23] (a) F.T. Edelmann *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2466-2488. (b) F.T. Edelmann, D.M.M. Freckmann, H. Schumann *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851-1896.

[24] H. Schumann, A. Dietrich *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C33-C36.

[25] J.L. Atwood, J.H. Burns, P.G. Laubereau *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1830-1833.

[26] (a) T.G. Wetzel, P.W. Roesky *Organometallics* **1998**, *17*, 4009-4013. (b) T.G. Wetzel, S. Dehnen, P.W. Roesky *Organometallics* **1999**, *18*, 3835-3842. (c) P.W. Roesky *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 277-283. (d) T.K. Panda, A. Zulys, M.T. Gamer, P.W. Roesky *Organometallics* **2005**, *24*, 2197-2202.

[27] (a) F.G.N. Cloke *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 17-24. (b) M.D. Fryzuk, J.B. Love, S.J. Rettig *J. Am.Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9071-9072.

[28] R. Taube, H. Windisch, F. Görlitz, H. Schumann *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 85-91.

[29] (a) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith, R.A. Bartlett, P.P. Power *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 15, 1007-1009. (b) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12071-12072.

[30] R. Kempe *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478-504; *Angew. Chem,. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468-493.

[31] R. Pearson *J. Am Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.

[32] R. Anwander *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 33-112.

[33] P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209.

[34] R. Appel, I. Ruppert *Z. Aorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 131-144.

[35] (a) U. Wannagat, H. Niederprüm *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1540-1547. (b) U. Wannagat *Pure Appl. Chem.* **1966**, *13*, 263-279.

[36] H. Bürger, U. Wannagat *Mh. Chem.* **1963**, *94*, 1007-1012; *Mh. Chem.* **1964**, *95*, 1099-1102.

[37] (a) M.B. Hursthouse, D.C. Bradley, P.F. Rodesiler *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 14-15. (b) M.B. Hursthouse, P.F. Rodesiler *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2100-2102.

[38] (a) D.H. Harris, M.F. Lappert in: *Organometallic Chemistry Reviews: Organosilicon reviews*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1976**, 13-102. (b) D.C. Bradley, M.H. Chisholm *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273-280. (c) M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava (eds.) *Metal and Metalloid Amides* Ellis Horwood, Chichester, **1980**.

[39] V.V. Mainz, R.A. Andersen *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 2165-9.

[40] J. Eppinger, E. Herdtweck, R. Anwander *Polyhedron* **1998**, *17*, 1195-1201.

[41] R.R. Fraser, T.S. Mansour, S. Savard *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232-3234.

[42] E.C. Alyea, D.C. Bradley, R.G. Copperthwaite *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1580-1584.

[43] F.T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J.W. Gilje, S. Jagner, M Håkansson *Polyhedron* **1994**, *13*, 539-546.

[44] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.

[45] (a) D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349-350. (b) D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023. (c) J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse, A.J. Welch *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 669-670.

[46] L.M. Engelhardt, B.S. Jolly, P.C. Junk, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337-1345.

[47] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858.

[48] G.W. Rabe, G.P.A. Yap *Z. Kristallogr, NCS* **2000**, *215*, 457-458.

[49] E.D. Bradey, D.L. Clark, J.C. Gordon, P.J. Hay, D.W. Keogh, R. Poli, B.L. Scott, J.G. Watkin *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6682-6690.

[50] R. Anwander *Dissertation*, Technische Universität München (TU) **1992**.

[51] W.A. Herrmann, R. Anwander, F.C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N.W. Huber, G.R.J. Artus *Z. Naturforsch.* **1994**, *B49*, 1789-1797.

[52] P.G. Eller, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, D.W. Meek *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1-95.

[53] R.A. Andersen, D.H. Templeton, A. Zalkin *Inorg. Chem.* **1978**, *8*, 2317-2319.

[54] (a) T. Fjeldberg, R.A. Andersen *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 49-57. (b) T. Fjeldberg, R.A. Andersen *J. Mol. Struct.* **1985**, *129*, 93-105.

[55] W. Scherer *Dissertation*, Technische Universität München (TU) **1994**.

[56] D.J. Burkey, E.K. Alexander, T.P. Hanusa *Organometallics*, **1994**, *13*, 2773-2786.

[57] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A. Singh *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1499-1501.

[58] L.N. Bochkarev, S.B. Shustov, T.V. Guseva, S.F. Zhil`tsov *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58,* 923-924.

[59] M. Booij, N.H. Kiers, H.J. Heeres, J.H. Teuben *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79-86.

[60] G.A. Razuvaev, G.S. Kalinina, E.A. Fedorova *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 157-165.

[61] W.J. Evans, M.A. Ansari, S.I. Khan unveröffentliche Ergebnisse.

[62] M. Allen, H.C. Aspinell, S.R. Moore, M.B. Hursthouse, A.I. Karvalov *Polyhedron* **1992**, *11*, 409-413.

[63] E.A. Fedorova, G.S. Kalinina, M.N. Bochkarev, G.A. Razuvaev *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 1187-1190.

[64] H.A. Stecher, A. Sen, A.L. Rheingold *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3280-3282.

[65] M.J. McGeary, P.S. Coan, K. Folting, W.E. Streib, K.G. Caulton *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3283-3283.

[66] B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 932-934.

[67] (a) Y.F. Rad´kov, E.A. Fedorova, S.Y. Khorshev, G.S. Kalinina, M.N. Bochkarev, G.A. Razuvaev *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, 56, 386-389. (b) D.R. Cary, J. Arnold *J. Am. Chem. Soc* **1993**, *115*, 2520-2521. (c) A.R. Strzelecki, C.L. Likar, B.A. Helsel, T. Utz, M. C. Lin, P.A. Bianconi *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5188-5194.

[68] W.A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1971-1979.

[69] M.T. Gamer, P.W. Roesky *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*,877-881.

[70] P. Imhoff, J.H. Guelpen, K. Vrieze, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, C.J. Elsevier *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 77-88.

[71] (a) M.W. Avis, M.E. van der Boom, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets, A.L. Spek *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 263-276. (b) M.W. Avis, C.J. Elsevier, J.M. Ernsting, K. Vrieze, N. Veldman, A.L. Spek, K.V. Katti, C.L. Barnes *Organometallics* **1996**, *15*, 2376-2392. (c) M.W. Avis, K. Vrieze, H. Kooijman, N. Veldman, A.L. Spek, C.J. Elsevier *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4092-4105. (d) P. Imhoff, R. van Asselt, J.M. Ernsting, K. Vrieze, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, A.P.M. Kentgens *Organometallics* **1993**, *12*, 1523-1536.

[72] C.M. Ong, P. McKarns, D.W. Stephan *Organometallics* **1999**, *18*, 4197-4208.

[73] (a) A. Kasani, R.P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R.G. Cavell *Organometallics* **1999**, *18*, 3775-3777. (b) K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R.G. Cavell *Organometallics* **1999**, *18*, 4241-4243.

[74] (a) R.P Kamalesh Babu, R. McDonald, S.A. Decker, M. Klobukowski, R.G. Cavell *Organometallics* **1999**, *18*, 4226-4229. (b) R.G. Cavell, R.P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald *Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 5805-5806. (c) R.P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R.G. Cavell *Chem. Commun.* **2000**, 481-482. (d) A. Kasani, M Ferguson, R.G. Cavell *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 726-727.

[75] M.T. Gamer, S. Dehnen, P.W. Roesky *Organometallics* **2001**, *20*, 4230-4236.

[76] M.T. Gamer, P.W. Roesky, M. Rastätter, A. Steffens, M. Glanz *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3165-3172.

[77] (a) A. Zulys, T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky *Chem. Commun.* **2004**, 2584-2585. (b) A. Zulys, T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky *Organometallics* **2005**, *24,* 2197-2202.

[78] (a) H. Brunner, R. G. Gastinger *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 365-373. (*b*) H. Brunner, G. O. Nelson *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 389-395. (c) E. Frauendorfer, H. Brunner *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 371-379.

[79] M. T. Gamer, M. Rastätter, P.W. Roesky *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2269-2272.

[80] (a) T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 910-916. (b) T.K. Panda *Dissertation*, Freie Universität Berlin **2005**.

[81] Übersicht: (a) F. T. Edelmann *Comprehensive Organometallic Chemisty II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds.; Pergamon Press, Oxford, **1995**; *Vol. 4*, 11-210. (b) F.T. Edelmann *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 247-276.

[82] W. J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1401-1403.

[83] (a) H. Mauermann, P.N. Swepston, T. J. Marks *Organometallics* **1985**, *4*, 200-202. (b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111-8118.

[84] (a) V.P. Conticello, L. Brard, M.A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C.L. Stern, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2761-2762. (b) D. Stern, M. Sabat, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *112*, 9558-9575. (c) C.M. Haar, C.L. Stern, T.J. Marks *Organometallics* **1996**, *15*,

1765-1784. (d) P.W. Roesky, U. Denninger, C.L. Stern, T.J. Marks *Organometallics*, **1997**, *16*, 4486-4492.

[85] M. Giardello, V.P. Conticello, L. Brard, M.R. Gagné, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *114*, 10241-10254.

[86] (a) P.L. Watson *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337-339. (b) P.L. Watson, D.C. Roe *J. Am. Chem. Soc*. **1982**, *104*, 6471-6473. (c) E.B. Coughlin, J.E. Bercaw *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7607-7608. (d) P.J. Shapiro, E.E. Bunel, W.P. Schäfer J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-876. (e) S. Hajela, J.E. Bercaw *Organometallics* **1994**, *13*, 1147-1154. (f) M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3276-3277.

[87] (a) E.E. Bunel, B.J. Burger, J.E. Bercaw *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 976-981. (b) W. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw *Synlett* **1990**, *2*, 74-81.

[88] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc*. **1985**, *107*, 8091-8103.

[89] (a) M.R. Gagné, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109. (b) M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294. (c) Y. Li, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc*. **1996**, *118*, 9295-9306. (d) P.W. Roesky, C.L. Stern, T.J. Marks *Organometallics* **1997**, *16*, 4705-4711. (e) Y. Li, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757-1771. (f) V.M. Arredondo, F.E. McDonald, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4871-4872. (g) V.M. Arredondo, S. Tian, F.E. McDonald, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 3633-3639. (h) S. Hong, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 7886-7887. (i) J.-S. Ryu, G.Y. Li, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 12584-12605.

[90] (a) S.P. Nolan, M. Porchia, T.J. Marks *Organometallics* **1991**, *10*, 1450-1457. (b) T. Sakakura, H.-J. Lautenschläger, M.J. Tanaka *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 40-41. (c) G.A. Molander, P.J. Nichols *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4414-4416. (d) G.A. Molander, W.A. Retsch *Organometallics* **1995**, *14*, 4570-4575.

[91] P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157-7168.

[92] (a) G. Erker, R. Aul *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1295-1300. (b) K.N. Harrison, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220-9221. (c) E.A. Bijpost, R. Duchateau, J.H. Teuben *J. Mol. Catal.* **1995**, *95*, 121-128.

[93] M.R. Douglass, T.J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122,* 1824-1825.

[94] (a) M.R. Bürgstein, H. Berberich, P.W. Roesky *Organometallics* **1998**, *17*, 1452-1454. (b) M.R. Bürgstein, H. Berberich, P.W. Roesky *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3078-3085.

[95] (a) Y.K. Kim, T. Livinghouse, J.E. Bercaw *Tetrahedron Lett*. **2001**, *42*, 2933-2935. (b) Y.K. Kim, T. Livinghouse *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3797-3799; *Angew. Chem., Int. Ed*. **2002**, *41*, 3645-3647. (c) Y.K. Kim, T. Livinghouse, Y. Horino *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 9560-9561.

[96] P.N. O´Shaughnessy, P.D. Knight, C. Morton, K.M. Gillespie, P. Scott *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 1770-1771.

[97] (a) D.V. Gribkov, K.C. Hultzsch, F. Hampel *Chem. Eur. J*. **2003**, *9*, 4796-4810. (b) K.C. Hultzsch, D.V. Gribkov *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 730-731. (c) K.C. Hultzsch, F. Hampel, T. Wagner *Organometallics* **2004**, *23*, 2601-2612.

[98] W.A. Herrmann, R. Anwander, F.C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N.W. Huber, G.R.J. Artus *Z. Naturforsch.*, *Teil B*, **1994**, *49*, 1789-1797.

[99] A. Kasani, M. Furguson, R. G. Cavell *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 726-727.

[100] M.T. Gamer *Dissertation*, Freie Universität Berlin **2003.**

[101] M. G. Kimpel, H. W. Görlitzer, M. Tafipolsky, M. Spiegler, W. Scherer, R. Anwander *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 236-244.

[102] J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3080-3096.

[103] S. Hong, A. M. Kawaoka, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15878-15892.

[104] (a) S. Tobisch *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11979-11988. (b) S. Tobisch *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6372-6385. (c) S. Tobisch *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2520-2531.

[105] Y. Horino, T. Livinghouse *Organometallics* **2004**, *23*, 12-14.

[106] A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye *Angew. Chem*. **2005**, *117*, 3011-3013; *Angew. Chem*., *Int. Ed*. **2005**, *44*, 2951-2954.

[107] L.D. Field, B.A. Messerle, S.L. Wren *Organometallics* **2003**, *22*, 4393-4395.

[108] R.H. Neilson, P. Wisian-Neilson *Chem. Rev.* **1988,** *88* 541-562. (b) C.W. Allen Coord. *Chem. Rev.* **1994**, *130* 137-173.

[109] C.W. Allen *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Vol. II, Academic Press, London*, **1987**, 501-589.

[110] L. Stahl *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203-250.

[111] (a) M. Michaelis, G. Schroeter *Chem. Ber.* **1894,** 27, 490-497. (b) M. Michaelis *Annalen* **1903**, *326* 129-258.

[112] (a) R.R. Holmes, J.A. Forstner *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 380-384. (b) R.R. Holmes *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1334-1336.

[113] R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 622-623.

[114] K.W. Muir, J.F. Nixon *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1405-1406.

[115] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl *Angew. Chem.* **1976**, *88* 305-306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15,* 309-310.

[116] O.J. Scherer, G. Schmidt *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 772.

[117] M.L. Thompson, A. Tarassoli, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 647-648.

[118] R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat, L. Stobbs *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1414-1419.

[119] L.N. Markovskii, V.D. Romanenko, A.V. Ruban, L.A. Robenko *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, 50, 337-342.

[120] O.J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22,* 404-405.

[121] R. Keat *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 89-116.

[122] I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, *91*, 21-36.

[123] N.D. Reddy, A.J. Elias, A. Vij *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2167-2169.

[124] I. Schranz, L. Stahl, R.J. Staples *Inorg. Chem.* **1998** *37* 1493-1498.

[125] (a) L. Horner, H. Winkler *Tetrahedron Lett.* **1964** 461-462. (b) G.H. Senkler Jr., K. Mislow *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 291.

[126] I. Silaghi-Dumitrescu, F. Lara-Ochoa, I. Haiduc *Main Group Chem.* **1998**, *2,* 309-314.

[127] A.J. Arduengo, III, D.A. Dixon, D.C. Roe *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6821-6823.

[128] H.-J. Chen, R.C. Haltiwanger, T.G. Hill, M.L. Thompson, D.E. Coons, A.D. Norman *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4725-4730.

[129] U. Wirringa, H. Voelker, H.W. Roesky, Y. Shermolovich, L. Markovski, I. Usón, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1951-1956.

[130] I. Schranz, D.F. Moser, L. Stahl, R.J. Staples *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5814-5819.

[131] A.D. Bond, E.L. Doyle, F. Garcia, R.A. Kowenicki, D. Moncrieff, M. McPartlin, L. Riera, A.D. Woods, D.S. Wright *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2271-2276.

[132] T.G. Wetzel, S. Dehnen, P.W. Roesky *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1155-1158; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1086-1088.

[133] Y. Yao, X. Lu, Q. Shen, K. Yu *J. Chem. Crystallography*, **2004**, *34*, 275-279.

[134] E. Ihara, M. Tanaka, H. Yasuda, N. Kanehisa, T. Maruo, Y. Kai *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 26-32

[135] M.A. Antunes, G.M. Ferrence, A. Domingos, R. McDonald, C.J. Burns, J. Takats, N. Marques *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6640-6643.

[136] L.P. Grocholl, L. Stahl, R.J. Staples *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1465-1466.

[137] D.F. Moser, L. Grocholl, L. Stahl, R.J. Staples *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1402-1410.

[138] S.G. Bott, A. Alvanipour, S.D. Morley, D.A. Atwood, C.M. Means, A.W. Coleman, J.L. Atwood *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 476-478.

[139] T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, I. Krossing *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1729-1737.

[140] H. Friebolin *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1992**.

[141] (a) A.R. Cullingworth, A. Pidcock, J.D. Smith *J. Chem. Soc., Chem.Commun.* **1966**, 89-90. (b) B. M. Cohen, A.R. Cullingworth, J.D. Smith *J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theor.* **1969** 2193-2196. (c) A. Almenningen, L. Fernholt, A. Haaland, J. Weidlein *J. Organomet. Chem.* **1978** *145*, 109-1199. (d) F.W. Reier, P. Wolfram, H. Schumann *Journal of Crystal Growth* **1986**, *77*, 23-26. (e) A.R. Barron *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 3047-3050. (f) A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P.R. Schreiner *Organometallics* **2002**, *21*, 1408-1419.

[142] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore *Organische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, **1995**.

[143] K.V. Axenov, M. Klinga, M. Leskelä, V. Kotov, T. Repo *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4702-4709.

[144] T.G. Hill, R.C. Haltiwanger, M.L. Thompson, S.A. Katz *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1770-1777.

[145] (a) G. Schick, A. Loew, M. Nieger, K. Airola, E. Niecke *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 911-917. (b) S. Schulz, M. Raab, M. Nieger, E. Niecke *Organometallics* **2000**, *19*, 2616-2620.

[146] R. Keat, D.S. Rycroft, D.G. Thompson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 321-326.

[147] K.V. Axenov, V.V. Kotov, M. Klinga, M. Leskelä, T. Repo *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 695-706.

[148] (a) A.R. Davies, A.T. Dronsfield, R.N. Haszeldine, D.R. Taylor *J. Chem. Soc., Perkin Trans*. **1973**, 379-385. (b) G. Bulloch, R. Keat, D.G. Thompson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 99-104. (c) G. Bulloch, R. Keat, D.G. Thompson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1044-1048. (d) T.G. Hill, R.C. Haltiwanger, M.L. Thompson, S.A. Katz, A.D. Norman *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1770-1777.

[149] D. Fenske, B. Maczek, K. Maczek *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1113-1120.

[150] O. Kühl, T. Koch, F.B. Somoza, P.C. Junk, E. Hey-Hawkins, D. Plat, M.S. Eisen *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 116-125.

[151] O. Kühl, P.C. Junk, E. Hey-Hawkins *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1591-1594.

[152] S. Wingerter, M. Pfeiffer, F. Baier, T. Stey, D. Stalke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1121-1130.

[153] P.W. Roesky, M.T. Gamer, M. Puchner, A. Greiner *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5265-5271.

[154] (a) P. Braunstein, J. Durand, G. Kickelbick, M. Knorr, X. Morise, R. Pugin, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4175-4186. (b) M. Knorr, C. Strohmann *Organometallics* **1999**, *18*, 248-257. (c) P. Braunstein, J. Cossy, M. Knorr, C. Strohmann, P. Vogel *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1215-1222.

[155] (a) K. Dehnicke, F. Weller *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103-169. (b) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19-65.

[156] G. Aharonian, K. Feghali, S. Gambarotta, G.P.A. Yap *Organometallics* **2001**, *20*, 2616-2622.

[157] K. Aparna, R.P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R.G. Cavell *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4535-4537; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4400-4402.

[158] (a) F.T. Edelmann *Top. Curr. Chem.* **1996**, *179*, 113-148. (b) U. Reissmann, P. Poremba, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, F.T. Edelmann *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 156-162. (c) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F.T. Edelmann *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 327-35. (d) A. Recknagel, M. Witt, F.T. Edelmann *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C40-C44.

[159] Übersicht: (*a*) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447. (*b*) R. Kempe *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 478-504; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 468-493.

[160] H. Brunner, J. Doppelberger *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 673-691.

[161] R.P. Kamalesh Babu, S. Krishnamurthy, S. Setharampattu M. Nethaji *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 427-438.

[162] B. Krzyzanowska, W. J. Stec *Synthesis* **1982**, 270-273.

[163] E. Samuel *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, *11*, 3548-3564.

[164] J. J. Eisch, F. A. Owuor, P. O. Otieno *Organometallics* **2001**, *20*, 4132-4134.

[165] N. Dufour, J.-P. Majoral, A.-M. Camiade, R. Choukroun, Y. Dromzee *Organometallics* **1991**, *10*, 45-48.

[166] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357-372.

[167] E. J. Crust, A. J. Clarke, R. J. Deeth C. Morton, P. Scott, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 4050-4058.

[168] I. J. Munslow, A. R.Wade,R. J. Deeth, P. Scott *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 2596-2597.

[169] G.M.D. Taylor, C.P. Carter *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387-391.

[170] J.A. Jegier, D.A. Atwood *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2034-2039.

[171] G.M. Sheldrick *SHELXS-97,* Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.

[172] G.M. Sheldrick *SHELXL-97,* Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

[173] *X-STEP32* Version 1.07b, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2000**.

[174] K. Brandenburg, M. Berndt *DIAMOND 2.1e,* Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact GbR, Bonn, **2001**.

Lebenslauf

Name	Marcus Rastätter
Geburtsdatum	27.08.1976
Geburtsort	Karlsruhe
Staatsbürgerschaft	deutsch
Eltern	Robert und Irene Rastätter
Geschwister	Timo Rastätter
Familienstand	ledig

Schulausbildung

09.1983-07.1987	Drais-Grundschule in Karlsruhe.
08.1987-06.1993	Drais-Realschule in Karlsruhe.

Berufsausbildung

09.1993-07.1996	Ausbildung zum Chemielaboranten an der Universität Karlsruhe (TH).

Schulausbildung

09.1996-06.1998	Carl-Engler-Schule; Technische Oberschule in Karlsruhe.

Hochschulausbildung

09.1998-05.2003	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH).
11.2002-05.2003	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Ballauff. Thema: *„Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Proteine Albumin, Hämoglobin und Myoglobin auf Kern- und Kern-Schale-Latices“.*
05.2003	Universitätsabschluss: Diplom-Chemiker der Universität Karlsruhe (TH).

06.2003	Beginn der Dissertation am Institut für Chemie der Freien Universität Berlin (FU) bei Prof. Dr. P. W. Roesky. Assistententätigkeit im anorganisch-chemischen Grundpraktikum.
10.2003-12.2005	Kollegiat im Graduiertenkolleg „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“ der TU-, FU und HU-Berlin.
08.2005-10.2005	Forschungsaufenthalt an der Monash University, School of Chemistry, Melbourne, Australien.

Sonstiges

08.2004	Einladung der BASF AG zum *„108th International BASF summer course 2004”*.
08.2005-10.2005	DAAD-Kurzzeitstipendium für Doktorranden.

Vorträge

1. M. Rastätter
   „Neue Amidometallverbindungen der Lanthanoide“
   Workshop des Graduiertenkollegs 352 *"Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren"* der FU-, HU- und TU Berlin, Leipzig, 2004.

2. M. Rastätter
   „Neue Lanthanoidkatalysatoren für die Hydroaminierung und Hydrosilylierung“
   Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie der Universitäten, Basel, Berlin, Hannover, Karlsruhe, Leipzig, Marburg, Münster, Regensburg und Tübingen, Hirschegg, **2006**.

Posterpräsentationen

1. M.T. Gamer, M. Rastätter, P.W. Roesky
   „P-N Ligands in Rare Earth Chemistry“
   GDCh-Jahrestagung Chemie, München, **2003**.

2. M. Rastätter, A. Zulys, P.W. Roesky
   “Synthesis, Characterization and Application of a new Lanthanide-Amide-Compound“
   XVIIth Workshop on Rare Earth Chemistry, Bayreuth, **2004**.

3. M. Rastätter, A. Zulys, P.W. Roesky
   „Synthesis, Characterization and Application of new Lanthanide-Amide-Compounds”
   Tag der Chemie, FU Berlin, **2005**.

4. M. Rastätter, A. Zulys, P.W. Roesky
   „Synthesis, Characterization and Application of new Lanthanide-Amide-Compounds"
   Symposium des Graduiertenkollegs 352, TU Berlin, **2005**.

5. M. Rastätter, P.W. Roesky
   "Synthesis and Characterization of new Lanthanoid-bis(t-butylamido)cyclodiphosph(III)azane complexes"
   XVIIIth Workshop on Rare Earth Chemistry, Bonn, **2005**.

Veröffentlichungen

1. M.T. Gamer, M. Rastätter, P.W. Roesky
   „Reaction of Cp_2ZrCl_2 with inorganic amides"
   Z. Anorg. Allg. Chem. **2002** *628* 2269-2272.

2. M.T. Gamer, M. Rastätter, P.W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz
   "Yttrium and lanthanide complexes with various P,N ligands in the coordination sphere: synthesis, structure, and polymerization studies"
   Chem. Eur. J. **2005**, *11*, 3165-3172.

3. M. T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky
   "New homoleptic tris(diphosphanylamido) complexes of the lanthanides - synthesis and structure"
   Inorg. Chim. Acta **2005**, *358*, 4172-4176.

4. M. Wiecko, D. Girnt, M. Rastätter, T.K. Panda, P.W. Roesky
   "Zirconium complexes having a chiral phosphanylamide in the co-ordination sphere"
   J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2005**, *12*, 2147-2150.

5. M. Rastätter, A. Zulys, P.W. Roesky
   „A bis(phosphinimino)methanide lanthanum amide as catalyst for the hydroamination/cyclization, hydrosilylation and sequential hydroamination/hydrosilylation catalysis"
   J. Chem.Soc., Chem. Commun. **2006**, 874-876.

6. M. Rastätter, A. Zulys, P.W. Roesky
   „Bis(phosphinimino)methanide Lanthanide Amides – Synthesis, Structure, and Hydroamination / Cyclization, Hydrosilylation, and Sequential Hydroamination / Hydrosilylation Catalysis"
   Chem. Eur. J., **2007**, angenommen.

7. M. Rastätter, P.W. Roesky
   „Bis(t-butylamido)cyclodiphosph(III)azane Complexes of aluminium"
   Chem. Eur. J., eingereicht.

8. M. Rastätter, P.W. Roesky
   „Bis(amido)cyclodiphosph(III)azane Complexes of Yttrium and the Lanthanides"
   Inorg. Chem., in Vorbereitung.

Danksagung

Mein erster Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky für ein tolles Arbeitsklima, den kreativen Spielraum in der Forschung sowie die stetige Förderung und Unterstützung in allen Belangen, angefangen als Student an der Universität Karlsruhe (TH) und im Rahmen der Doktorarbeit.

Mein weiterer Dank gilt insbesondere meinem Laborkollegen Dr. Michael T. Gamer für seine stetige Hilfsbereitschaft, (stets) fachliche Diskussionen sowie die Durchführung der Kristallstrukturuntersuchungen. Wie es zu einer guten „Laborehe“ gehört, waren wir nicht immer einer Meinung, wobei, im nachhinein betrachtet, zumeist er am längeren Hebel saß. Bedanken möchte ich mich auch für die schöne Zeit und Unterstützung neben dem Uni-Alltag bei Familie Gamer für diverse Grillabende, Videoabende, Autoreparaturen etc.

Weiterhin bedanke ich mich bei Agustino Zulys für die stets nette und erfolgreiche Zusammenarbeit bei den Katalyseuntersuchungen.

Mein Dank gilt weiterhin den (ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppe Jost-S. Herrmann, Tarun K. Panda, Doris Plewinksky, Graciella C. Melchor, Sebastian Marks, Markus Peschke, Michal Wiecko, Karolin Löhnwitz, Nils Meyer, Paul Benndorf, Bernhardt Füger, Dr. Viswanathan Baskar, Dr. Zhida Pan, Brigitte Stromburg, Simmi Datta, Dr. Vladimir Kirin für die kollegiale Zusammenarbeit und netten Abende an der Uni.

Nicht zu vergessen ein großes Dankeschön an die Forschungspraktikanten Michal Wiecko, Denise Girnt, Jochen Brandt, Jelena Jenter, Eike Jahnke, Wilhelmine Kudernatsch für Ihre engagierte Mitarbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei dem Praktikumsleiter des Qualitativen Praktikums Herrn Dr. Johann Spandl sowie allen Assistenten und Tutoren für die nette, spannende Zeit während meiner bisherigen Assistententätigkeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Helmut Poleschner, Dr. Stefan Willemsen, Dr. Stefan Seidel und Prof. Dr. Dieter Lenz für Ihre Hilfe bei der Bedienung des NMR-Spektrometers.

Bei Frau Stefanie Seelbinder bedanke ich mich für die Anfertigung zahlreicher, diverser Glasgeräte, ohne die meine Doktorarbeit in der dargestellten Form nicht möglich gewesen wäre.

Bei Frau Daniela Doppelstein und Frau Lamis Sires bedanke ich mich für Ihre stetige Hilfsbereitschaft bei allen Fragen „rund-um-den-Verwaltungskram“.

Bei Frau Doris Plewinksy bedanke ich mich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Bei Herrn Dr. Johann Spandl und Frau Regina Reinke bedanke ich mich für die Aufnahmen der FT-IR-Raman-Spektren.

Bei Herrn Karl Bohl und Herrn Joachim Völter bedanke ich mich für die Versorgung mit Chemikalien und diversen Verbrauchsmaterialien sowie den ein oder anderen netten Spruch.

Bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Abram bedanke ich mich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Bei den Mitarbeitern der Werkstatt Herrn Peter Scharmberg und Herrn Manfred Knabe bedanke ich mich für die technische Unterstützung sowie bei Herrn Böttcher und Herrn Sommer für die Instandhaltung des Gebäudes („da tropft es wieder von der Decke…“).

Bei meiner Familie möchte ich mich für Ihre Unterstützung während der langen Zeit der Ausbildung bedanken. Vor allem bei meinem Vater, der mich während der ganzen Zeit auch finanziell unterstützt hat. Ohne ihn wäre das Studium in dieser Form sicherlich nicht möglich gewesen.

Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle bei all jenen bisher Ungenannten aus dem Familien-, Freundes- und Bekanntenkreis bedanken, die mich während meiner bisherigen akademischen Laufbahn in irgendeiner Form (Diskussionen, Ratschläge, Kritik, materielle Zuwendungen,…) unterstützt haben.

Zum Schluß ein gaaaanz liebes Dankeschön an Silke, die mich stets treu und sorgsam all die ganzen Jahre begleitet hat.

Allen noch mal ein ganz herzliches

„Dankeschön"