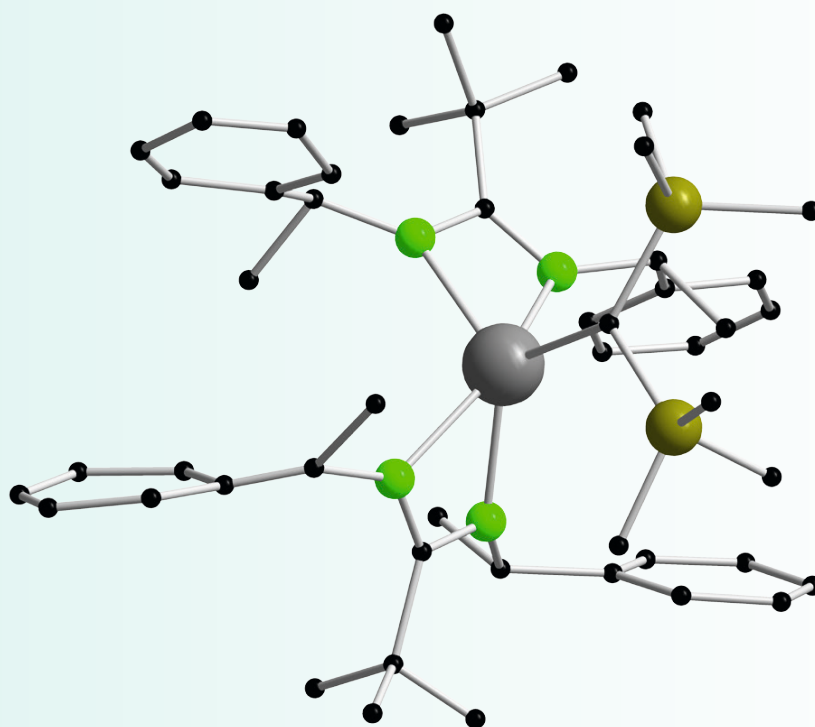


Tobias Stephan Brunner

# Chirale Metallkomplexe der Lanthanoide mit Amidinat- und Pyrrolyl-Liganden und deren Anwendung als Katalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Chirale Metallkomplexe der Lanthanoide mit Amidinat- und  
Pyrrolyl-Liganden und deren Anwendung als Katalysatoren in der  
intramolekularen Hydroaminierung





Chirale Metallkomplexe der Lanthanoide mit Amidinat- und  
Pyrrolyl-Liganden und deren Anwendung als Katalysatoren in der  
intramolekularen Hydroaminierung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Tobias Stephan Brunner

aus

Karlsruhe

KIT-Dekan: Prof. Dr. P. W. Roesky

Referent: Prof. Dr. P. W. Roesky

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. W. Kleist

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2015





## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.03.2012 bis zum 03.06.2015 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter W. Roesky angefertigt.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://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, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9229-0

eISBN 978-3-7369-8229-1



„Wichtig ist, dass man nicht aufhört zu fragen.“

Albert Einstein (\*14. März 1879 - †18. April 1955)





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Lanthanoide . . . . .	1
1.2. Amidinate . . . . .	4
1.3. Pyrrole . . . . .	9
1.4. Hydroaminierung . . . . .	11
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>19</b>
<b>3. Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>21</b>
3.1. Synthese chiraler Liganden . . . . .	21
3.1.1. ( <i>R</i> )-HCEBA . . . . .	21
3.1.2. ( <i>R</i> )-LiCEBA . . . . .	24
3.1.3. ( <i>S</i> )-LiPEAA . . . . .	25
3.1.4. ( <i>S</i> )-HBPEP . . . . .	26
3.1.5. ( <i>S</i> )-KBPEP . . . . .	28
3.1.6. ( <i>S</i> )-HTHNP . . . . .	29
3.1.7. ( <i>S</i> )-KTHNP . . . . .	30
3.2. Synthese chiraler Amidinat-Lanthanoid-Komplexe . . . . .	31
3.2.1. Synthese eines Monoamidinat-Lanthan-Komplexes . . . . .	31
3.2.2. Synthese von Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexen . . . . .	34
3.2.2.1. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{LnCl}\]_n$ -Komplexe . . . . .	34
3.2.2.2. [ $\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Ln-}\mu\text{-Cl}\]_2$ -Komplexe . . . . .	38
3.2.2.3. [ $\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LnCl(thf)}\]$ -Komplexe . . . . .	41
3.2.3. Synthese eines Trisamidinat-Yttrium-Komplexes . . . . .	44
3.3. Synthese funktionalisierter Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe . . . . .	46
3.3.1. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{BH}_4\}\]$ -Komplexe . . . . .	47
3.3.2. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}\]$ -Komplex . . . . .	50
3.3.3. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{CH(TMS)}_2\}\]$ -Komplexe . . . . .	52
3.4. Untersuchungen zur Hydroaminierung . . . . .	56
3.5. Synthese von Pyrrolyl-Komplexen . . . . .	61
3.5.1. Synthese von [ $\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}$ ] ( <b>17</b> ) . . . . .	62
3.5.2. Synthese von [ $\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2$ ] ( <b>18</b> ) . . . . .	65
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>69</b>
4.1. Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	69
4.2. Charakterisierung der Verbindungen . . . . .	70



4.3. Synthesevorschriften und Analytik . . . . .	70
4.3.1. Darstellung bekannter Verbindungen . . . . .	70
4.3.2. Darstellung der chiralen Liganden . . . . .	70
4.3.2.1. (R)-HCEBA . . . . .	70
4.3.2.2. (R)-LiCEBA . . . . .	72
4.3.2.3. (S)-LiPEAA . . . . .	73
4.3.2.4. (S)-HBPEP . . . . .	74
4.3.2.5. (S)-KBPEP . . . . .	74
4.3.2.6. (S)-HTHNP . . . . .	75
4.3.2.7. (S)-KTHNP . . . . .	76
4.3.3. Darstellung des Monoamidinat-Lanthan-Komplexes . . . . .	76
4.3.3.1. [{(S)-PETA}LaI <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> (thf) <sub>4</sub> ] (1) . . . . .	76
4.3.4. Darstellung der Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe . . . . .	77
4.3.4.1. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> ScCl] (2) . . . . .	77
4.3.4.2. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Y-μ-Cl] <sub>2</sub> (3) . . . . .	78
4.3.4.3. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Nd-μ-Cl] <sub>2</sub> (4) . . . . .	78
4.3.4.4. [{(R)-CEBA} <sub>2</sub> Y-μ-Cl] <sub>2</sub> (5) . . . . .	79
4.3.4.5. [{(R)-CEBA} <sub>2</sub> Lu-μ-Cl] <sub>2</sub> (6) . . . . .	80
4.3.4.6. [{(S)-PEAA} <sub>2</sub> ScCl] (7) . . . . .	81
4.3.4.7. [{(S)-PEAA} <sub>2</sub> YCl(thf)] (8) . . . . .	81
4.3.4.8. [{(S)-PEAA} <sub>2</sub> LuCl(thf)] (9) . . . . .	82
4.3.5. Darstellung des Trisamidinat-Yttrium-Komplexes . . . . .	82
4.3.5.1. [{(S)-PETA} <sub>3</sub> Y] (10) . . . . .	82
4.3.6. Funktionalisierte Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe . . . . .	83
4.3.6.1. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Sc{BH <sub>4</sub> }] (11) . . . . .	83
4.3.6.2. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Lu{BH <sub>4</sub> }] (12) . . . . .	84
4.3.6.3. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Y{BTSA}] (13) . . . . .	84
4.3.6.4. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Sc{CH(TMS) <sub>2</sub> }] (14) . . . . .	85
4.3.6.5. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Y{CH(TMS) <sub>2</sub> }] (15) . . . . .	86
4.3.6.6. [{(S)-PETA} <sub>2</sub> Lu{CH(TMS) <sub>2</sub> }] (16) . . . . .	87
4.3.7. Darstellung der Pyrrolyl-Komplexe . . . . .	87
4.3.7.1. [{(S)-BPEP} <sub>3</sub> La] (17) . . . . .	87
4.3.7.2. [{(S)-BPEP} <sub>2</sub> Zr{NMe <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] (18) . . . . .	88
4.4. Experimente zur Hydroaminierung . . . . .	89
4.4.1. Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels <sup>19</sup> F-NMR-Spektroskopie . . . . .	90
4.4.2. Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels chiraler HPLC . . . . .	90



4.5. Kristallographischer Anhang . . . . .	92
4.5.1. Allgemeine Überlegungen . . . . .	92
4.5.2. (S)-HBPEP . . . . .	93
4.5.3. (S)-HTHNP . . . . .	93
4.5.4. [ {(S)-PETA}LaI <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> (thf) <sub>4</sub> ] (1) . . . . .	94
4.5.5. [ {(S)-PETA} <sub>2</sub> ScCl] (2) . . . . .	94
4.5.6. [ {(S)-PETA} <sub>2</sub> Y-μ-Cl] <sub>2</sub> (3) . . . . .	95
4.5.7. [ {(S)-PETA} <sub>2</sub> Nd-μ-Cl] <sub>2</sub> (4) . . . . .	95
4.5.8. [ {(R)-CEBA} <sub>2</sub> Y-μ-Cl] <sub>2</sub> (5) . . . . .	96
4.5.9. [ {(R)-CEBA} <sub>2</sub> Lu-μ-Cl] <sub>2</sub> (6) . . . . .	96
4.5.10. [ {(S)-PEAA} <sub>2</sub> YCl(thf)] (8) . . . . .	97
4.5.11. [ {(S)-PEAA} <sub>2</sub> LuCl(thf)] (9) . . . . .	97
4.5.12. [ {(S)-PETA} <sub>3</sub> Y] (10) . . . . .	98
4.5.13. [ {(S)-PETA} <sub>2</sub> Sc{BH <sub>4</sub> }] (11) . . . . .	98
4.5.14. [ {(S)-PETA} <sub>2</sub> Lu{BH <sub>4</sub> }] (12) . . . . .	99
4.5.15. [ {(S)-PETA} <sub>2</sub> Y{BTSA}] (13) . . . . .	99
4.5.16. [ {(S)-PETA} <sub>2</sub> Lu{CH(TMS) <sub>2</sub> }] (16) . . . . .	100
4.5.17. [ {(S)-BPEP} <sub>3</sub> La] (17) . . . . .	100
4.5.18. [ {(S)-BPEP} <sub>2</sub> Zr{NMe <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] (18) . . . . .	101
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
5.1. Zusammenfassung . . . . .	103
5.2. Summary . . . . .	107
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>
<b>Anhang</b>	<b>119</b>
A. Abkürzungen . . . . .	119
B. Lebenslauf . . . . .	121
C. Poster und Vorträge . . . . .	122
D. Publikationen . . . . .	124





# 1. Einleitung

## 1.1. Lanthanoide

Im Periodensystem der Elemente stellt die Reihe der fünfzehn Elemente von Lanthan ( $Z = 57$ ) bis Lutetium ( $Z = 71$ ) die Untergruppe der Lanthanoide (Ln) dar. Zusammen mit den Elementen Scandium ( $Z = 21$ ) und Yttrium ( $Z = 39$ ) werden sie auch als Seltenerdmetalle oder Metalle der Seltenen Erden bezeichnet.<sup>[1]</sup> Dabei ist das Vorkommen dieser Metalle auf der Erde keinesfalls selten, sie sind nur weitläufig über die Erdoberfläche verteilt. Das seltenste Lanthanoid Thulium ist immer noch häufiger zu finden als die Edelmetalle Silber, Gold und Platin.<sup>[2,3]</sup> Aufgrund der feineren Verteilung über die Erdoberfläche muss ein größerer wirtschaftlicher Aufwand betrieben werden, um die Seltenerdmetalle zu fördern. Obwohl dies im Moment hauptsächlich in China geschieht, gibt es auch geeignete Lagerstätten in den USA, Australien, Kanada, Grönland, Mongolei und Indien.<sup>[4]</sup> Die beiden wichtigsten Mineralien die derzeit abgebaut werden sind Bastnäsit, ein Lanthanoid-Fluorocarbonat ( $\text{LnFCO}_3$ ) und Monazit, ein Lanthanoid-Thorium-Phosphat ( $\{\text{Ln,Th}\}\text{PO}_4$ ). Die Seltenerdmetalle liegen darin vergesellschaftet als Oxide vor und müssen aufwendig voneinander getrennt werden.<sup>[5]</sup>

Die industrielle Verwendung der Seltenerdmetalle ist sehr vielseitig, wie z.B. in starken Permanentmagneten ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), als Legierungsbestandteil zur besseren Verarbeitung von Stahl, mit Ceroxid als Trägermaterial in der Abgaskatalyse oder als Europium-Verbindungen für Leuchtmittel in Displays und Bildschirmen und in den Sicherheitsmerkmalen der Eurobanknoten.<sup>[3,6-8]</sup> Bei der Anwendung in katalytischen Reaktionen werden die Vorteile der geringen Kosten im Vergleich zu den Edelmetallen, der geringen Toxizität und der hohen Aktivität als Lewis-Säuren in der homogenen und heterogenen Katalyse miteinander verbunden.<sup>[9,10]</sup>

Eine der vielen interessanten Eigenschaften der Lanthanoide ist die kontinuierliche Abnahme des Metall- und Ionenradius von Lanthan bis Lutetium (Tabelle 1.1), was





über den Atomaufbau erklärt werden kann. In der Reihe der Lanthanoide wird die dritt äußerste Schale (4f-Orbitale) sukzessive aufgefüllt. Aufgrund der diffusen Geometrie der 4f-Orbitale kann die steigende Kernladung schlecht abgeschirmt werden. Somit steigt die effektive Kernladung an und der Ionenradius nimmt vom leichten Lanthan zum schweren Lutetium ab, was als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet wird.<sup>[5]</sup> Zusätzlich liegen die 4f-Orbitale energetisch tiefer als die 5d- und die 6s-Orbitale und haben eine geringere radiale Ausdehnung. Die Anzahl der Elektronen in den 4f-Orbitalen hat deshalb kaum Auswirkung auf die Chemie der Lanthanoide. Durch die großen Ionenradien werden in der Regel hohe Koordinationszahlen (KZ) von 6–12 bevorzugt. Für sterisch sehr anspruchsvolle Liganden sind allerdings auch Verbindungen mit KZ = 2–4 bekannt.<sup>[6]</sup>

**Tabelle 1.1.:** Ionenradien der dreiwertigen Seltenerdmetalle für KZ = 6.<sup>[5]</sup>

Element	Ionenradius [Å]	Element	Ionenradius [Å]
La	1.172	Dy	1.052
Ce	1.15	Ho	1.041
Pr	1.13	Y	1.040
Nd	1.123	Er	1.030
Pm	1.11	Tm	1.02
Sm	1.098	Yb	1.008
Eu	1.087	Lu	1.001
Gd	1.078	Sc	0.885
Tb	1.063		

Lanthanoide sind starke Lewis Säuren, die bevorzugt ionische Komplexe mit stark elektronegativen Bindungspartnern eingehen, was ihre hohe Affinität gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit erklärt. Das Konzept der Orbitalüberlappung zur Ausbildung von Hin- und Rückbindungen, wie es von den Nebengruppenelementen bekannt ist, kann für die Chemie der Lanthanoide nicht angewendet werden.<sup>[5]</sup> Somit galt die Chemie der Lanthanoide lange Zeit als uninteressant, was aus heutiger Sicht eine große Fehleinschätzung dieses spannenden Forschungsgebietes ist.<sup>[11,12]</sup>

Die ersten charakterisierten metallorganischen Verbindungen der Lanthanoide wurden 1954 von *Wilkinson* und *Birmingham* als homoleptische Triscyclopentadienyl-



Verbindungen dargestellt.<sup>[13,14]</sup> Dabei handelt es sich weniger um geeignete Ausgangsverbindungen für Folgereaktionen als um die Begründung der Organolanthanoid-Chemie. Die starke Empfindlichkeit von Organometallverbindungen der Lanthanoide gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit erforderte ein hohes Maß an präparativen Fähigkeiten. In den folgenden Jahren wurden viele neue Komplexe der Lanthanoide mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden vorgestellt, die in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst sind.<sup>[15–17]</sup>

Lanthanoide sind stark elektropositive Metalle, was an ihren großen Redoxpotentialen von -1.88 eV bis -2.37 eV deutlich wird.<sup>[6]</sup> Die Chemie der Lanthanoide wird dominiert durch die bevorzugte Oxidationsstufe  $\text{Ln}^{3+}$  und die Redoxchemie in Lösung beschränkt sich hauptsächlich auf Cer (4+/3+), Samarium (3+/2+), Europium (3+/2+) und Ytterbium (3+/2+). Dies lässt sich durch die besondere Stabilität der halb- ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $f^7$ ) bzw. vollbesetzten ( $\text{Yb}^{2+}$ ,  $f^{14}$ ) 4f-Orbitale erklären. Mittlerweile ist von der Arbeitsgruppe *Evans* in Lösung von allen Lanthanoiden die zweiwertige Oxidationsstufe unter sehr stark reduktiven Bedingungen dargestellt worden. Aus den homoleptischen Verbindungen  $\text{Cp}'_3\text{Ln}$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ) konnten in THF durch Reduktion mit Kalium-Graphit in Gegenwart von 18-Krone-6 bzw. [2.2.2]Kryptand die zweiwertigen Lanthanoide dargestellt und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden.<sup>[18–21]</sup>

Bei der Verwendung als Katalysatoren zeigen Lanthanoid-Verbindungen eine außergewöhnlich hohe Aktivität. Bereits 1982 beschrieb *Watson* die Reaktion von Lutetium-Alkyl- und Hydrid-Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuCH}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}]$  als analoge Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen.<sup>[22,23]</sup> Weitere Beispiele der katalytischen Aktivität sind vor allem Olefintransformationen wie die Hydrierung,<sup>[9,10]</sup> Hydroaminierung,<sup>[24–27]</sup> Hydrosilylierung<sup>[28–30]</sup> und Polymerisationen.<sup>[31,32]</sup> Auch auf dem Gebiet der enantioselektiven Katalyse werden Seltenerdmetalle als Katalysatoren sehr erfolgreich eingesetzt. Als Liganden kommen dabei unter anderem  $\text{C}_2$ -chirale verbrückte Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Derivate, Binaphthole, Pybox-Derivate, chirale Macrozyklen oder chirale  $\beta$ -Diketonate zum Einsatz.<sup>[33–39]</sup>

Eine weitere, sehr interessante Verbindungsklasse sind Lanthanoid-Alkyl-Verbindungen. Schon früh wurde für relativ einfache Verbindungen wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LnMe}]_2$  die Metallierung von C-H Bindungen mit verhältnismäßig aziden Kohlenwasserstoffen wie



Alkinen beobachtet.<sup>[40–42]</sup> Die Untersuchung von lösungsmittelfreien Bis(pentamethylcyclopentadienyl)methyl-Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnMe}]_n$  mit den kleinen Lanthanoiden  $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$  zeigt sogar die Reaktion mit sehr schwach aziden Kohlenwasserstoffen wie Methan.<sup>[23,43–45]</sup>

Historisch gesehen waren Organometallverbindungen mit den größeren Lanthanoiden im Vergleich zu den kleineren Lanthanoiden präparativ immer schwieriger darzustellen und zu charakterisieren, da sie aufgrund des Ionenradius eine höhere Reaktivität zeigen. Durch die Einführung von sterisch größeren Alkylresten, wie der  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^{1-}$ -Gruppe, gelang auch die Isolierung von lösungsmittelfreien Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  mit den größeren und kleineren Lanthanoiden  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Lu}$ .<sup>[46–48]</sup> Diese Verbindungen mit der großen Trimethylsilyl-Alkylgruppe sind im Vergleich zu Verbindungen mit der kleinen Methylgruppe weniger reaktiv. Trotzdem gelingt damit, vor allem für die größeren Lanthanoide, die Reaktion der C-H Aktivierung. Diese lösungsmittelfreien Lanthanoid-Alkyle sind zudem ideale Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Lanthanoid-Hydriden, die sonst mit Lösungsmitteln wie THF reagieren können.<sup>[46,49,50]</sup>

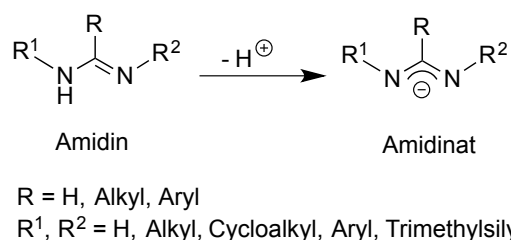
## 1.2. Amidinate

Über viele Jahre hinweg war die Organolanthanoid-Chemie geprägt von Cyclopentadienyl-Liganden und viele interessante Strukturen konnten dabei aufgeklärt werden. In den letzten beiden Jahrzehnten wurde auch viel Forschungsaufwand in die Entwicklung cyclopentadienylfreier Ligandensystem investiert, um flexiblere Liganden mit neuen sterischen und elektronischen Eigenschaften zur Stabilisierung monomerer Organolanthanoid-Verbindungen zu erhalten.<sup>[51–53]</sup> Einige vielversprechende Alternativen beinhalten monoanionische *N,N*-Donoren wie Amidinate und Guanidinate,<sup>[54]</sup> Aminotroponimate,<sup>[55–57]</sup> Bis-oxazolimate,<sup>[58]</sup>  $\beta$ -Diketimate,<sup>[59]</sup> *N,O*-Donoren (Salicylaldimate),<sup>[60]</sup> tridentate *N,N,N*-Donoren (Pyrrole, Triazacyclononane und Tris(pyrazolyl)borate)<sup>[61–63]</sup> und *P,N,P*-Donoren (Amidodiphosphine).<sup>[64]</sup>

Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich unter anderem mit dem Ligandensystem der Amidinate, die als Stickstoffanaloge der Carboxylate angesehen werden können (Schema 1.1). Diese monoanionischen bidentaten Moleküle sind ein weit verbreitetes Ligandensystem das in der Lage ist, Komplexe mit Metallen der Haupt- und



Nebengruppen (frühe und späte Übergangsmetalle) sowie den Lanthanoiden und Actinoiden auszubilden. Des Weiteren können symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Amidinate dargestellt sowie chirale Gruppen eingeführt werden.<sup>[65]</sup>



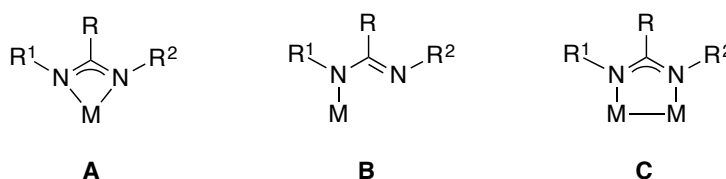
**Schema 1.1.:** Allgemeiner Aufbau von Amidinaten.

Amidinate sind eine interessante Alternative zu den allgegenwärtigen Cyclopentadienyl-Liganden und können als deren sterische Analoga angesehen werden.<sup>[66–68]</sup> Alle drei Substituenten der heteroallylischen NCN-Einheit können fast beliebig variiert und an die jeweiligen sterischen und elektronischen Bedürfnisse angepasst werden. Die dafür eingesetzten Chemikalien sind kommerziell relativ preiswert verfügbar. Außerdem können Amidinat-Liganden Lanthanoide in allen drei Oxidationsstufen (+II, +III, +IV) stabilisieren und sowohl Mono- als auch Bis- und Trisamidinat-Komplexe ausbilden.<sup>[54,69,70]</sup> Nur wenige Ligandensysteme zeigen solch eine Vielseitigkeit. Ausgehend von Lanthanoid-Amidinat-Alkyl-Komplexen<sup>[71–74]</sup> gelang es den Arbeitsgruppen *Hessen* und *Hou* kationische Monoamidinat-Alkyl-Verbindungen darzustellen und als Katalysatoren in der Polymerisation von Olefinen und der intramolekularen Hydroaminierung einzusetzen.<sup>[75–77]</sup>

Prinzipiell können Amidinate unterschiedliche Bindungsmodi ausbilden, welche in Schema 1.2 dargestellt sind.<sup>[78]</sup> Am häufigsten ist der chelatisierende Bindungsmodus (**A**). Bei großer sterischer Hinderung im Amidinat-Liganden tritt auch der einzähnige Bindungsmodus (**B**) auf, dies ist jedoch seltener der Fall. Bei zweikernigen Übergangsmetallkomplexen tritt häufig der verbrückte Bindungsmodus (**C**) auf, sofern der Metall-Metall Abstand nicht zu groß ist. Der verbrückende Koordinationsmodus, der häufig für Nebengruppenverbindungen beobachtet wird,<sup>[79]</sup> ist für die Chemie der Lanthanoide bis jetzt vollkommen unbekannt. Die Synthese von zweikernigen Komplexen mit jeglicher Art von direkter Lanthanoid-Lanthanoid Bindung (Einfach- oder Mehrfachbindung) stellt eine der großen Herausforderungen

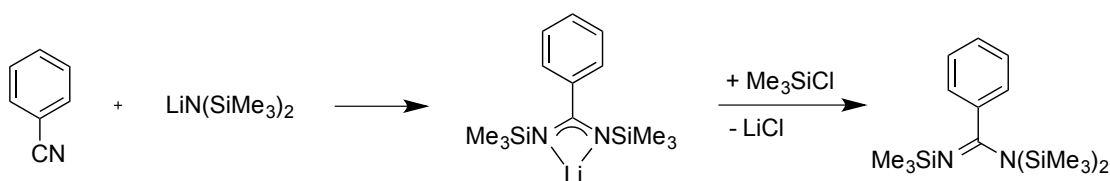


der Organolanthanoid-Chemie dar. Es gibt nur wenige wohl definierte Verbindungen mit einer nicht unterstützten Lanthanoid-Übergangsmetall Bindung.<sup>[80]</sup>



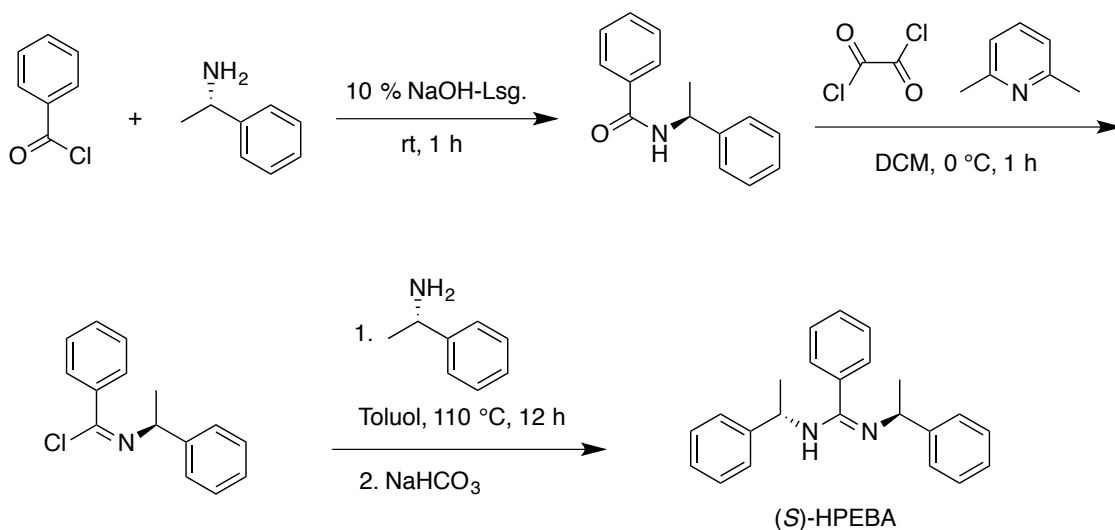
Schema 1.2.: Bindungsmodi der Amidinate.

Historisch begann die Chemie der Amidinate 1973 mit der Publikation von *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidin von der Arbeitsgruppe *Sanger* und wurde stetig weiter entwickelt.<sup>[81,82]</sup> Dabei wurde die Verbindung mit kommerziell verfügbaren Ausgangsverbindungen durch die Reaktion von Benzonitril mit Lithium(bis(trimethylsilyl))amid und anschließender Umsetzung mit Chlorotrimethylsilan dargestellt (Schema 1.3).



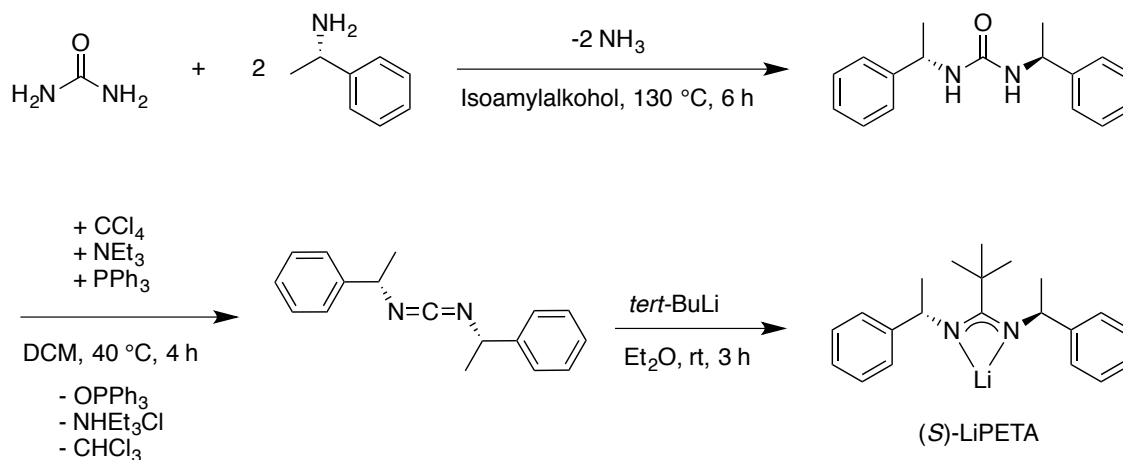
Schema 1.3.: Syntheseroute der ersten Amidine von *Sanger et al.*

Im Allgemeinen sind Amidine über mehrere verschiedene Syntheserouten zugänglich. Das in unserem Arbeitskreis verwendete chirale Amidin (*S,S*)-*N,N'*-Bis-(1-phenylethyl)benzamidin ((*S*)-HPEBA) wird über die Imidoylchlorid-Route (Schema 1.4) und das Lithium-*N,N'*-Bis-((*S*)-1-phenylethyl)*tert*-butylamidinat ((*S*)-LiPETA) über die Carbodiimid-Route (Schema 1.5) dargestellt.<sup>[83,84]</sup>



**Schema 1.4.:** Synthese des Amidins (S)-HPEBA über die Imidoylchlorid-Route.

Je nachdem welche chiralen Substituenten verwendet werden und wie hoch deren Siedepunkte liegen eignet sich die Imidoylchlorid-Route, bei der eine Destillation auf der Stufe des Imidoylchlorids erforderlich ist. Für sterisch anspruchsvolle Amine mit hohen Siedepunkten kann dies unter Umständen schwierig werden, da sich solche Verbindungen, beim Versuch zu destillieren, zersetzen können. Bei der Carbodiimid-Route ist die Verfügbarkeit an Lithium-Organyle ein limitierender Faktor.



**Schema 1.5.:** Synthese des Amidinats (S)-LiPETA über die Carbodiimid-Route.

Zur Einführung der Amidinate in die Koordinationssphäre der Metalle gibt es verschiedene Möglichkeiten:

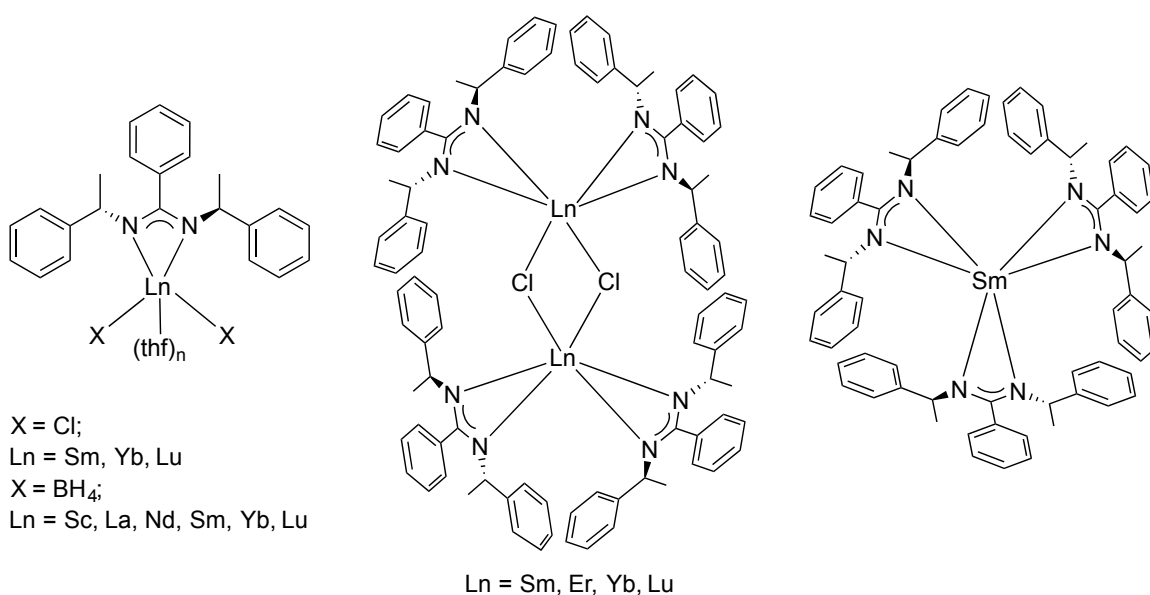
- Insertion eines Carbodiimids (R-N=C=N-R) in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung



- Deprotonierung eines Amidins mit einem Metall-Alkyl oder -Amid
- Salzmetathese mit einem Metallhalogenid und einem Alkalimetall-Amidinat

Allerdings ist nicht jede dieser Syntheserouten für jedes Metall und jeden Amidinat-Liganden verfügbar, sondern muss den Anforderungen entsprechend angepasst werden.<sup>[54]</sup>

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Lanthanoide mit chiralen Amidinaten, da diese bei der Anwendung als homogene Katalysatoren eine enantioselektive Kontrolle der Reaktion ermöglichen. Erstaunlicherweise sind jedoch nur wenige Komplexe mit chiralen Amidinat-Liganden bekannt, wie z.B. mit Metallen der Gruppe 4,<sup>[85–88]</sup> Molybdän,<sup>[89,90]</sup> Rhodium<sup>[91,92]</sup> und Nickel.<sup>[93]</sup> Von unserer Arbeitsgruppe konnten erstmals chirale Lanthanoid-Amidinat-Komplexe dargestellt werden. Mit dem (*S*)-PEBA-Liganden konnten von *Dr. Paul Benndorf* Mono-, Bis- und Trisamidinat-Komplexe der Lanthanoide und von *Dr. Jochen Kratsch* Monoamidinat-Borhydrid-Komplexe dargestellt werden (Schema 1.6). Mit Yttrium und Lutetium konnten auch Bisamidinat-Amid-Verbindungen hergestellt und als Katalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht werden (Kapitel 1.4 Schema 1.16).<sup>[84,94–96]</sup>

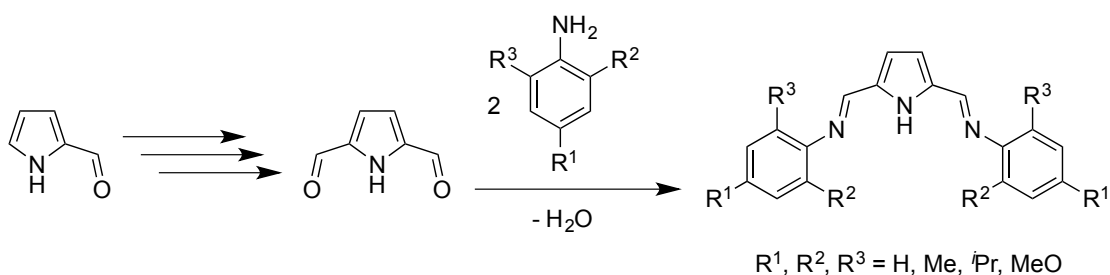


**Schema 1.6.:** In unserem Arbeitskreis dargestellte Mono-, Bis- und Trisamidinat-Lanthanoid-Verbindungen.



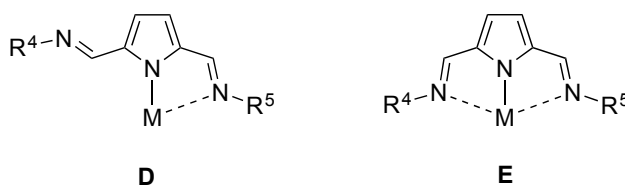
### 1.3. Pyrrole

Ein weiteres, sehr vielseitiges und flexibles Ligandensystem, als Alternative zu den Cyclopentadienylen, beruht auf dem Pyrrol-Grundgerüst, an das in der 2,5-Position verschiedene Seitengruppen angeknüpft werden können. Die Synthese von 2,5-Diformylpyrrol erfolgt, ausgehend von kommerziell erhältlichem Pyrrol-2-carboxaldehyd, in drei Stufen und ist in der Literatur mehrfach optimiert worden.<sup>[97]</sup> In der letzten Stufe können durch Kondensation von 2,5-Diformylpyrrol mit verschiedenen Aryl- oder Alkylaminen die gewünschten Liganden erhalten werden (Schema 1.7).<sup>[63]</sup>



**Schema 1.7.:** Synthese von tridentaten Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden.

Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden besitzen über ihre Stickstoffatome drei mögliche Koordinationsstellen und können wie in Schema 1.8 gezeigt als bidentater (**D**) oder tridentater (**E**) chelatisierender Ligand an ein Metallatom koordinieren. Verbindungen mit diesem Strukturmotiv werden in der Literatur auch als Pincer-Liganden bezeichnet, da das Metallatom wie bei einer Zange von dem Liganden eingeklemmt bzw. koordiniert wird. Der Bindungsmodus des Liganden wird von verschiedenen Faktoren wie dem sterischen Anspruch des Arylsubstituenten, der Anzahl an koordinieren Liganden insgesamt und der Größe des Metallatoms beeinflusst. Mit diesem monoanionischen Ligandensystem wird durch die Koordination an das Metallzentrum ein fünfgliedriger Metallzyklus ausgebildet.



**Schema 1.8.:** Bindungsmodi des Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden.





Für den 2,5-Bis(*N*-aryliminomethyl)pyrrolyl-Liganden (DIP<sub>2</sub>pyr mit R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = <sup>i</sup>Pr, Schema 1.7) ist schon eine Vielzahl an Verbindungen mit Metallen der Haupt- und Nebengruppen wie Aluminium,<sup>[98]</sup> Zirconium und Hafnium,<sup>[99,100]</sup> Chrom,<sup>[101]</sup> Eisen, Kobalt und Nickel<sup>[100,102]</sup> bekannt. Die ersten Seltenerdmetall-Verbindungen wurden von *Mashima et al.* 2001 via Amineliminierung durch die Reaktion mit Y{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> dargestellt.<sup>[63]</sup> In Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Imino-Seitengruppen werden Mono-, Bis- oder Trispyrrolyl-Verbindungen erhalten und die Liganden zeigen eine bidentate oder tridentate Koordination. Von der Arbeitsgruppe *Arnold* wurden 2003 mit den Metallen Samarium und Yttrium Bispyrrolylaldiminato-Alkyl-Komplexe mit einer *tert*-Butyl-Gruppe in der 5-Position des Pyrrol-Rings publiziert. Diese Verbindungen wurden als Katalysatoren in der Polymerisation von Methyl-methacrylat untersucht und generierten sehr hohe Molekulargewichte (M<sub>n</sub> = 1.41 × 10<sup>6</sup> und PDI = 1.31).<sup>[103]</sup>

*Bochmann et al.* konnten 2000 durch Amineliminierung mit Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> eine Bis(iminopyrrol)zirconium-Verbindung darstellen, bei der nur ein DIP<sub>2</sub>pyr-Ligand an das Zirconiumatom bidentat koordiniert, unabhängig von den eingesetzten stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktanden.<sup>[100]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (DIP<sub>2</sub>pyr)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zeigt in Lösung bei -80°C zwei Signalsätze, die für einen bidentaten Bindungsmodus sprechen und bei -16°C zu einem Signalsatz koaleszieren.

Der DIP<sub>2</sub>pyr-Ligand konnte durch die Darstellung der Alkalimetallsalze DIP<sub>2</sub>pyrM (M = Li, Na, K) via Salzmetathese in die Koordinationssphäre der Lanthanoide eingeführt werden und in unserer Arbeitsgruppe konnten darüber hinaus Chloro-Komplexe mit Yttrium, Neodym und Lutetium dargestellt werden.<sup>[104-106]</sup> Außerdem konnte die Chemie mit diesem Liganden auf die zweiwertigen Lanthanoide Samarium, Europium, Ytterbium,<sup>[107]</sup> die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium<sup>[108]</sup> sowie auf Borhydrid-Komplexe von Scandium, Lanthan, Neodym und Lutetium ausgeweitet werden.<sup>[105,109]</sup>

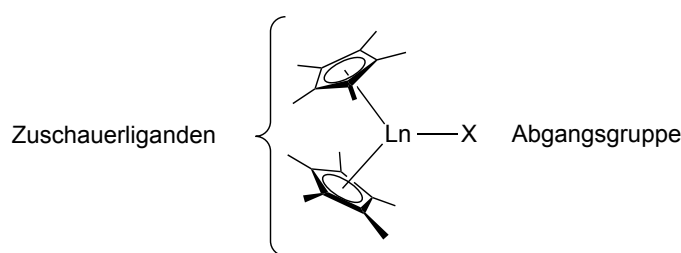
Bis heute sind sehr wenige Metallkomplexe mit chiralen Pyrrolyl-Liganden in der Literatur bekannt. Allein 1984 wurde ein homoleptischer Zink Komplex mit zwei chiralen Mono(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden im Massenspektrum und via <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>[110]</sup> Erst 2008 wurde ein Platin-Komplex publiziert, bei dem als Ligand zwei Pyrrole über eine chirale 1,2-Diaminocyclohexan-



Brücke verknüpft sind.<sup>[111]</sup> Ebenfalls 2008 wurden Metallkomplexe der Lanthanoide mit chiralen Biphenyl- und Binaphthyl-Liganden veröffentlicht, die mit einer Pyrrol-Gruppe substituiert wurden.<sup>[112]</sup> Es sind allerdings noch keine chiralen Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Verbindungen in der Literatur bekannt.

## 1.4. Hydroaminierung

Ein großer Teil der Forschung in der Organolanthanoid-Chemie hat das Ziel, homogene Katalysatoren für organische Reaktionen zu entwickeln. Der allgemeine Aufbau eines homogenen Lanthanoid-Katalysators ist in Schema 1.9 am Beispiel des Pentamethyl-cyclopentadienyl-Liganden gezeigt.<sup>[12,113]</sup> Die Zuschauerliganden bleiben während des Katalyseprozesses am Metallzentrum koordiniert und bestimmen die Löslichkeit des Katalysator-Komplexes, indem sie das Metallatom nach außen hin abschirmen. Sie bestimmen durch ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften, wie gut zugänglich das Metallatom in der Katalyse ist und beeinflussen die Selektivität einer Reaktion. Damit lassen sich z.B. Enantiomerenüberschüsse (ee) oder *cis/trans*-Isomerie im Produkt beeinflussen. Die Abgangsgruppe sättigt die Koordinationssphäre des Katalysators ab und wird zu Beginn der Katalysereaktion, unter Öffnung einer freien Koordinationsstelle am Metallatom, abgespalten. Streng genommen handelt es sich somit bei dem in Schema 1.9 gezeigten Katalysator um eine Vorstufe, da der eigentlich katalytisch aktive Komplex erst *in situ* erzeugt wird.<sup>[114]</sup>



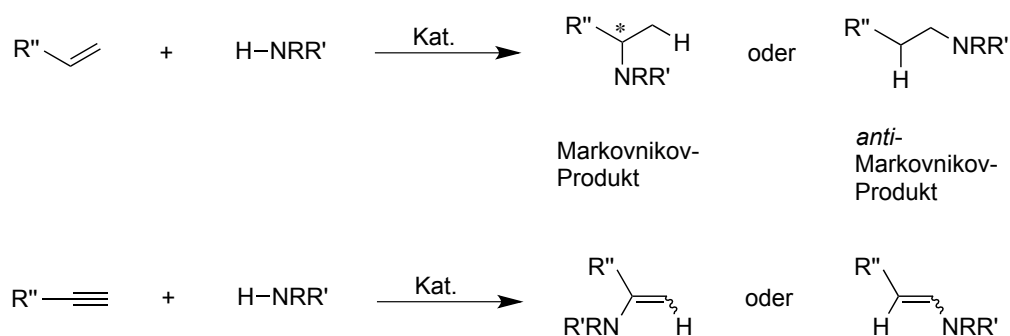
Schema 1.9.: Schema eines homogenen Lanthanoid-Katalysators.

Homogene Lanthanoid-Katalysatoren sind in der Lage z.B. die Reaktion der Hydroaminierung zu katalysieren. Dabei handelt es sich um die Addition eines Amins bzw. einer organischen Stickstoff-Wasserstoff-Bindung an eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in einem Reaktionsschritt. Über die katalytische Hydroaminierung lassen sich stickstoffhaltige Verbindungen wie substituierte Amine, Imine oder



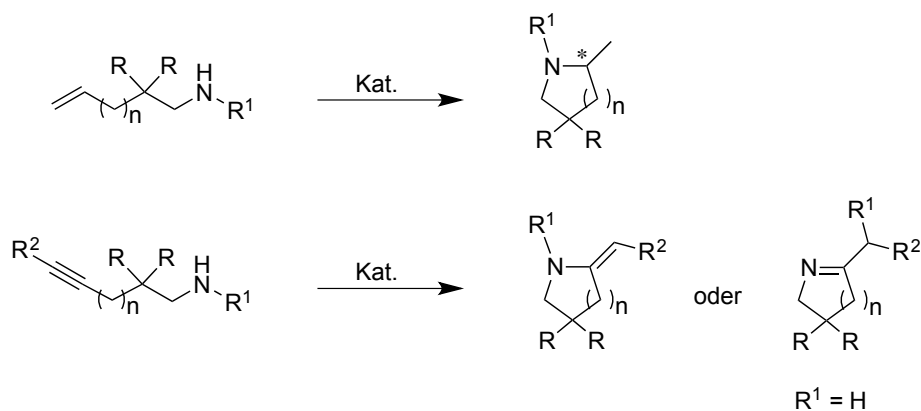
Enamine darstellen, die wichtige Industriechemikalien sind.<sup>[115]</sup> Als biologische Komponenten, z.B. in Medikamenten, Pflanzenschutzmitteln oder Farbstoffen, spielen diese in unserem alltäglichen Leben eine große Rolle. Ebenso beinhaltet die Totalsynthese einiger Naturstoffe und Medikamente die Hydroaminierung als einen zentralen Reaktionsschritt.<sup>[116–119]</sup>

Die intermolekulare Variante der Hydroaminierung kann zu zwei Produkten führen, dem Markovnikov- und dem *anti*-Markovnikov-Produkt (Schema 1.10).<sup>[120]</sup> Die Umkehrung der Regiochemie, um selektiv das *anti*-Markovnikov-Produkt zu erhalten, ist eine der sogenannten "Ten Challenges for Catalysis", die 1993 auf der 13ten Konferenz der nordamerikanischen Katalyse Gesellschaft in Pittsburgh definiert wurden.<sup>[121]</sup>



**Schema 1.10.:** Intermolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen und -alkinen.

Bei der intramolekularen Variante der Hydroaminierung können mit Aminoalkenen zyklische Amine erhalten werden. Bei der Verwendung von sekundären Aminoalkinen können Enamine erhalten werden und mit primären Aminoalkinen (für  $\text{R}^1 = \text{H}$ ) sind nach Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Produkt Reaktionsentropie, Imine zugänglich (Schema 1.11). Im Allgemeinen erfolgt die intramolekulare Reaktion schneller als die intermolekulare und kann zusätzlich durch Substituenten in  $\beta$ -Position zur Amin-Gruppe beeinflusst werden. Durch die Verwendung von sperrigen Substituenten (z.B.  $\text{R} = \text{Phenyl}$  oder  $\text{Cyclohexyl}$ ) wird das Amino-Alken schon in eine Konformation gebracht, die einen Ringschluss erleichtert und die Reaktionszeit deutlich verkürzen kann. Dies wird in der Literatur als Thorpe-Ingold-Effekt beschrieben.<sup>[122,123]</sup>



**Schema 1.11.:** Intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen und -alkinen.

Im Allgemeinen verläuft die Hydroaminierung von Alkinen schneller als von Alkenen, da die  $\pi$ -Bindungen in Alkinen schwächer sind als die  $\pi$ -Bindung in Alkenen. Zusätzlich sind die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung in Alkinen elektrophiler als die Kohlenstoffatome der Doppelbindung in Alkenen. [27,124,125]

Obwohl die direkte Addition von Aminen an Alkene unter normalen Bedingungen thermodynamisch bevorzugt ist ( $\Delta H^\ominus \approx -52.7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\ominus \approx -127.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  für die Addition von Ammoniak an Ethylen), [113,126] wird bei der Hydroaminierung eine große Reaktionsbarriere beobachtet, die nicht allein durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur überwunden werden kann. Aufgrund der negativen Reaktionsentropie ist das Reaktionsgleichgewicht für hohe Temperaturen auf die Seite der Ausgangsmaterialien verschoben. Die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Amin-Stickstoffs und der elektronenreichen  $\pi$ -Bindung des Olefins resultieren in einer hohen Aktivierungsbarriere. Die konzertierte [2+2] Zykladdition der N-H-Bindung an das Alken ist ein orbitalsymmetrisch verbotener Prozess und ist wegen der großen Energiedifferenz zwischen der Kohlenstoff-Kohlenstoff  $\pi$ -Bindung und der Stickstoff-Wasserstoff  $\sigma$ -Bindung ungünstig. [126] Durch den Einsatz eines Katalysators eröffnen sich jedoch neue Reaktionspfade, über die die Reaktion dann ablaufen kann und die oben aufgezeigten Probleme können teilweise umgangen werden. [126]

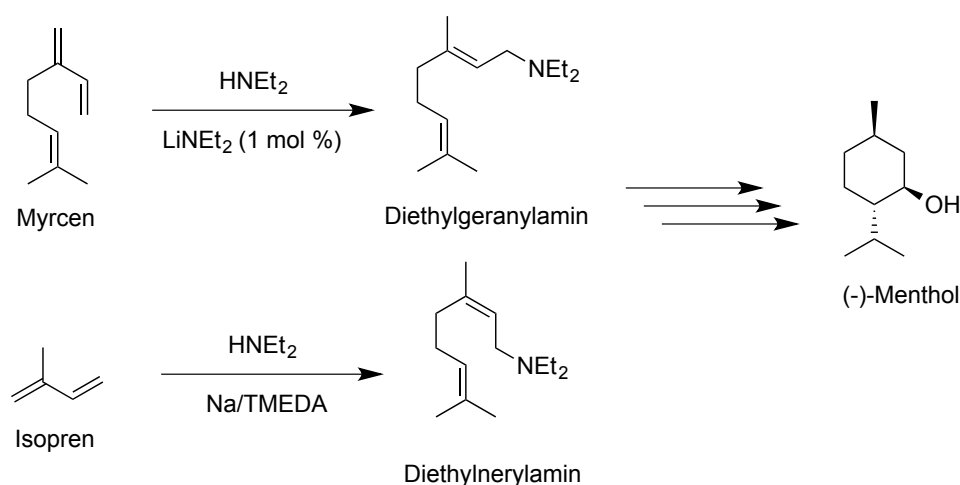
In der präparativen Chemie im Labormaßstab ist die nukleophile Substitution zur Darstellung von substituierten Aminen eine häufig verwendete Syntheseroute. Bei der Reaktion von organischen Alkylhalogeniden mit Alkalimetall-Aziden oder -cyaniden



und anschließender katalytischer Reduktion entstehen jedoch stöchiometrische Mengen an Alkalimetallsalzen als Nebenprodukte, die entsorgt werden müssen.<sup>[127]</sup>

Industriell werden aliphatische Amine heutzutage hauptsächlich durch Kondensation von Ammoniak mit Alkoholen oder Alkylhalogeniden hergestellt.<sup>[128,129]</sup> Dabei entstehen jedoch Produktgemische aus primären, sekundären und tertiären Aminen, bedingt durch Mehrfachsubstitution am Ammoniak. Die meisten der dazu verwendeten Alkohole werden direkt aus Olefinen hergestellt, mit Ausnahme von Methanol und Ethanol. Die direkte Reaktion von einfachen Alkenen zu Aminen ist ein viel wirtschaftlicherer Prozess, da der Schritt zur Alkoholzwischenstufe umgangen werden kann.<sup>[113,115]</sup> Die bei der Hydroaminierung verwendeten Chemikalien wie Olefine und Amine sind preiswert und kommerziell verfügbar. Die Reaktion erfolgt mit einer theoretischen Atomeffizienz von 100 Prozent und hat somit klare Vorteile im Vergleich zu klassischen organischen Syntheserouten.

Im großtechnischen Maßstab wird die basenkatalysierte Hydroaminierung im Takasago-Prozess als ein Zwischenschritt bei der Synthese von (-)-Menthol durchgeführt. Die Umsetzung von Myrcen und Diethylamin, in Gegenwart von Lithiumbase als Katalysator, erfolgt in 85 prozentiger Ausbeute und hoher Selektivität zu N,N-Diethylgeranylamin (Schema 1.12).

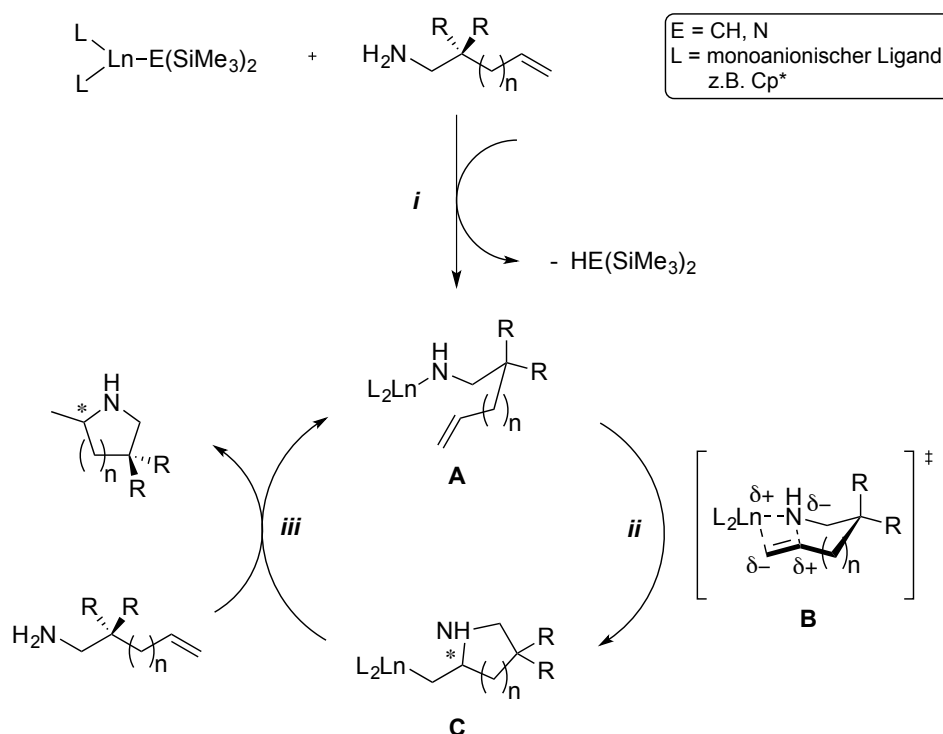


Schema 1.12.: Takasago (-)-Menthol-Prozess.

Ausgehend von Isopren und Natrium als Katalysator wird Diethylnerylamin erhalten, das ebenfalls weiter zu (-)-Menthol umgesetzt wird.<sup>[127,130,131]</sup>



Von der Arbeitsgruppe *Marks* wurde die Hydroaminierung mit Metallocen-Komplexen der Lanthanoide als Katalysatoren intensiv untersucht und ein Katalysezyklus vorgeschlagen, der in Schema 1.13 abgebildet ist.<sup>[25]</sup> Die Abgangsgruppe an der Katalysatorvorstufe wird durch das Aminoalken sehr schnell protoniert und abgespalten (Schritt *i*). Das resultierende Lanthanoid-Amido Intermediat (**A**) kann kristallographisch und spektroskopisch nachgewiesen werden und insertiert irreversibel in die Olefin-Bindung (Schritt *ii*). Dieser geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Katalysezyklus durchläuft wahrscheinlich einen viergliedrigen Übergangszustand (**B**), bei dem die Amido- und die Alken-Funktion an das Metallzentrum koordinieren. Die anschließende schnelle Protolyse des Lanthanoid-Alkyl Intermediats (**C**) liefert das cyclisierte Reaktionsprodukt unter erneuter Bildung der katalytisch aktiven Verbindung (**A**) (Schritt *iii*).



**Schema 1.13.:** Vereinfachte Darstellung des Mechanismus der Lanthanoid-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung.<sup>[25]</sup>

Dieser vorgeschlagene Katalysemechanismus kann durch kinetische Messungen unterstützt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ( $v$ ) ist nullter Ordnung in Bezug auf das Amino-Substrat und erster Ordnung bezogen auf den Lanthanoid-Katalysator (Gleichung 1.1).<sup>[132–135]</sup> Die Abschirmung des Metallzentrums durch die Liganden hat einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Allgemeinen läuft



die katalytische Reaktion mit größerem Ionenradius  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{La} > \text{Sm} > \text{Lu}$ ) und weiter geöffneter Koordinationssphäre ( $\text{R}_2\text{SiCpCp}'' > \text{R}_2\text{SiCp}''_2 > \text{Cp}'_2$ ) schneller ab. [46,136,137]

$$v = k \cdot [\text{Substrat}]^0 \cdot [\text{Ln}]^1 \quad (1.1)$$

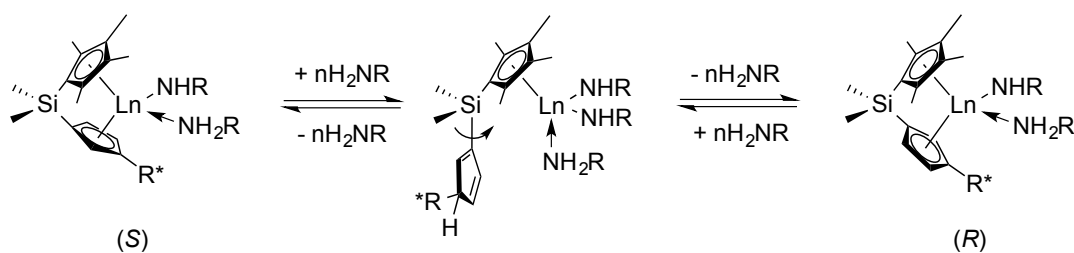
In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an Katalysatoren basierend auf s-, d- und f-Block Metall-Komplexen für die Hydroaminierung entwickelt und in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst. [24–27,127,138–141] Die Auswahl eines Katalysators wird nicht allein auf Grund seiner katalytischen Aktivität getroffen, sondern es werden noch weitere Kriterien wie dessen Verfügbarkeit, die Beschaffungs- und Entsorgungskosten, die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Toxizität mit einbezogen. [141] Werden die mit einem Katalyseverfahren hergestellten Produkte in der Nahrungsmittelindustrie oder im medizinischen Bereich verwendet, ist besonders auf die quantitative Abtrennung der verwendeten Metallkatalysatoren zu achten. Katalysatoren auf der Basis von frühen Übergangsmetallen erreichen meist eine sehr hohe Effizienz unter milden Reaktionsbedingungen, verbunden jedoch mit einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff. [26] Bei der Verwendung von späten Übergangsmetallen liegt der Vorteil in einer höheren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. [124,125] Dennoch beinhalten viele dieser effizienten Katalysatoren giftige Metalle und die Kosten sind deutlich höher. [142,143] Vor allem aus diesem Grund findet heutzutage hauptsächlich die basenkatalysierte Hydroaminierung mit Alkalimetallen eine großtechnische Anwendung. [127]

Für die intramolekulare Hydroaminierung können Seltenerdmetallkomplexe ausgesprochen aktive Katalysatorsysteme sein, wohingegen die intermolekulare Hydroaminierung noch immer eine der größten Herausforderung darstellt. Ein Grund dafür ist die ungünstige Konkurrenz der schwach koordinierenden Alkene mit den stark koordinierenden Aminen. [144]

Eine weitere Herausforderung ist die enantioselektive Hydroaminierung. Die ersten Publikationen mit Metallocen-Komplexen der Lanthanoiden erschienen 1992 von der Arbeitsgruppe *Marks* und wurden anschließend kontinuierlich weiter entwickelt. [145]



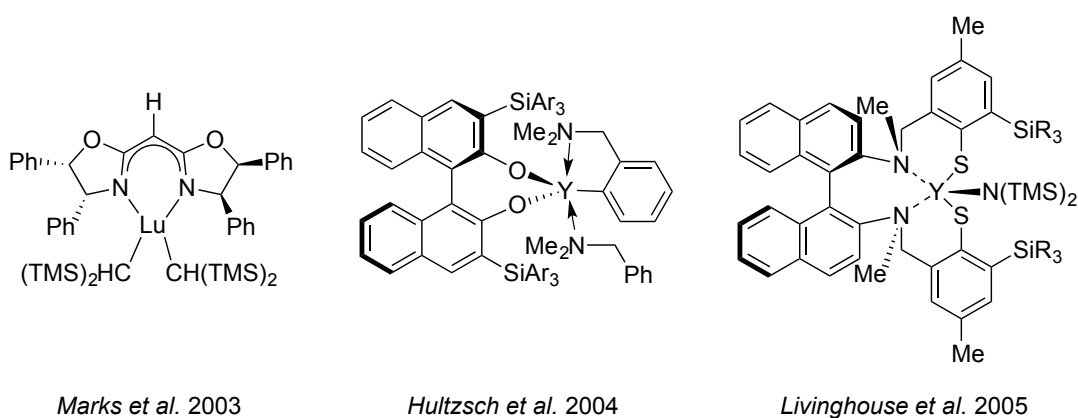
Ein Problem dieser  $C_1$ -symmetrischen Komplexe besteht in der Epimerisierung des Katalysators in Gegenwart von primären Amin-Molekülen (Schema 1.14).



**Schema 1.14.:** Epimerisierung der ersten Generation  $C_1$ -symmetrischer Metallocen-Lanthanoid-Katalysatoren von *Marks et al.*

Dies wirkt sich negativ auf den Enantiomerenüberschuss des Produktes aus und verhindert die gezielte Darstellung eines Enantiomers, da selbst bei Einsatz des enantiomerenreinen Katalysators dieser während der Katalyse isomerisiert. [37,134,146]

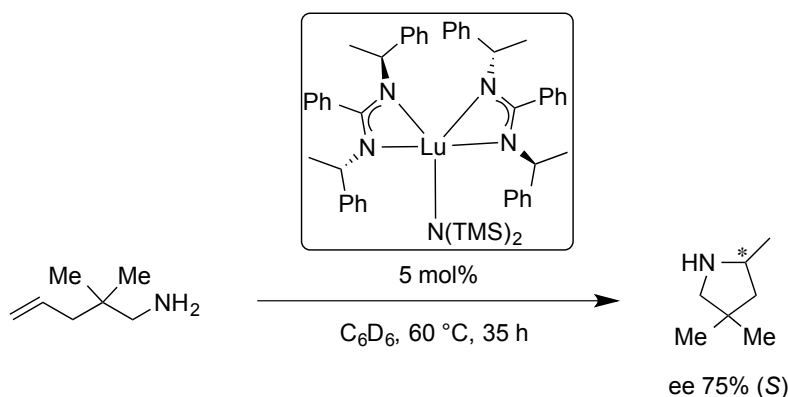
Mittlerweile wurden auch einige enantioselektive Metallocen-freie Katalysatoren mit Seltenerdmetallen hergestellt. In diesen Verbindungen werden u.a. Biphenyl- und Binaphthyl-Derivate, sowie Bisoxazolinato- und Aminothiophenolat-Liganden verwendet (Schema 1.15). [35–39,126,144,147,148]



**Schema 1.15.:** Enantioselektive Metallocen-freie Katalysatoren für die Hydroaminierung.

Mit den Metallen Yttrium und Lutetium wurden in unserer Arbeitsgruppe die ersten enantioselektiven Katalysatoren mit chiralen Amidinat-Liganden dargestellt und in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht (Schema 1.16). [94,95]





**Schema 1.16.:** Enantioselective intramolekulare Hydroaminierung in unserem Arbeitskreis mit  $[\{(\text{S})\text{-PEBA}\}_2\text{Lu}\{\text{N}(\text{TMS})_2\}]$  als Katalysator.

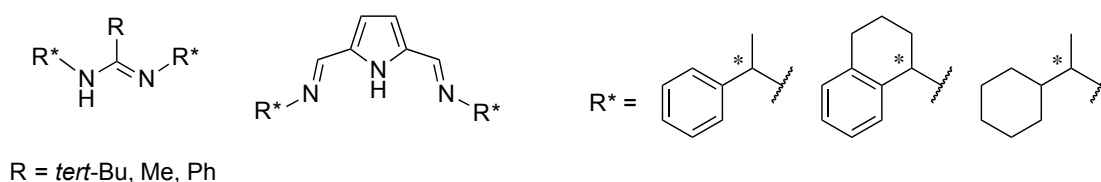
Neben Katalysatoren auf Basis der Lanthanoiden wurden auch enantioselective Katalysatorsysteme mit anderen Metallen entwickelt und die Ergebnisse in mehreren Publikationen zusammengefasst.<sup>[26,147,149–153]</sup> Trotz der Fortschritte in den letzten Jahren besteht in dem Fachgebiet der Hydroaminierung noch einiges an Forschungsbedarf. Dies betrifft vor allem die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme, die eine möglichst große Auswahl an Substraten, unter milden Reaktionsbedingungen enantioselectiv und mit geringen Katalysatorbeladungen zu den gewünschten Produkten, transformieren können.

## 2. Aufgabenstellung

Amidinate stellen als Alternative zu den Cyclopentadienyl-Liganden ein sehr interessantes und vielversprechendes Ligandensystem dar. Da Amidinate strukturell leicht variiert und auch chirale Gruppen eingeführt werden können, sollen neben den bereits bekannten Liganden weitere chirale Derivate dargestellt werden. Dabei sollen die Substituenten an den Seitengruppen und der zentralen NCN-Einheit variiert werden (Schema 2.1). Durch die Synthese von chiralen Mono-, Bis- und Trisamidinat-Lanthanoid-Komplexen soll der sterische Anspruch des Liganden auf das Koordinationsverhalten mit den Lanthanoiden untersucht werden.

Ein Schwerpunkt wird dabei auf die Synthese von Bisamidinat-Lanthanoid-Chloro-Komplexen gelegt, da diese Verbindungen durch Substitution des Chloro-Liganden weiter funktionalisiert werden können. Für den Einsatz als Katalysatoren sollen unterschiedliche Abgangsgruppen wie Borhydrid-, Amid- und Alkyl-Gruppen verwendet und deren Einfluss auf die Reaktivität untersucht werden. Als mögliche Syntheserouten der Metallkomplexe werden dafür Amineliminierung und Salzmetathese in Betracht gezogen. Nach der Synthese eines geeigneten Katalysators soll dieser in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung untersucht werden.

Als weiteres Ligandensystem sollen Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden mit chiralen Seitengruppen dargestellt und in der Organolanthanoid-Chemie etabliert werden. Außerdem sollen chirale Pyrrolyl-Komplexe mit Metallen der Gruppe vier und fünf dargestellt und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht werden.



**Schema 2.1.:** Geplante chirale Ligandensysteme.





## 3. Diskussion der Ergebnisse

### 3.1. Synthese chiraler Liganden

#### 3.1.1. Synthese von (*R,R*)-*N,N'*-Bis-(1-cyclohexylethyl)benzamidin ((*R*)-HCEBA)

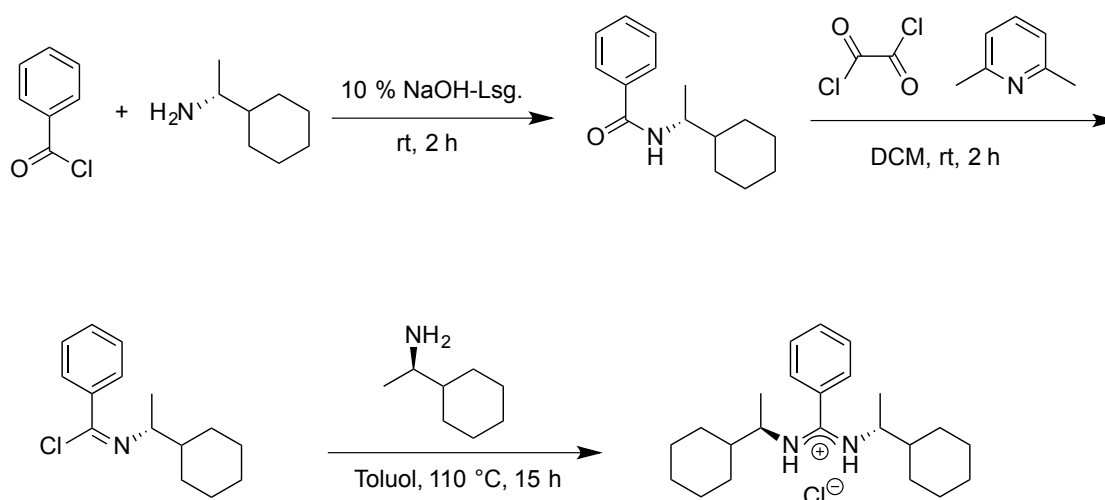
Nach der erfolgreichen Synthese chiraler Amidine in unserem Arbeitskreis und deren Verwendung als Liganden in der Koordinationssphäre der Lanthanoide und Metalle der Gruppe 4<sup>[84,88,94–96,154]</sup> besteht das Forschungsinteresse darin, neue chirale Amidinat-Liganden und deren Metallkomplexe darzustellen. Mit dem Auswahlkriterium einer preiswerten und kommerziellen Verfügbarkeit kommen dafür neben dem bereits verwendeten (*S*)-1-Phenylethylamin die chiralen Amine (*R*)-1-Cyclohexylethylamin und (*S*)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-amin in Frage, um damit die Seitenketten der Amidine zu variieren. Um den Substituenten an der zentralen NCN-Einheit zu verändern, stehen z.B. die Lithiumalkyle Phenyllithium, *tert*-Butyllithium und Methyllithium zur Verfügung. Je nachdem welche Route für die Ligandensynthese gewählt wird (die Carbodiimid- oder Imidoylchlorid-Route), können auch noch andere Substituenten verwendet werden. Eine einstufige Synthese, wie sie für einige achirale Amidine von *Kakimoto et al.* entwickelt wurde (z.B. Bis(mesityl)benzamidin (HMBA) durch Umsetzung von Benzoesäure mit Trimetylanilin), funktioniert bei chiralen Amidinen auf Grund der drastischen Reaktionsbedingungen (160°C und Polyphosphorsäuretrimethylsilylester (PPSE) als Lösungsmittel) und der geringeren Reaktivität von Alkylaminen im Vergleich zu Arylaminen nicht.<sup>[155]</sup>

Der in dieser Arbeit unter anderem verwendete (*S*)-HPETA-Ligand wurde von *Dr. Paul Benndorf* dargestellt<sup>[156]</sup> und die Synthese von (*S*)-HCEBA wurde von *Dr. Jochen Kratsch* über die Carbodiimid-Route realisiert.<sup>[157]</sup> In einer Optimierung dieser Synthese wird hier die Darstellung von (*R*)-HCEBA über die Imidoylchlorid-Route vorgestellt (Schema 3.1). Dabei werden mit dieser Syntheseroute bessere Ausbeu-



ten erzielt und die Aufreinigung gelingt durch Umkristallisation auf der Stufe des Hydrochlorids.

Im ersten Schritt der Ligandensynthese erfolgt die Umsetzung des Benzoesäurechlorids mit dem chiralen enantiomerenreinen (*R*)-1-Cyclohexylethylamin in wässriger 10%iger Natriumhydroxid-Lösung zum (*R*)-*N*-(1-Cyclohexylethyl)benzamid. Dieses wird dann in einem weiteren Schritt mit Oxalylchlorid in Gegenwart der Base 2,6-Lutidin zum Imidoylchlorid umgesetzt, das über eine Vakuumdestillation aufgereinigt wird. Auf der nächsten Stufe erfolgt die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent des chiralen (*R*)-1-Cyclohexylethylamins in refluxierendem Toluol. Das entstehende Amidin-Hydrochlorid ((*R*)-HCEBA·HCl) löst sich bei höheren Temperaturen in der Toluol-Lösung und fällt beim Abkühlen auf Raumtemperatur als voluminöser Feststoff aus. Nach Umkristallisation aus heißem Toluol und waschen mit Pentan wird die Verbindung (*R*)-HCEBA·HCl als farbloser Feststoff mit einer Gesamtausbeute von 63% über drei Stufen erhalten und über standardanalytische Verfahren charakterisiert.



**Schema 3.1.:** Synthese von (*R*)-HCEBA·HCl.

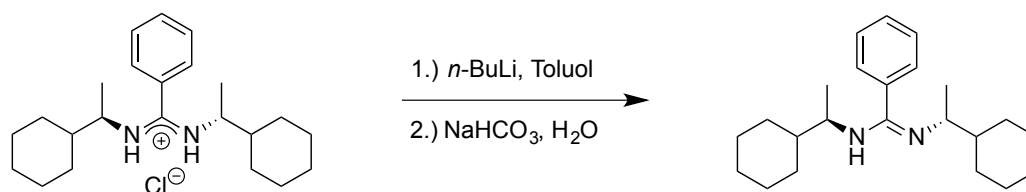
Durch die Koordination der beiden NH-Protonen an das Chloratom kommt es zu einer Symmetrierhöhung im Vergleich zum neutralen Ligand und die Signale der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  werden deutlich vereinfacht. Die gut aufgelösten Signale können den unterschiedlichen Gruppen mittels  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die beiden NH-Protonen bei 10.46 ppm als Dublett ins Tieffeld verschoben, während die Signale der anderen Protonen als Multipletts detektiert werden. Die Protonen der beiden



NCH-Gruppen erscheinen als ein Multiplett bei 2.86–2.77 ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das quartäre Kohlenstoffatom der NCN-Einheit mit 166.1 ppm ins Tieffeld verschoben. Bedingt durch die Symmetrie dieser Verbindung wird für die Kohlenstoffatome der NCH-Gruppen und der  $\text{CH}_3$ -Gruppen jeweils nur ein Signal bei 56.7 ppm bzw. 19.1 ppm detektiert.

Das ESI-Massenspektrum einer Toluol-Lösung zeigt das Vorliegen des Liganden als Chloro-verbrücktes Dimer  $[\text{H}_2\text{CEBA}\cdot\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{CEBA}]^+$  in Lösung und die Isotopenverteilung der gemessenen Probe stimmt mit dem simulierten Spektrum gut überein. Das HR-ESI-Massenspektrum, IR-Spektrum und die Elementaranalyse bestätigen ebenfalls die erfolgreiche Synthese von (*R*)-HCEBA·HCl.

Um das Äquivalent Hydrochlorid zu entfernen und das neutrale Amidin (*R*)-HCEBA zu erhalten wurden verschiedene Synthesewege mit unterschiedlichen Basen und Lösungsmitteln untersucht. Analog zur Synthese des Amidins (*S*)-HPEBA von *Dr. Paul Benndorf*<sup>[156]</sup> wurde das Hydrochlorid in Dichlormethan gelöst und in einer Phasentransferreaktion mit wässriger Natriumhydrogencarbonat- bzw. Natriumhydroxid-Lösung versetzt und über Nacht kräftig gerührt. Nach Trennung der Phasen konnte jedoch keine analysenreine Verbindung isoliert werden, was an der zu geringen Stärke der eingesetzten Basen oder der Phasentransferreaktion liegen könnte. Erfolgreicher war die Deprotonierung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in Toluol und anschließender wässriger Aufarbeitung (Schema 3.2). Das (*R*)-HCEBA·HCl wird dazu in Toluol suspendiert und geht dann bei Zugabe der Lithium-Base in Lösung. Das neutrale Amidin (*R*)-HCEBA konnte aus der organischen Phase mit einer Gesamtausbeute von 61% über alle vier Stufen als farbloses Öl erhalten und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.



Schema 3.2.: Synthese von (*R*)-HCEBA.

Wie für Amidine üblich sind deren NMR-Spektren aufgrund von (*E*)-(*Z*)-Isomerie und Tautomerie relativ komplex.<sup>[65,158]</sup> Durch die Verwendung von deuteriertem



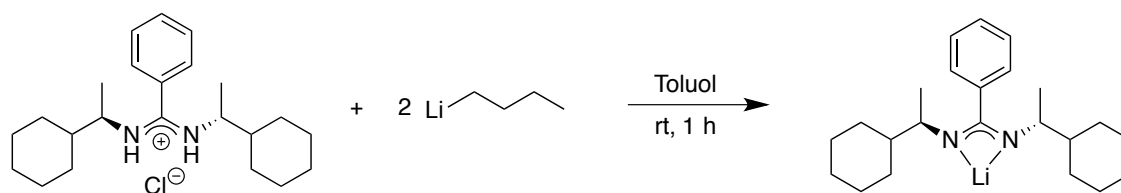
Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, was den Protonenaustausch deutlich verlangsamt,<sup>[159]</sup> erhält man ein gut aufgelöstes Spektrum, das die zu erwartenden Signale zeigt. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung erhält man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die beiden unterschiedlichen Methingruppen bei 3.85 und bei 2.67 ppm. Die Signale der beiden unterschiedlichen Methylgruppen werden durch die Signale der Cyclohexylringe überlagert. Im gut aufgelösten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden alle zu erwartenden Signale detektiert. Für die beiden Methingruppen und die beiden Methylgruppen werden insgesamt vier Signale beobachtet (57.9, 48.9, 21.2 und 16.7 ppm). Das quartäre Kohlenstoffatom der NCN-Einheit wird bei 155.9 ppm detektiert und liegt damit deutlich weniger ins Tieffeld verschoben als bei (R)-HCEBA·HCl. Insgesamt liefert die Synthese von (R)-HCEBA über die Imidoylchlorid-Route, im Vergleich zur Synthese über die Carbodiimid-Route, ein sauberes Produkt in besseren Ausbeuten.<sup>[157]</sup>

Wie schon bei (S)-HPETA von Dr. Paul Benndorf erfolgt hierbei die Aufreinigung und auch die Folgechemie über die Umkristallisation des Feststoffes (R)-HCEBA·HCl bzw. dem Lithiumsalz (R)-LiCEBA, da dies mit dem öligen neutralen Amidin (R)-HCEBA präparativ nur umständlich zu bewerkstelligen ist.

### 3.1.2. Synthese von Lithium-*N,N'*-Bis-((R)-1-cyclohexylethyl)-benzamidinat ((R)-LiCEBA)

Um den Liganden in einer Salzmetathesereaktion einsetzen zu können, wurde das Lithiumsalz (R)-LiCEBA hergestellt. Da (R)-HCEBA bei der Synthese als Öl anfällt, wurde das Hydrochlorid (R)-HCEBA·HCl in Toluol suspendiert und mit zwei Äquivalenten *n*-Buthyllithium doppelt deprotoniert (Schema 3.3). Eine quantitative Abtrennung des Nebenproduktes LiCl war nicht möglich, was die Folgechemie mit dem Liganden jedoch nicht negativ beeinflusst hat. Das gewünschte Produkt konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 74% erhalten und mittels NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

Durch die Koordination der beiden Stickstoffatome an das Lithiumatom kommt es zu einer Symmetrieerhöhung, wodurch die NMR-Spektren im Vergleich zum Neutral-liganden vereinfacht werden, was schon beim Hydrochlorid (R)-HCEBA·HCl beobachtet wurde. Für die Protonen der beiden Methingrupen wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum



Schema 3.3.: Synthese von (R)-LiCEBA.

ein gut aufgelöstes Multiplett bei 2.91 ppm ( $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$  Hz) detektiert und für die Protonen der beiden Methylgruppen wird ein Dublett bei 1.06 ppm ( $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$  Hz) beobachtet. Auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird jeweils nur ein Signal für die Methingruppen (56.8 ppm) und die Methylgruppen (22.4 ppm) detektiert. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der NCN-Einheit liegt bei 176.8 ppm noch weiter im Tieffeld als beim Hydrochlorid (166.1 ppm) und beim neutralen Amidin (155.9 ppm).

### 3.1.3. Synthese von Lithium-*N,N'*-Bis-((*S*)-1-phenylethyl)-acetamidinat ((*S*)-LiPEAA)

Bei Amidinaten als Liganden in der Koordinationschemie wird durch den sterischen Anspruch des Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom der NCN-Einheit der Bisswinkel des Liganden an das Zentralmetall beeinflusst.<sup>[54]</sup> Mit der erfolgreichen Synthese von (*S*)-HPEBA (Phenyl-Substituent) und (*S*)-HPETA (*tert*-Butyl-Substituent)<sup>[156]</sup> konnten schon Liganden mit unterschiedlichen Bisswinkeln hergestellt werden. Bei der Synthese von (*S*)-LiPEAA über die Carbodiimid-Route wird hier ein Methyl-Substituent eingeführt, der in dieser Reihe den kleinsten sterischen Anspruch aufweist. Da alle drei Liganden mit dem (*S*)-1-Phenylethylamin die gleiche chirale Seitengruppe tragen, kann der sterische Einfluss des Substituenten der zentralen NCN-Einheit gut untersucht werden. In der Literatur ist von der Arbeitsgruppe *L. R. Sita* ein Titan-Komplex [ $\{(R)\text{-PEAA}\}\text{CpTiMe}_2$ ] bekannt, der über die Insertion des Carbodiimids (*R*)-PEC in eine Titan-Kohlenstoffbindung in [ $\text{CpTiMe}_3$ ] erhalten wurde. Der Ligand wurde dabei allerdings nicht isoliert und es sind damit noch keine Lanthanoid-Komplexe bekannt.<sup>[85]</sup>

Die Synthese des Carbodiimids ((*S*)-1-Phenylethyl)carbodiimid ((*S*)-PEC) wurde bereits von *Dr. Paul Benndorf* optimiert und die Analytik stimmt mit den Werten aus der Literatur überein.<sup>[156,160,161]</sup> Es ist bekannt, dass Carbodiimid Kohlenstoffatome





durch geeignete Nukleophile angegriffen werden können.<sup>[54,74,78,162]</sup> Die Umsetzung von (*S*)-PEC mit Methyllithium in trockenem Diethylether liefert (*S*)-LiPEAA mit einer Ausbeute von 85% als orangefarbenen Feststoff (Schema 3.4).



Schema 3.4.: Synthese von (*S*)-LiPEAA.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in D<sub>8</sub>-THF ist sehr gut aufgelöst und zeigt für alle Gruppen die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster. Wie schon bei (*S*)-LiPEBA und (*S*)-LiPETA wird für die Protonen der Methingruppen ein Quartett bei 4.41 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz) und für die Methylgruppen ein Dublett bei 1.21 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz) detektiert. Die Protonen der Methylgruppe an der zentralen NCN-Einheit ergeben ein Singulett bei 1.58 ppm. Die Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigen für die Methingruppe (57.5 ppm) und die Methylgruppe (29.1 ppm) der chiralen Seitenreste ebenfalls die zu erwartenden chemischen Verschiebungen. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der NCN-Einheit liegt mit 170.5 ppm deutlich weiter im Tieffeld als beim unsubstituierten Carbodiimid mit 143.7 ppm (gemessen in CDCl<sub>3</sub>).

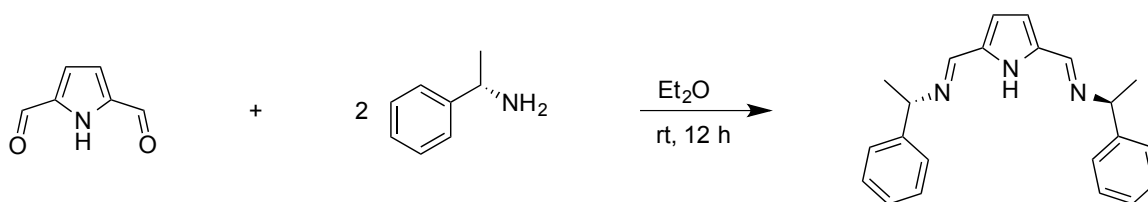
### 3.1.4. Synthese von (*S,S*)-*N,N'*-(Pyrrol)bis(methanylyliden)bis-(1-phenylethylamin) ((*S*)-HBPEP)

Für die Synthese weiterer chiraler Liganden wurde auf ein Ligandensystem mit dem Pyrrol-Grundgerüst zurückgegriffen. Durch Kondensation von 2,5-Diformylpyrrol mit einer Vielzahl von Aminen können in einer Stufe substituierte Bis(imino)pyrrolyle dargestellt werden. Die literaturbekannte Synthese von 2,5-Diformylpyrrol erfolgt in drei Stufen, ausgehend von Pyrrol-2-carboxaldehyd.<sup>[97]</sup>

In einem ersten Versuch wurde das hergestellte 2,5-Diformylpyrrol, analog zur Synthesevorschrift von (DIP<sub>2</sub>pyr)H, mit dem chiralen (*S*)-1-Phenylethylamin in Ethanol unter katalytischer Säurezugabe umgesetzt. Die Aufreinigung des fast schwarzen Reaktionsgemisches war jedoch schwierig und im NMR-Spektrum und Massenspektrum war als Nebenprodukt ein Pyrrolylderivat mit einer Ethoxy-Seitengruppe anstatt der gewünschten Phenylethylamin-Seitengruppe zu sehen, das sich nicht abtrennen



lässt. Dies könnte daran liegen, dass die in der Literatur verwendeten Arylamine deutlich nukleophiler und weniger basisch sind als das hier verwendete aliphatische Amin und somit das Lösungsmittel teilweise mit dem Aldehyd reagiert hat.<sup>[163]</sup> Durch die Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel und Sublimieren des davor hergestellten 2,5-Diformylpyrrol gelang die Synthese und Aufreinigung von (S)-HBPEP (Schema 3.5). Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird durch die Zugabe von Natriumsulfat abgefangen. Die Verbindung wurde als farbloses Pulver isoliert und standardanalytisch charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster. Im Massenspektrum wird der Molekülpeak ( $m/z = 329 [\text{M}]^+$ ) detektiert und auch das IR-Spektrum und die Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche Synthese.



Schema 3.5.: Synthese von (S)-HBPEP.

Aus einer gesättigten Diethylether-Lösung können geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 3.6).

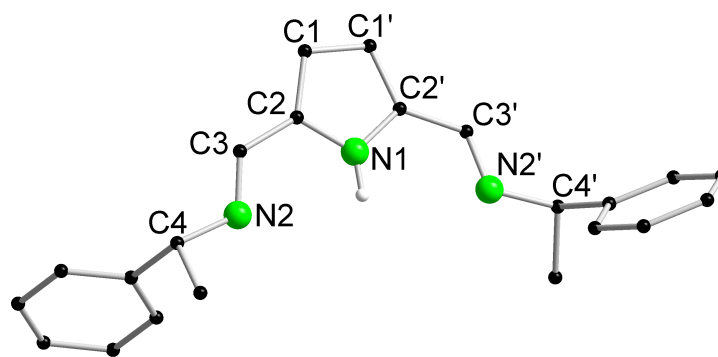


Abbildung 3.6.: Struktur von (S)-HBPEP im Festkörper. Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: N1-C2 1.366(3), N2-C3 1.263(3), N2-C4 1.473(3), C1-C1' 1.418(5), C1-C2 1.373(3), C2-C3 1.451(3); N1-C2-C3 121.6(2), N2-C3-C2 122.2(2).

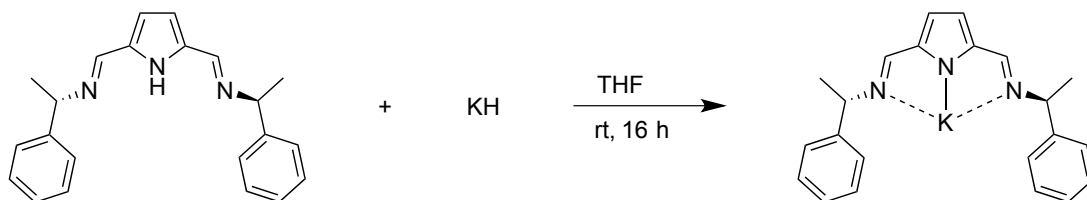
(S)-HBPEP kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur



ein halbes Molekül und die andere Hälfte wird per Symmetrieoperation durch eine  $C_2$ -Drehachse durch das Pyrrol-Stickstoffatom und die C1-C1'-Bindung erzeugt. Die Stickstoffatome liegen dabei alle innerhalb einer Ebene. Die Bindungslänge der Imino-Gruppe (N2-C3 1.263(3) Å) ist dabei kürzer als die Stickstoff-Kohlenstoff Bindung (N1-C2 1.366(3) Å) des aromatischen Pyrrol-Gerüsts und zeigt deutlich den Charakter einer Doppelbindung.

### 3.1.5. Synthese von Kalium-(((*S*)-1-phenylethyl)imino)methyl)-pyrrol ((*S*)-KBPEP)

Um den Liganden in einer Salzmetathesereaktion zu verwenden, wurde das Kaliumsalz (*S*)-KBPEP dargestellt, da dies einige Vorteile gegenüber dem Lithiumsalz hat. Kaliumorganyle sind in der Regel reaktiver als Lithiumorganyle und letztere neigen in der Chemie der Lanthanoide dazu, durch die Einlagerung von Lithiumhalogeniden "at"-Komplexe zu bilden.<sup>[16,53]</sup> (*S*)-KBPEP wird durch die Umsetzung des neutralen Liganden mit Kaliumhydrid als hell braunes Pulver erhalten (Schema 3.7).



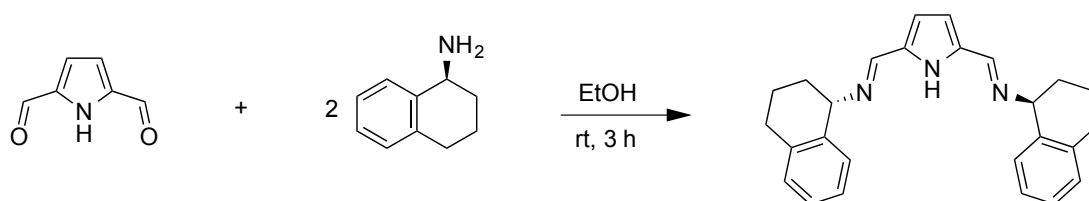
Schema 3.7.: Synthese von (*S*)-KBPEP.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster und sieht dem Spektrum des neutralen Liganden (*S*)-HBPEP bis auf das Amin-Proton sehr ähnlich. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale für die Imino-Kohlenstoffatome (158.3 ppm) und die 2,5-Pyrrol-Kohlenstoffatome (143.9 ppm) deutlich weiter im Tieffeld als beim neutralen Liganden (150.6 ppm  $\text{NC}_{\text{Imino}}$  und 132.8 ppm 2,5- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ). Die restlichen Signale sind mit dem Spektrum des neutralen Liganden vergleichbar. Dieses Verhalten wurde auch bei literaturbekannten Pyrrolyl-Liganden und deren Alkalimetallsalzen beobachtet.<sup>[63,104]</sup> Durch die Aufnahme eines NMR-Spektrums in  $\text{C}_6\text{D}_6$  kann gezeigt werden, dass kein THF an das Kaliumatom koordiniert, obwohl die Reaktion in THF durchgeführt wurde.



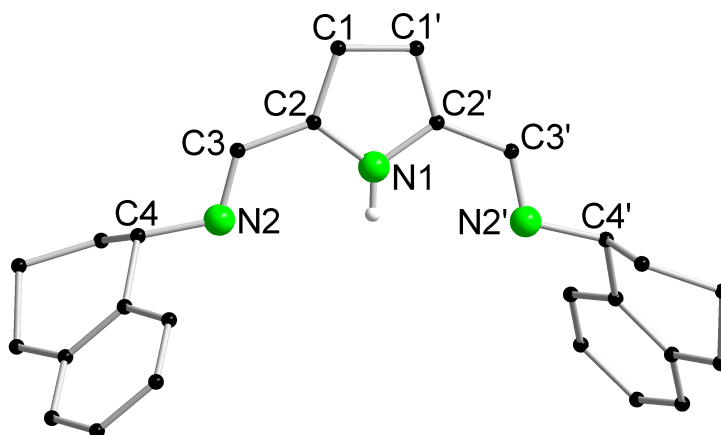
### 3.1.6. Synthese von (*S,S*)-*N,N'*-(Pyrrol)bis(methanylyliden)bis-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-amin) ((*S*)-HTHNP)

Als weiterer chiraler Ligand mit dem Pyrrol-Grundgerüst wurde (*S*)-HTHNP dargestellt. Dabei erfüllt die Seitengruppe mit dem (*S*)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-amin aufgrund ihres starren Grundgerüsts einen kleineren sterischen Anspruch, im Vergleich zur (*S*)-1-Phenylethylamin Seitengruppe bei (*S*)-HBPEP. Interessanterweise kann hier bei der Synthese auf das ursprüngliche Syntheseprotokoll in ethanolischer Lösung zurückgegriffen werden, ohne dass wie bei der Synthese von (*S*)-HBPEP Nebenreaktionen beobachtet werden. So wird 2,5-Diformylpyrrol mit (*S*)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-amin in Ethanol umgesetzt (Schema 3.8). Aus der klaren Reaktionslösung fällt innerhalb von einer Stunde ein farbloser Feststoff aus, der aus Ethanol umkristallisiert werden kann. Die Verbindung wurde mit einer kristallinen Ausbeute von 82% erhalten und standardanalytisch charakterisiert.



**Schema 3.8.:** Synthese von (*S*)-HTHNP.

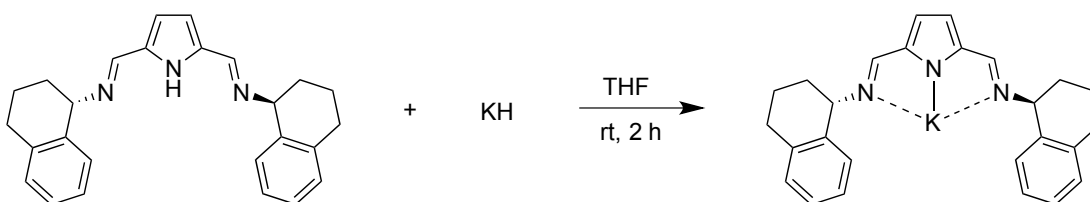
Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster. Im Vergleich zum neutralen (*S*)-HBPEP unterscheiden sich die Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das gemeinsame Pyrrol Fragment fast nicht. Aus einer gesättigten Ethanol-Lösung können geeignete Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. (*S*)-HTHNP kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C_2$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.9). Auch hier befindet sich nur ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit und die andere Hälfte wird per Symmetrieoperation durch eine  $C_2$ -Drehachse durch das Pyrrol-Stickstoffatom und die C1-C1'-Bindung erzeugt. Die Stickstoffatome liegen alle in einer Ebene und die Bindungslänge der Imino-Gruppe (N2-C3 1.272(3) Å) ist wieder kürzer als die N1-C2 1.369(2) Å Bindung des aromatischen Pyrrol-Gerüsts.



**Abbildung 3.9.:** Struktur von (*S*)-HTHNP im Festkörper. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: N1-C2 1.369(2), N2-C3 1.272(3), N2-C4 1.472(2), C1-C1' 1.412(4), C1-C2 1.380(3), C2-C3 1.448(3); N1-C2-C3 124.3(2), N2-C3-C2 123.4(2).

### 3.1.7. Synthese von Kalium-(((*S*)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen)-imino)methyl)pyrrol (*S*)-KTHNP)

Analog zu (*S*)-KBPEP wurde auch das Kaliumsalz (*S*)-KTHNP zur weiteren Verwendung in Salzmetathesereaktionen dargestellt. Die Umsetzung von (*S*)-HTHNP erfolgte mit Kaliumhydrid in THF bei Raumtemperatur (Schema 3.10). Die beiden Edukte wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und mit trockenem THF versetzt. Während der Zugabe des Lösungsmittels wurde der Reaktionskolben im Kältebad gekühlt, da der Ligand unter starker Wasserstoffentwicklung direkt bei der Zugabe des Lösungsmittels deprotoniert wurde. Die Verbindung wurde als hell gelbes Pulver erhalten und standardanalytisch charakterisiert.



**Schema 3.10.:** Synthese von (*S*)-KTHNP.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von (*S*)-HTHNP und (*S*)-KTHNP wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und sind somit direkt vergleichbar. Beim Kaliumsalz sind die Protonen



an der Imino-Gruppe (8.16–8.14 ppm) und am Pyrrol-Gerüst (6.87–6.79 ppm) zu Multipletts aufgespalten und weiter im Tieffeld als bei (*S*)-HTHNP (7.79 ppm und 6.38 ppm). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind beim Kaliumsalz die Signale für die Imino-Kohlenstoffatome (159.2 ppm), die *ipso*-Phenylkohlenstoffatome (143.4 ppm und 139.5 ppm) und die 2,5-Pyrrol-Kohlenstoffatome (137.1 ppm) alle insgesamt deutlich weiter im Tieffeld als beim neutralen Liganden (150.1 ( $\text{NC}_{\text{imino}}$ ), 137.9 (*i*-Ph), 137.2 (*i*-Ph), 133.3 ppm (2,5- $\text{C}_{\text{pyrrol}}$ )). Die restlichen Signale sind dem NMR-Spektrum des neutralen Liganden sehr ähnlich.

## 3.2. Synthese chiraler Amidinat-Lanthanoid-Komplexe

Wie schon von *Dr. Paul Benndorf* gezeigt wurde, können chirale Amidinat-Liganden Metalle der Seltenen Erden als Mono-, Bis- und Trisamidinat-Komplexe koordinieren. In dieser Arbeit wird das Spektrum an verfügbaren chiralen Liganden mit unterschiedlichem sterischen und elektronischen Anspruch sowie deren Verbindungen mit den Seltenen Erden deutlich erweitert und neue funktionalisierte Bis-Amidinat-Komplexe dargestellt. Der (*S*)-LiPETA Ligand wurde in unserer Arbeitsgruppe entwickelt und es ist bis jetzt eine Bisamidinat-Samarium und -Lutetium Verbindung bekannt, die der Autor dieser Arbeit während seines Vertiefungspraktikums unter Anleitung von *Dr. Paul Benndorf* dargestellt hat.<sup>[156]</sup> Im folgenden wird die Synthese und Charakterisierung von Mono-, Bis- und Trisamidinat-Lanthanoid-Komplexen vorgestellt.

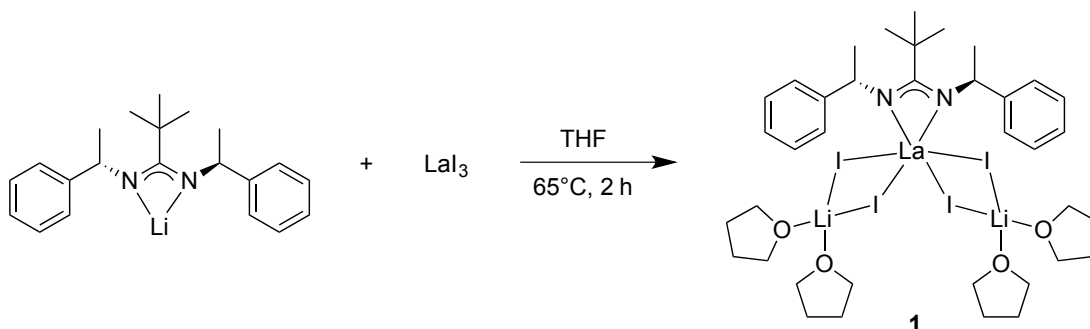
### 3.2.1. Synthese eines Monoamidinat-Lanthan-Komplexes

Für (*S*)-KPEBA mit einer Phenyl-Gruppe an der zentralen NCN-Einheit sind Monoamidinat-Lanthanoid-Komplexe mit den kleinen bis mittelgroßen Lanthanoid-Ionen (Lu 1.00 Å, Yb 1.01 Å, Sm 1.10 Å)<sup>[5]</sup> bekannt. Es sollte untersucht werden, ob auch für das größte Lanthanoid Lanthan (1.17 Å) solche Komplexe isoliert werden können.

In einer Salzmetathesereaktion wurde  $\text{LaI}_3$  mit einem Äquivalent (*S*)-LiPETA in THF umgesetzt (Schema 3.11). Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Trotzdem lässt sich das Metathesesalz Lithiumiodid nicht abtrennen und wird benötigt, um die



Koordinationsphäre des großen Lanthankations abzusättigen. Interessant ist auch, dass der Komplex nur auskristallisiert, wenn der Reaktionsansatz einmal in Pentan suspendiert wurde.



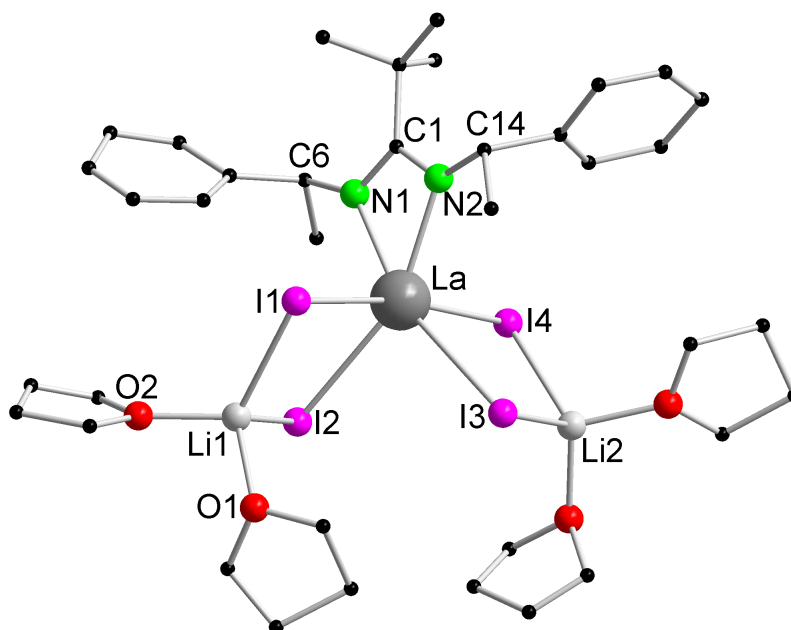
**Schema 3.11.:** Synthese des Monoamidinat-Komplexes  $[\{(S)\text{-PETA}\}\text{LaI}_4\text{Li}_2(\text{thf})_4]$  (**1**).

Einkristalle von **1** können aus einer heiß gesättigten Toluol-Lösung erhalten werden. **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit einem Molekül in der Elementarzelle (Abbildung 3.12). Das Lanthanatom ist von einem PETA-Liganden und vier Iodatomen sechsfach koordiniert. Als Ladungsausgleich befinden sich zwei Lithiumatome in der Molekülstruktur, die tetraedrisch von je zwei Iodatomen und zwei THF-Molekülen koordiniert sind. Die Struktur lässt sich formal auch als  $[\{(S)\text{-PETA}\}\text{LaI}_2 \cdot (\text{LiI}(\text{thf})_2)_2]$  Addukt beschreiben, bei dem die Koordinationsphäre des Zentralmetalls durch die Einlagerung von zwei Formeleinheiten Lithiumiodid abgesättigt wird. Dieses Strukturmotiv wird als "at"-Komplex bezeichnet und ist typisch für die Chemie der Lanthanoide, vor allem bei der Verwendung der Liganden als Lithiumsalz in einer Salzmetathese. Es sind z.B. zahlreiche Metallocene und ansa-Metallocene mit der allgemeinen Formel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{ether})_2]$  und  $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{ether})_2]$  bekannt.<sup>[15,16,164]</sup> Diese Verbindungen enthalten zwei verbrückende Chloro-Liganden und ein Lithiumatom, das von zwei Molekülen Lösungsmittel koordiniert wird.

Der PETA-Ligand koordiniert symmetrisch an das Zentralatom, da die beiden Metall-Stickstoff Bindungen nahezu gleich lang sind (La-N1 2.44(2) Å und La-N2 2.47(2) Å). Der Bindungswinkel N1-C1-N2 liegt bei 112(2)° und ist dabei fast identisch mit den PEBA-Monoamidinat-Komplexen von Lu (113.8(4)°), Yb (112.7(5)°) und Sm (114.4(2)°).<sup>[95]</sup> Die Bindungslängen N1-C1 (1.36(4) Å) und N2-C1 (1.33(3) Å) sind



fast gleich lang und sprechen für eine gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung über die NCN-Einheit am monoanionischen PETA-Liganden.



**Abbildung 3.12.:** Struktur von **1** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: La-N1 2.44(2), La-N2 2.47(2), La-I1 3.244(3), La-I2 3.205(3), La-I3 3.236(2), La-I4 3.232(3), N1-C1 1.36(4), N2-C1 1.33(3), N1-C6 1.51(3), N2-C14 1.45(3), I1-Li1 2.73(7), I2-Li1 2.73(6), O1-Li1 1.98(7), O2-Li1 1.86(5); N1-La-N2 53.9(7), N1-C1-N2 112(2), C6-N1-La 134(2), C14-N2-La 131(2), I1-La-I2 83.69(7), I3-La-I4 82.88(6), I1-Li1-I2 104(2), I3-Li2-I4 102(2).

Die Koordination am Zentralmetall ist verzerrt oktaedrisch. Dies wird deutlich, wenn man drei Ebenen durch das Molekül legt, die nahezu senkrecht aufeinander stehen: erste Ebene mit dem PETA-Ligand durch N1-La-N2, zweite Ebene durch I1-La-I2 und dritte Ebene durch I3-La-I4. Der dihedrale Winkel der Ebenen liegt zwischen 82-88°. Zusätzlich liegen die Atome I3 und I2 annähernd koplanar zur NCN-Ebene des Liganden und der dihedrale Winkel beträgt 11°.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und zeigen neben den zu erwartenden Signalen und Aufspaltungsmustern auch die Koordination von THF an die Lithiumatome, da die Signale im Vergleich mit Literaturdaten zu freiem THF in  $\text{C}_6\text{D}_6$  leicht ins Tieffeld verschoben sind.<sup>[165]</sup> Im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (*S*)-LiPETA in  $\text{D}_8$ -THF sind die Signale des Liganden genauso gut aufgelöst und aufgespalten, jedoch insgesamt weiter ins Tieffeld verscho-





ben. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der zentralen NCN-Einheit ist im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für **1** deutlich stärker ins Tieffeld verschoben (181.4 ppm) als für (*S*)-LiPETA (167.2 ppm).<sup>[156]</sup> Dies wurde auch schon bei anderen literaturbekannten Lithium-Amidinen beobachtet.<sup>[74,75,162,166]</sup> Dafür ist das Signal der *ipso*-Kohlenstoffatome in **1** (148.4 ppm) im Vergleich zu (*S*)-LiPETA (154.1 ppm) ins Hochfeld verschoben. Im EI-Massenspektrum konnte kein Molekülpeak detektiert werden, da die Verbindung sofort fragmentiert und nur Zersetzungsprodukte des Liganden zu sehen sind. Die Daten der Elementaranalyse stimmen mit den theoretisch berechneten Werten überein und das IR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale.

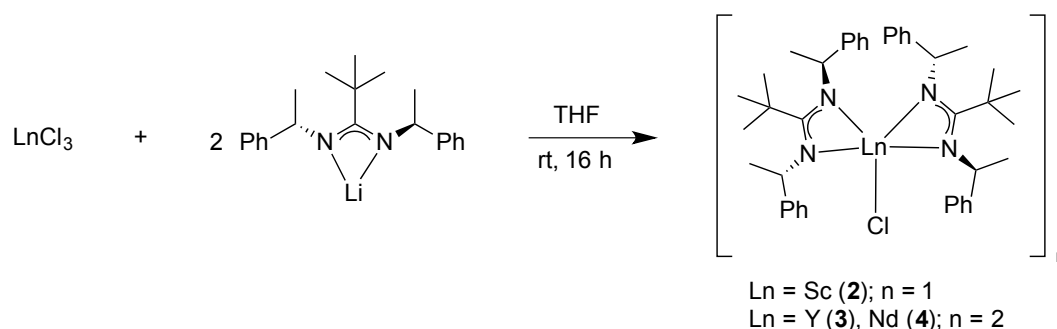
### 3.2.2. Synthese von Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexen

Zur Anwendung von funktionalisierten Amidinat-Lanthanoid-Verbindungen als homogene Katalysatoren stellen die Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe als deren Vorstufe die interessanteste Verbindungsgruppe dar. Hier wird durch die Koordination von zwei chiralen Liganden das Zentralmetall in Lösung hinreichend gut stabilisiert und gleichzeitig bleibt noch eine Koordinationsstelle frei, an der eine Abgangsgruppe eingeführt werden kann. Durch die Verwendung von Liganden mit unterschiedlichem sterischem Anspruch und Zentralmetallen mit verschiedenen Ionenradien können in diesem Kapitel diese einzelnen Effekte gut untersucht und miteinander verglichen werden.

#### 3.2.2.1. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{LnCl}]_n$ -Komplexe

Durch Salzmetathese von  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}$ ) mit zwei Äquivalenten (*S*)-LiPETA konnten die Verbindungen  $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{LnCl}]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**2**),  $n = 1$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**3**),  $\text{Nd}$  (**4**),  $n = 2$ ) erhalten werden (Schema 3.13). Als Lösungsmittel wurde in allen Ansätzen THF verwendet. Um das Metathesesalz Lithiumchlorid besser abtrennen zu können und um die Bildung von "at"-Komplexen zu vermeiden, wurden die gewünschten Produkte mit Toluol extrahiert und konnten anschließend aus einer heiß gesättigten Toluol-Lösung umkristallisiert werden.

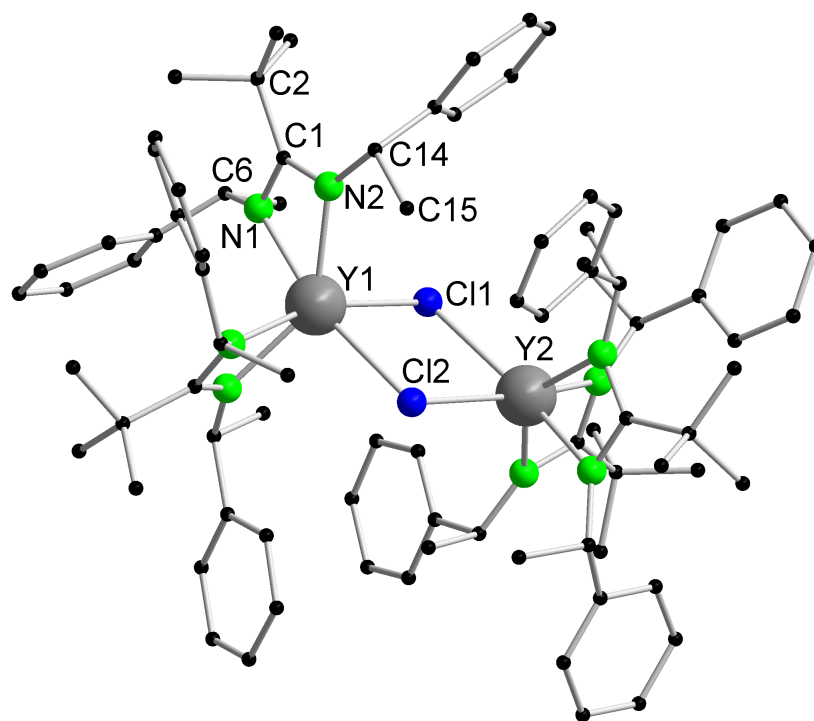
Die Verbindungen wurden mit standardanalytischen Methoden und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Verbindungen **3** und **4** liegen im Festkörper als Chloro-verbrückte Dimere vor, im Gegensatz zu **2**, das als Monomer



**Schema 3.13.:** Synthese der Bisamidinat-Komplexe **2**, **3**, **4**.

vorliegt. **3** und **4** sind isostrukturell und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P1$  mit einem Molekül Komplex und zwei Molekülen Toluol in der Elementarzelle (Abbildung 3.14). Die Lanthanoidatome sind sechsfach von den vier Stickstoffatomen der Amidinat-Liganden und den beiden verbrückenden Chloratomen koordiniert. Dieses Strukturmotiv der Dimerisierung wird häufig für Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe mit Halogen-Liganden beobachtet.<sup>[12,54,78,83]</sup> Die Amidinat-Liganden an einem Metallatom sind um  $75^\circ$  zueinander verdreht. Die chiralen Phenylethylamin-Seitengruppen drehen sich so hin, dass das Proton am asymmetrischen Kohlenstoffatom in Richtung der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppe steht und die Methyl-Gruppe und der Phenylring das Metallatom nach außen hin abschirmen. Außerdem stehen die Amidinat-Liganden fast senkrecht zum viergliedrigen Metallazyklus aus den Chloratomen und den Metallatomen, wodurch eine oktaedrische Koordination für die Metallatome erreicht wird. Die Amidinat-Liganden binden symmetrisch an das Metallatom und die Bindungslängen C1-N1 (1.346(4) Å) und C1-N2 (1.342(4) Å) (**4**) sind identisch und belegen damit die gleichmäßige Delokalisierung der negativen Ladung über die NCN-Einheit am Liganden. Auch innerhalb des viergliedrigen Metallazyklus sind die Metall-Chlor-Bindungen fast identisch. Der Bindungswinkel N1-C1-N2  $110.8(3)^\circ$  in **3** und  $110.6(3)^\circ$  in **4** ist etwas kleiner als bei den isostrukturellen Verbindungen mit dem PEBA-Liganden (ca  $115^\circ$ ), was an dem größeren sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe im Vergleich zur Phenyl-Gruppe liegt.<sup>[95]</sup>

Verbindung **2** mit dem kleineren Scandiumatom (0.885 Å für KZ = 6)<sup>[5]</sup> kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.15). Das Scandiumatom ist fünffach von vier Stickstoffatomen und einem Chloratom koordiniert. Die Ebenen durch die beiden Amidinat-Liganden

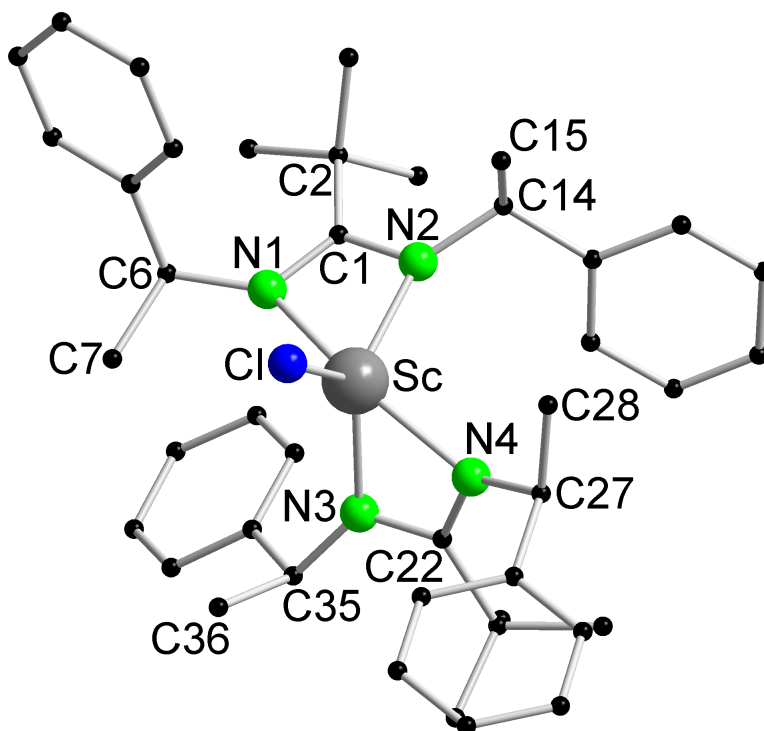


**Abbildung 3.14.:** Struktur von **3** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] für **3** und die isostrukturelle Verbindung **4**: Für **3**: Y1-Cl1 2.7356(13), Y1-Cl2 2.7529(11), Y2-Cl1 2.7531(11), Y2-Cl2 2.7390(13), Y1-N1 2.348(3), Y1-N2 2.328(3), Y1-N3 2.331(3), Y1-N4 2.345(3), Y2-N5 2.345(3), Y2-N6 2.330(3), Y2-N7 2.338(3), Y2-N8 2.342(3), N1-C1 1.349(4), N2-C1 1.339(4), C1-C2 1.565(5), N1-C6 1.462(4), N2-C14 1.457(4); Cl1-Y1-Cl2 75.17(3), Cl1-Y2-Cl2 75.11(3), N1-C1-N2 110.8(3), N1-Y1-N2 56.50(10), N3-C22-N4 110.5(3), N3-Y1-N4 56.43(10), C6-N1-Y1 138.2(2), C14-N2-Y1 134.0(2), N1-C6-C7 108.8(3), N2-C14-C15 107.4(3); Für **4**: Nd1-Cl1 2.8536(14), Nd1-Cl2 2.8372(14), Nd2-Cl1 2.8330(15), Nd2-Cl2 2.8440(13), Nd1-N1 2.445(3), Nd1-N2 2.412(3), Nd1-N3 2.453(3), Nd1-N4 2.406(3), Nd2-N5 2.407(3), Nd2-N6 2.453(3), Nd2-N7 2.454(3), Nd2-N8 2.405(3), N1-C1 1.346(4), N2-C1 1.342(4), C1-C2 1.559(5), N1-C6 1.460(4), N2-C14 1.456(4); Cl1-Nd1-Cl2 75.29(4), Cl1-Nd2-Cl2 75.51(4), N1-C1-N2 110.6(3), N1-Nd1-N2 54.10(9), N3-C22-N4 111.3(3), N3-Nd1-N4 54.07(10), C6-N1-Nd1 136.9(2), C14-N2-Nd1 131.5(2), N1-C6-C7 109.4(3), N2-C14-C15 106.2(3).

stehen in einem Winkel von  $63^\circ$  zueinander und der Chloro-Ligand liegt auf der Winkelhalbierenden. Aus sterischen Gründen an dem kleinen Scandiumatom und um das Zentralmetall effektiv abschirmen zu können, werden die Phenylethyl-Seitengruppen stark abgewinkelt. Der Ligand koordiniert dabei unsymmetrisch an das Metallatom, da die Sc-N2 2.131(5) Å und Sc-N4 2.144(6) Å Bindungslängen kürzer sind als die Sc-N1 2.171(6) Å und Sc-N3 2.175(5) Å Bindungslängen. Der Bindungswinkel N1-C1-N2 liegt mit  $109.8(6)^\circ$  im Bereich der zuvor diskutierten Bindungswinkel. Durch den kleinen Bindungsabstand Sc-Cl 2.373(2) Å kommen sich die Liganden so nahe, dass eine Dimerisierung des Komplexes nicht mehr möglich ist. Für die Koordination des kleinen Scandiumatoms ist dies aber offensichtlich nicht notwendig.



Bei den Dimeren **3** und **4** ist der mittlere Bindungsabstand Y-Cl 2.75 Å (**3**) bzw. Nd-Cl 2.84 Å (**4**) deutlich größer.



**Abbildung 3.15.:** Struktur von **2** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Sc-Cl 2.373(2), Sc-N1 2.171(6), Sc-N2 2.131(5), Sc-N3 2.175(5), Sc-N4 2.144(6), N1-C1 1.330(8), N2-C1 1.352(8), C1-C2 1.548(9), N1-C6 1.454(8), N2-C14 1.455(8), N3-C22 1.338(9), N4-C22 1.340(8), C22-C23 1.561(9), N3-C27 1.474(9), N4-C35 1.466(9); N1-Sc-N2 61.3(2), N1-C1-N2 109.8(6), C6-N1-Sc 137.2(4), C14-N2-Sc 137.4(5).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen die erwarteten Signale und Aufspaltungsmuster. In der Festkörperstruktur von **3** unterscheiden sich die Y-N-Bindungslängen um maximal 0.02 Å voneinander, was auf eine symmetrische Koordination des Amidinat-Liganden an das Metallatom schließen lässt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sind dagegen zwei getrennte Signale für die Methin-Gruppen (Quartett bei 5.33 ppm und Quartett bei 4.21 ppm) und auch zwei Signale für die Methyl-Gruppen (Dublett bei 2.04 ppm und Dublett bei 0.68 ppm) zu beobachten. In  $\text{D}_8$ -THF ist dagegen nur ein Signal für jede Gruppe zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Koordination des Amidinat-Liganden vom Lösungsmittel abhängt. Mittels NMR-Diffusionsmessungen wäre es möglich den hydrodynamischen Radius zu bestimmen und zu überprüfen, ob die dimere Struktur von **3** in Lösung aufgebrochen wird. Untersuchungen diesbezüglich stehen noch aus. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -



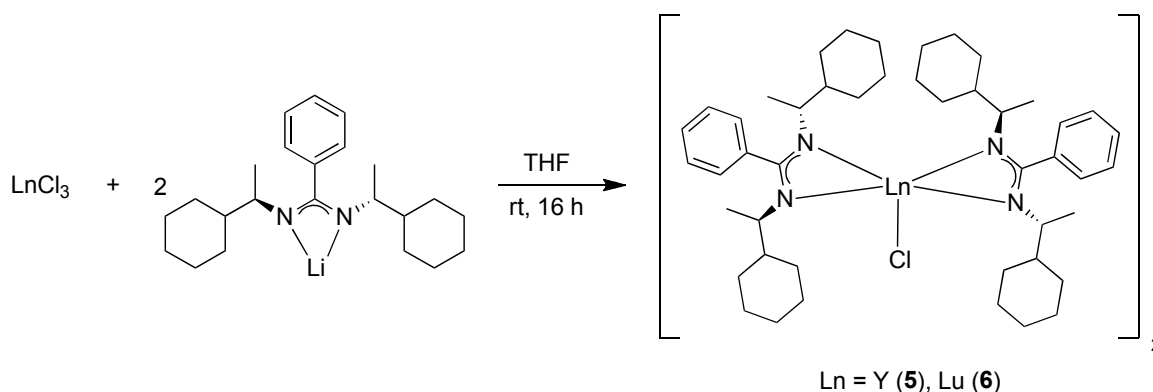
NMR-Spektrum in  $C_6D_6$  von **3** wird für das quartäre Kohlenstoffatom der NCN-Einheit ein Dublett bei 184.2 ppm mit einer Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  ${}^2J_{C-Y} = 1.5$  Hz detektiert. Für das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butyl-Gruppe ist bei 41.1 ppm eine Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  ${}^3J_{C-Y} = 3.9$  Hz zu beobachten. Die Kohlenstoffatome der Methin- und der Methyl-Seitengruppen werden jeweils als zwei getrennte Signale beobachtet. Die NMR-Spektren von **2** sind gut aufgelöst und zeigen zusätzlich zu den erwarteten Signalen die Aufspaltungsmuster der Phenylprotonen. Für **2** wird im EI-Massenspektrum der Molekülpeak bei  $m/z = 694 [M]^+$  beobachtet. Die Ergebnisse der Elementaranalysen und die IR-Spektren bestätigen die erfolgreichen Synthesen der Verbindungen **2** – **4**.

Neben den bereits bekannten Komplexen mit dem (*S*)-PETA-Liganden von Samarium und Lutetium,<sup>[156]</sup> konnten in dieser Arbeit Bisamidinat-Komplexe mit den Metallatomen von Scandium (**2**), Yttrium (**3**) und Neodym (**4**) dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

### 3.2.2.2. [ $\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Ln-}\mu\text{-Cl}\}_2$ -Komplexe

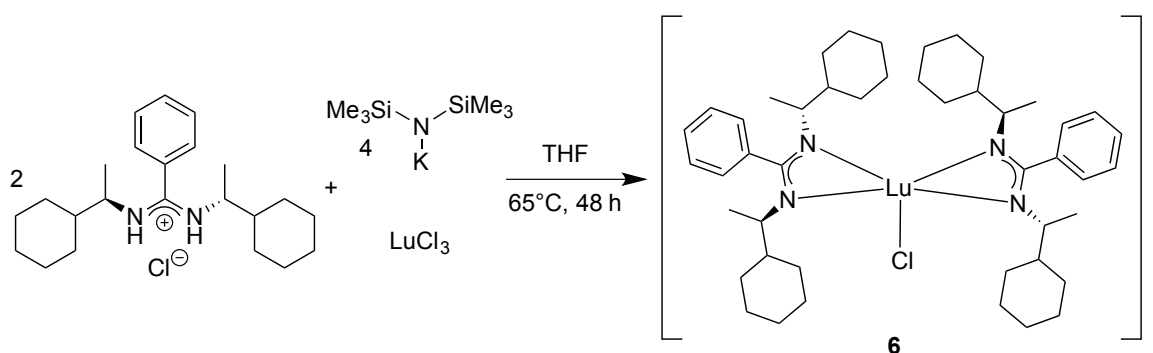
Als weiteres chirales Amidinat wurde das in Kapitel 3.1.2 vorgestellte Lithium-*N,N'*-bis-((*R*)-1-cyclohexylethyl)benzamidinat ((*R*)-LiCEBA) in einer Salzmetathese mit Yttrium- und Lutetiumtrichlorid umgesetzt und die Verbindungen [ $\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Ln-}\mu\text{-Cl}\}_2$  (Ln = Y (**5**), Lu (**6**)) erhalten (Schema 3.16). Die Reaktionen wurden in THF durchgeführt und anschließend wurde nach Entfernen des Lösungsmittels der Rückstand mit Toluol extrahiert, um die Bildung von "at"-Komplexen zu vermeiden. Einkristalle können aus einer heiß gesättigten Toluol-Lösung erhalten werden. Die Verbindungen wurden standardanalytisch und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

Da das Hydrochlorid des Liganden ((*R*)-HCEBA·HCl) in sehr guten Ausbeuten und Reinheit zugänglich ist, wurde eine weitere Syntheseroute untersucht. Dabei wird das Hydrochlorid mit zwei Äquivalenten der Base Kalium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)amid (KB TSA) *in situ* zum Amidinat deprotoniert und reagiert in einer Salzmetathese direkt mit dem Lutetiumtrichlorid weiter (Schema 3.17). In einer Glovebox wurden die Edukte in einem Schlenkkolben vorgelegt und anschließend in trockenem THF für zwei Tage refluxiert. Mit Toluol konnte Verbindung **6** extrahiert und umkris-



**Schema 3.16.:** Synthese der Bisamidinat-Komplexe **5** und **6**.

tallisiert werden. Die Zellkonstanten der nach beiden Syntheserouten erhaltenen Einkristalle sind identisch. Der Versuch, mit einem Überschuss an KBTSA einen Bisamidinat-Lutetium-Amid-Komplex zu erhalten um diesen als homogenen Katalysator einzusetzen, war jedoch nicht erfolgreich. Die Ausbeute der ersten Variante ist größer, jedoch entfällt bei der zweiten Syntheseroute die Deprotonierung und Aufreinigung des Amidinats.

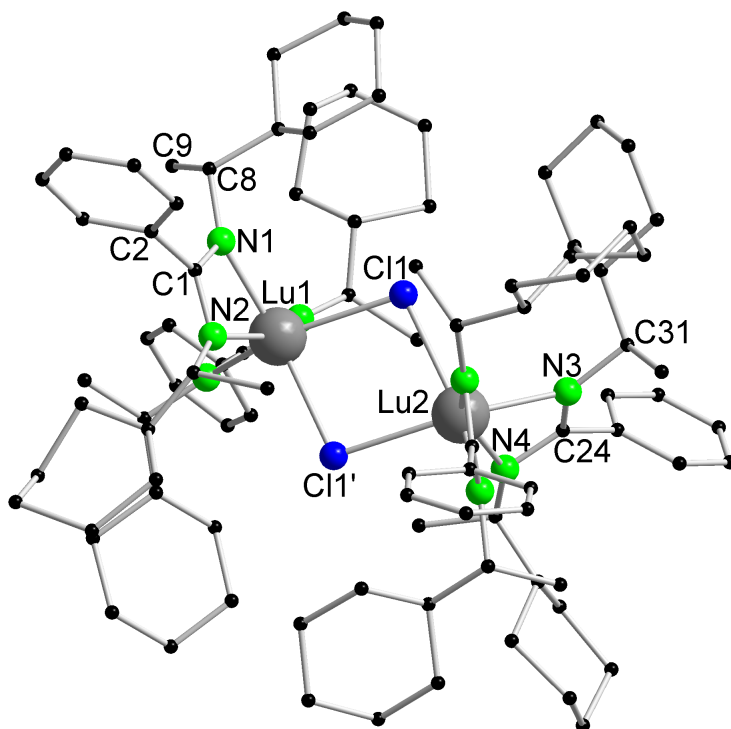


**Schema 3.17.:** Alternative Syntheseroute des Bisamidinat-Komplexes **6**.

Verbindungen **5** und **6** sind isostrukturell und kristallisieren beide in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_122$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.18). Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine Hälfte des Moleküls und die andere Hälfte wird per Symmetrieoperation an einer  $C_2$ -Drehachse durch beide Lanthanoidatome erzeugt. Die Verbindungen liegen im Festkörper als Chloro-verbrückte Dimere vor und jedes Metallatom ist von vier Stickstoffatomen und zwei Chloratomen sechsfach koordiniert. Da der Datensatz von **5** von geringer Qualität ist ( $R_{int} = 0.202$ ) wird nur die Struktur von **6** diskutiert. Die Amidinat-Liganden an jedem Luteti-



umatom sind aus sterischen Gründen um  $78^\circ$  bzw.  $80^\circ$  zueinander verdreht und der Phenylring steht fast senkrecht zu der zentralen NCN-Einheit. Die Bindungslängen in dem viergliedrigen Metallazyklus aus den beiden Lutetiumatomen und den verbrückenden Chloratomen sind annähernd gleich. Die Amidinat-Liganden eines Lutetiumatoms stehen fast ekliptisch zu den Amidinat-Liganden des anderen Lutetiumatoms (Torsionswinkel  $25^\circ$ ) und sind gauche zu den Chloratomen angeordnet (Torsionswinkel  $102^\circ$ ). Die CEBA-Liganden koordinieren unsymmetrisch an die Lutetiumatome und die Lu-N Bindungslängen weichen um  $0.09$ – $0.10$  Å voneinander ab (Lu1-N1  $2.254(6)$  Å, Lu1-N2  $2.351(7)$  Å bzw. Lu2-N3  $2.256(6)$  Å, Lu2-N4  $2.350(7)$  Å). Dies hat sterische und elektronische Gründe. Da N2 und N4 in Richtung der Chloratome stehen, verlängert sich deren Metall-Stickstoff-Bindung im Vergleich zu N1 und N3, die in Richtung des anderen CEBA-Liganden zeigen und eine kürzere Metall-Stickstoff-Bindung ausbilden. Die Bindungswinkel N-C-N  $114.1(7)^\circ$  liegt im



**Abbildung 3.18.:** Struktur von **6** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] für **6**: Lu1-Cl1  $2.660(2)$ , Lu2-Cl1  $2.639(2)$ , Lu1-N1  $2.254(6)$ , Lu1-N2  $2.351(7)$ , Lu2-N3  $2.256(6)$ , Lu2-N4  $2.350(7)$ , N1-C1  $1.315(10)$ , N2-C1  $1.347(10)$ , C1-C2  $1.506(12)$ , N1-C8  $1.487(10)$ , N2-C16  $1.505(10)$ , N3-C24  $1.340(9)$ , N4-C24  $1.334(10)$ , C24-C25  $1.495(10)$ , N3-C31  $1.457(9)$ , N4-C39  $1.470(10)$ ; Cl1-Lu1-Cl1'  $79.51(7)$ , Cl1-Lu2-Cl1'  $80.26(8)$ , N1-C1-N2  $114.6(8)$ , C8-N1-Lu1  $141.0(5)$ , C16-N2-Lu1  $150.0(5)$ , N3-C24-N4  $114.1(7)$ , C31-N3-Lu2  $142.4(4)$ , C39-N4-Lu2  $147.7(6)$ .



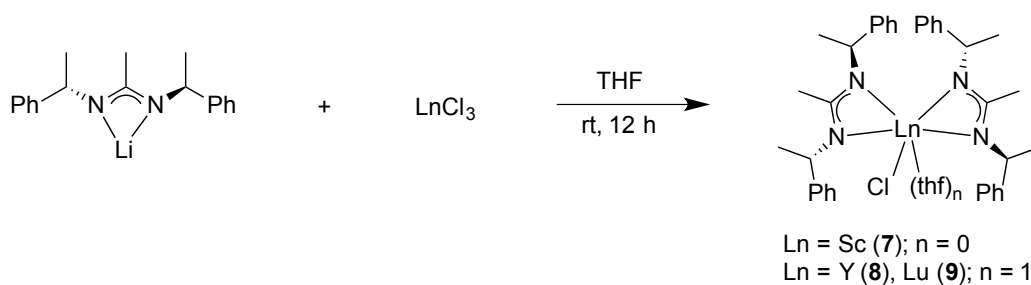
Rahmen der entsprechenden Bindungswinkel des PETA-Liganden in **2**, **3**, **4** und der Cl1-Lu1-Cl1' Winkel entspricht  $79.51(7)^\circ$ .

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5** und **6** zeigen die erwarteten Signale. Sie sind jedoch durch die vor allem in Lösung sehr flexiblen Cyclohexylringe unzureichend aufgespalten und die Signale im Alkylbereich überlagern sich teilweise. Für **5** wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal für die Methin-Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom beobachtet, was auf eine symmetrische Koordination des Liganden in einer THF-Lösung hinweist. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für das quartäre Kohlenstoffatom der NCN-Einheit ein Dublett bei 180.0 ppm mit einer Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  $^2J_{\text{C-Y}} = 7.0$  Hz zu sehen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für **6** ist besser aufgelöst und zeigt in Lösung zwei Multiplett-Signale für die Methin-Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom (2.86 ppm und 2.61 ppm). Auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für die Methin-Gruppen und die Methyl-Gruppen jeweils zwei Signale zu beobachten (59.5 ppm, 59.0 ppm, 22.3 ppm, 21.3 ppm). Dies deutet wie schon in der Festkörperstruktur von **6** auf eine unsymmetrische Koordination des Liganden in einer THF-Lösung hin und hat sterische Gründe, bedingt durch den kleineren Ionenradius von Lutetium im Vergleich zu Yttrium. Die Elementaranalyse bestätigt die Synthese der Verbindungen, wobei für **6** das Metathesesalz Lithiumchlorid, wie schon bei der Ligandsynthese, nicht vollständig abgetrennt werden kann.

### 3.2.2.3. $[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LnCl}(\text{thf})]$ -Komplexe

Um den sterischen Anspruch an der zentralen NCN-Einheit zu verkleinern, wurde eine Methyl-Gruppe eingeführt und (S)-LiPEAA dargestellt (Kapitel 3.1.3). Über eine Salzmetathese mit den Lanthanoidtrichloriden von Scandium, Yttrium und Lutetium konnten die Verbindungen  $[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LnCl}(\text{thf})]$  (Ln = Sc (**7**), Y (**8**), Lu (**9**)) erhalten werden (Schema 3.19). Die Reaktionen wurden in THF durchgeführt und anschließend wurde nach Entfernen des Lösungsmittels der Rückstand mit Pentan extrahiert, um das Metathesesalz Lithiumchlorid abzutrennen. Aus einer gesättigten Pentan/THF-Lösung können für **8** und **9** Einkristalle erhalten werden. Verbindung **7** ist auch in kaltem Pentan sehr gut löslich und konnte bis jetzt nicht mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

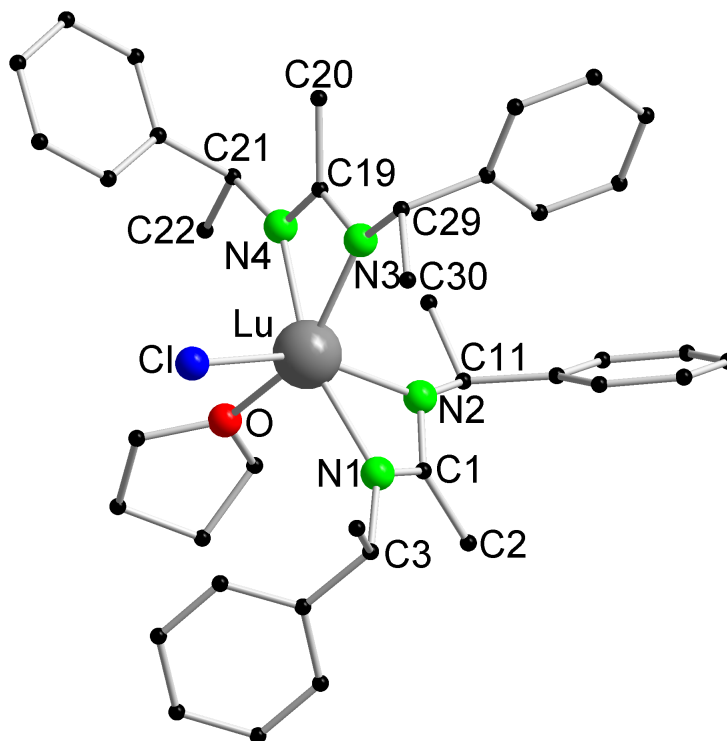




**Schema 3.19.:** Synthese der Bisamidinat-Komplexe **7**, **8**, **9**.

Verbindungen **8** und **9** sind isostrukturell und kristallisieren beide in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Abbildung 3.20). Für **8** sind acht Moleküle in der Elementarzelle und zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, für **9** sind vier Moleküle in der Elementarzelle und ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. Im Festkörper liegen **8** und **9** als Monomere vor und die Koordinationssphäre wird jeweils durch ein koordinierendes THF-Molekül abgesättigt. Dies ist insofern ungewöhnlich, als dass für den kleineren sterischen Anspruch der Methyl-Gruppe an der NCN-Einheit die Ausbildung eines Chloro-verbrückten Dimers zu erwarten wäre. Neben der Scandium-Verbindung **2** ist der Monomere Komplex für die chiralen Bisamidinat-Lanthanoide ein neues Strukturmotiv, denn die analogen Yttrium und Lutetium Komplexe bilden mit dem PEBA- und dem PETA-Liganden Chloro-verbrückte Dimere im Festkörper aus. Dabei rücken die Amidinat-Liganden keinesfalls näher an das Metallzentrum heran, denn die mittleren Metall-Stickstoff-Atomabstände sind für das gleiche Metall mit den unterschiedlichen chiralen Amidinaten alle sehr ähnlich: für Lutetium Lu-N 2.300 Å (PEBA), Lu-N 2.301 Å (PETA), Lu-N 2.291 Å (PEAA) und für Yttrium Er-N 2.324 Å (PEBA), Y-N 2.338 Å (PETA), Y-N 2.344 Å (PEAA). Dafür rücken die Chloro-Liganden in den monomeren Verbindungen deutlich näher an das Metallzentrum heran, wodurch die Metall-Chlor-Atomabstände kontinuierlich abnehmen: für Lutetium Lu-Cl 2.725 Å (PEBA), Lu-Cl 2.705 Å (PETA), Lu-Cl 2.559 Å (PEAA) und für Yttrium Er-Cl 2.690 Å (PEBA), Y-Cl 2.745 Å (PETA), Y-Cl 2.597 Å (PEAA).<sup>[95,156]</sup> Für den PEBA-Liganden wird die isostrukturelle Erbium-Verbindung heran gezogen, da die Yttrium-Verbindung noch nicht bekannt ist und der Metallradius für beide Elemente fast identisch ist (Kapitel 1.1 Tabelle 1.1).<sup>[5]</sup>

Das Metallatom in **8** und **9** ist von den vier Stickstoffatomen der PEAA-Liganden, einem Chlor-Liganden und dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls sechsfach koor-



**Abbildung 3.20.:** Struktur von **9** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] für **8** und die isostrukturelle Verbindung **9**: Für **8**: Y-Cl 2.597(3), Y-O 2.357(8), Y-N1 2.304(10), Y-N2 2.371(9), Y-N3 2.377(9), Y-N4 2.324(10), N1-C1 1.346(15), N2-C1 1.34(2), C1-C2 1.50(2), N1-C3 1.47(2), N2-C11 1.475(14), N3-C19 1.324(15), N4-C19 1.353(15), C19-C20 1.51(2), N3-C21 1.478(14), N4-C29 1.467(15); N1-Y-N2 57.7(3), N3-Y-N4 56.6(3), N1-C1-N2 114.2(10), N3-C19-N4 112.7(10), C3-N1-Y 141.8(8), C11-N2-Y 149.2(8), C21-N3-Y 142.8(8), C29-N4-Y 143.9(7); Für **9**: Lu-Cl 2.5590(11), Lu-O 2.311(4), Lu-N1 2.311(4), Lu-N2 2.295(4), Lu-N3 2.254(4), Lu-N4 2.304(4), N1-C1 1.340(6), N2-C1 1.339(7), C1-C2 1.492(8), N1-C3 1.490(6), N2-C11 1.472(6), N3-C19 1.342(6), N4-C19 1.332(7), C19-C20 1.501(8), N3-C29 1.448(7), N4-C19 1.332(7); N1-Lu-N2 57.66(14), N3-Lu-N4 59.18(15), N1-C1-N2 112.0(5), N3-C19-N4 114.7(4), C3-N1-Lu 142.5(3), C11-N2-Lu 140.7(4), C29-N3-Lu 143.4(3), C21-N4-Lu 147.6(4).

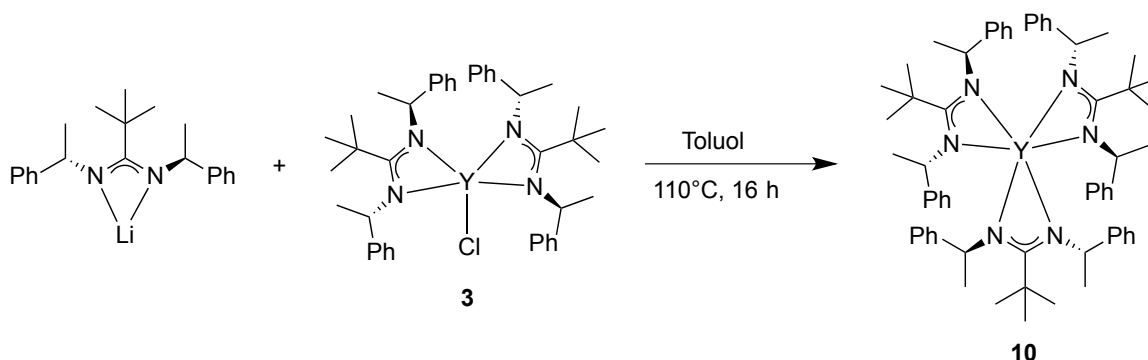
diniert. Die beiden Amidinat-Liganden stehen um  $86^\circ$  verdreht zueinander und der Chlor-Ligand liegt in der gleichen Ebene wie der Amidinat-Ligand mit N1-C1-N2. Das Sauerstoffatom des THF-Liganden liegt in der Ebene des anderen Amidinat-Liganden mit N3-C19-N4, wobei das gesamte THF-Molekül orthogonal zu dieser Ebene steht, um das Metallatom besser abzuschirmen. Die Phenylethyl-Seitenketten sind zueinander verdreht und ordnen sich so an, dass die Phenylringe das Metallatom nach außen hin abschirmen. Der PEAA-Ligand koordiniert unsymmetrisch an das Metallatom und die Ln-N Bindungslängen weichen um 0.05–0.07 Å voneinander ab (Y-N1 2.304(10) Å, Y-N2 2.371(9) Å). Der Bindungswinkel N1-C1-N2 ( $114.2(10)^\circ$  für **8** und  $112.0(5)^\circ$  für **9**) ist fast identisch zu den Bisamidinat-Komplexen mit dem PETA-, CEBA- und dem PEBA-Liganden.<sup>[94]</sup>



Verbindungen **7**, **8** und **9** wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht und die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale und Aufspaltungsmuster. Für **8** wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{D}_8$ -THF für die Methin-Gruppen nur ein Signal beobachtet, wohingegen für die Methyl-Gruppen der Seitenkette jedoch zwei getrennte Signale zu sehen sind. Auch die Methyl-Gruppe an der zentralen NCN-Einheit spaltet in zwei Signale auf. Zukünftige Hochtemperatur-NMR-Messungen können zeigen, ob eine Koaleszenz dieser Signale beobachtet werden kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** und **9** mit den kleineren Zentralmetallen wird für diese Gruppen jeweils nur ein Signal beobachtet. Für **8** werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für das quartäre Kohlenstoffatom der NCN-Einheit zwei Signale beobachtet. Das Signal bei 180.1 ppm spaltet mit einer Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  $^2J_{\text{C-Y}} = 2.0 \text{ Hz}$  zum Dublett auf und das Signal bei 179.4 ppm erscheint verbreitert. Auch für die Methyl-Gruppen der Seitenketten werden zwei Signale bei 28.3 und 27.7 ppm beobachtet. Das Kohlenstoffatom der Methyl-Gruppe an der zentralen NCN-Einheit bei 14.5 ppm spaltet im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einer Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  $^3J_{\text{C-Y}} = 2.3 \text{ Hz}$  zum Dublett auf. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** und **9** wird für diese Gruppen jeweils nur ein Signal beobachtet. Diese Beobachtungen könnten durch den größeren Ionenradius von Yttrium (1.040 Å) im Vergleich zu Scandium (0.885 Å) und Lutetium (1.001 Å) (siehe Kapitel 1.1, Tabelle 1.1)<sup>[5]</sup> erklärt werden.

### 3.2.3. Synthese eines Trisamidinat-Yttrium-Komplexes

Mit dem verwandten (*S*)-PEBA-Liganden ist ein homoleptischer Samarium Komplex bekannt, bei dem die drei Liganden das Samariumatom (Ionenradius 1.098 Å für KZ = 6) komplett abschirmen. Für die kleineren Lanthanoide sind solche Verbindungen mit dem (*S*)-PEBA bis jetzt nicht zugänglich, da sie sterisch übersättigt wären.<sup>[156]</sup> Mit dem (*S*)-PETA-Ligand konnte mit dem kleineren Yttriumatom (1.040 Å für KZ = 6) ein homoleptischer Komplex über eine Salzmetathese dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Dies war nicht zu erwarten, da durch den größeren sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe im Vergleich zur Phenyl-Gruppe an der zentralen NCN-Einheit der sterische Anspruch des gesamten Liganden zunimmt. Trotzdem konnte durch die Umsetzung des Bisamidinat-Yttrium-Komplexes **3** mit einem weiteren Äquivalent (*S*)-LiPETA in refluxierenden Toluol [ $\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}$ ] (**10**) isoliert und kristallisiert werden (Schema 3.21).



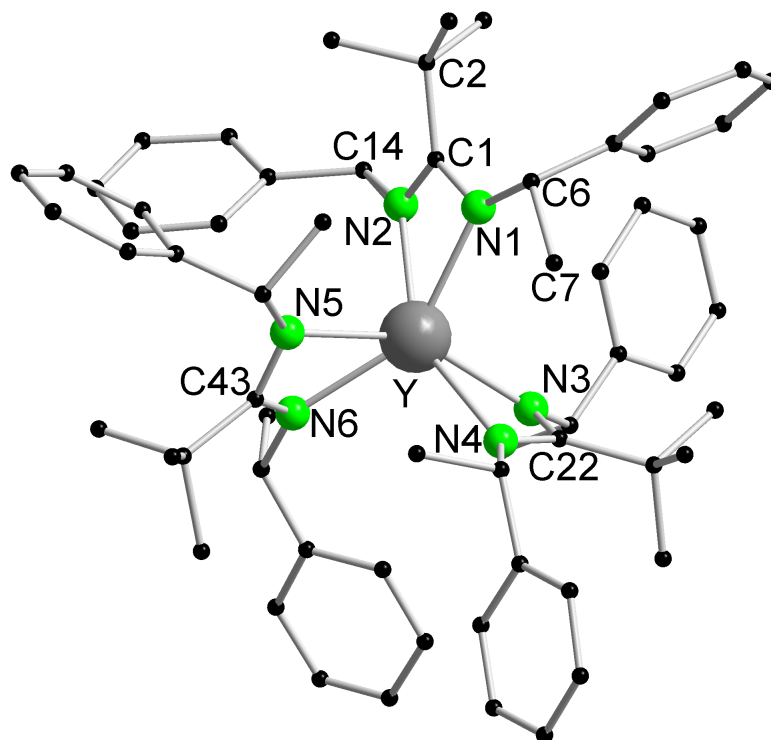
Schema 3.21.: Synthese des Trisamidinat-Komplexes  $[\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}]$  (**10**).

Verbindung **10** wurde standardanalytisch vollständig charakterisiert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. **10** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P3_2$  mit drei Molekülen des Komplexes und drei Molekülen Toluol in der Elementarzelle (Abbildung 3.22). Das Yttriumatom ist verzerrt oktaedrisch von den sechs Stickstoffatomen der chelatisierenden Amidinat-Liganden umgeben und der dihedrale Winkel zwischen den Liganden beträgt  $80\text{--}83^\circ$ . Die viergliedrigen Metallazyklen, die die Liganden und das Yttriumatom bilden (N-C-N-Y), sind zueinander verdreht, sodass eine propellerartige Struktur entsteht. Die dadurch entstehende helikale Chiralität ist typisch für oktaedrische tris-chelat-Komplexe. Prinzipiell sind zwei Diastereomere zugänglich, da der Ligand enantiomerenrein in der *S*-Konfiguration vorliegt. In der Festkörperstruktur wird ausschließlich ein Diastereomer mit der  $\Lambda$ -Konfiguration entlang der helikalen Achse beobachtet. Somit besitzt das Molekül Chiralität am Metallzentrum. Dies wurde auch bei der analogen Verbindung  $[\{(S)\text{-PEBA}\}_3\text{Sm}]$  beobachtet.<sup>[95,167]</sup> Die Yttrium-Stickstoff-Bindungsabstände (Y-N1  $2.387(8)\text{ \AA}$ , Y-N2  $2.425(8)\text{ \AA}$ ) zeigen eine symmetrische Koordination im Festkörper und der Winkel N1-Y-N2 ( $112^\circ$ ) liegt im Bereich der bisher beobachteten Verbindungen des PETA-Liganden.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster. In einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung wird nur ein Signal für die Methin-Gruppen und die Methyl-Gruppen beobachtet, was für eine symmetrische Koordination des Liganden in Lösung spricht. Durch leicht verbreiterte Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können keine Kohlenstoff-Yttrium-Kopplungen bestimmt werden. Das



EI-Massenspektrum und die Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche Synthese von **10**.



**Abbildung 3.22.:** Struktur von **10** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Y-N1 2.387(8), Y-N2 2.425(8), Y-N3 2.389(8), Y-N4 2.416(8), Y-N5 2.416(8), Y-N6 2.351(8), N1-C1 1.330(13), N2-C1 1.344(13), N3-C22 1.363(12), N4-C22 1.301(12), N5-C43 1.330(12), N6-C43 1.325(13), C1-C2 1.547(14); N1-Y-N2 54.9(3), N1-C1-N2 112.0(9), N4-C22-N3 112.6(8), N6-C43-N5 111.7(9), C6-N1-Y 134.1(6), C14-N2-Y 140.0(7).

### 3.3. Synthese funktionalisierter Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe

Die Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe aus Kapitel 3.2.2 sind sehr gut dazu geeignet, den darin enthaltenen Chloro-Liganden durch eine reaktivere Gruppe zu ersetzen und somit den gesamten Komplex zu funktionalisieren. Diese Verbindungen, bestehend aus zwei Stützliganden, die an das Metallatom koordinieren und aus einer reaktiven Abgangsgruppe, können dann im Folgenden als Katalysatoren eingesetzt werden. Abhängig von der Reaktivität der Abgangsgruppe kommen unterschiedliche katalytische Transformationen wie die Hydrierung, Hydroborierung, Hydroaminierung, Hydrosilylierung, Hydrophosphanierung, Polymerisationen und weitere Reaktionen in Frage.

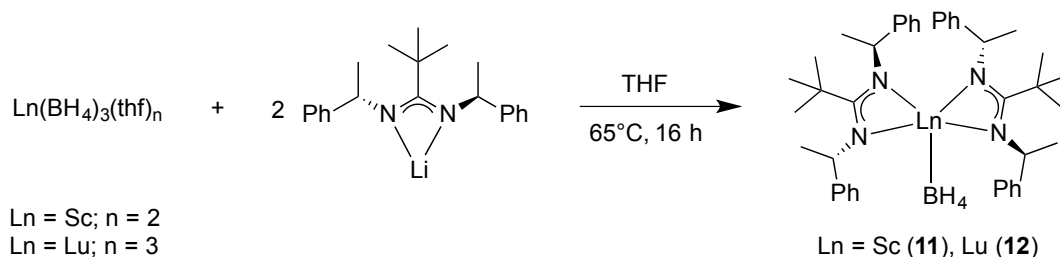


In dieser Arbeit wurden diverse Abgangsgruppen ausprobiert, jedoch gestaltete sich die Isolierung und Aufreinigung der funktionalisierten Komplexe als schwierig. Mit Aryl- und Benzyl-Gruppen, sowie deren *ortho*-chelatisierenden Derivaten, konnten keine eindeutig charakterisierbaren Verbindungen isoliert werden. Erfolgreicher war die Synthese und Charakterisierung von Amidinat-Komplexen mit Alkyl-, Amido- und Borhydrid-Gruppen über die Syntheseroute der Salzmetathese.

### 3.3.1. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{BH}_4\}$ ]-Komplexe

Borhydrid-Gruppen verhalten sich in Salzmetathesen den Halogeniden ähnlich.<sup>[188]</sup> Durch die Umsetzung der Trisborhydrid-Komplexe von Lutetium und Scandium mit zwei Äquivalenten (*S*)-LiPETA konnten die Verbindungen [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}(\text{BH}_4)$ ] ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**11**) und  $\text{Lu}$  (**12**)) erhalten werden (Schema 3.23). Für die größeren Lanthanoide wie Neodym konnte bis jetzt nur das Metathesesalz  $\text{LiBH}_4(\text{thf})_n$  kristallisiert und per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Dies zeigt, dass die Reaktion prinzipiell abläuft, jedoch die Isolierung der gewünschten Verbindung nicht einfach ist und noch verbessert werden muss. Die Salzmetathesen erfolgen in einer refluxierenden THF-Lösung, da die Verwendung von Toluol nicht erfolgreich war. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird durch mehrmaliges suspendieren des Rückstandes in Pentan versucht, das THF vollständig zu entfernen, da sonst das  $\text{LiBH}_4(\text{thf})_n$  nicht abgetrennt werden kann und mit extrahiert wird. Für die kleineren Lanthanoide Scandium und Lutetium funktioniert dieses Verfahren und **11** und **12** können aus einer heiß gesättigten Toluol-Lösung als farblose Kristalle isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Anwendung dieser Verbindungen als enantioselektive Katalysatoren für die Polymerisation von *rac*-Lactid in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Dr. Sophie Guillaume* an der Université de Rennes I ist Gegenstand aktueller Forschungen.

**11** und **12** sind isostrukturell und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.24). Das jeweilige Metallatom ist fünffach von vier Stickstoffatomen der Amidinat-Liganden und dem Boratom koordiniert. Die Wasserstoffatome am Bor können für beide Verbindungen frei verfeinert werden. Im Gegensatz zu den Bisamidinat-Chloro-Komplexen, die im Festkörper häufig als Chloro-verbrückte Dimere vorliegen, bilden die Borhydri-

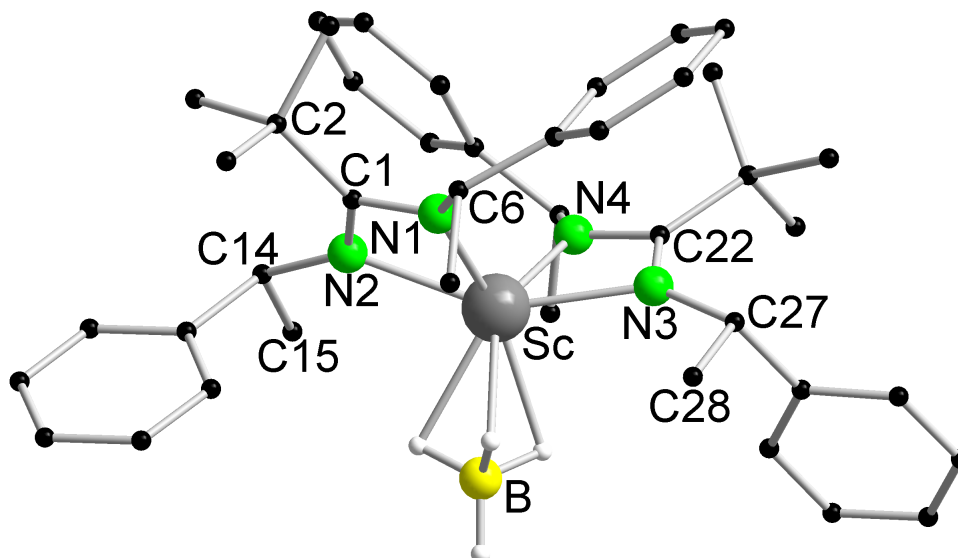


**Schema 3.23.:** Synthese der Borhydrid-Komplexe **11** und **12**.

de **11** und **12** monomere Strukturen aus. Dies kann durch eine bessere Stabilisierung mit dem Borhydrid-Anion im Vergleich zum Chloro-Liganden erklärt werden. Der Lu-B-Abstand 2.452(8) Å in **12** ist kürzer als die Lu-Cl-Bindung 2.695(2) Å der analogen Chloro-Verbindung  $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}-\mu\text{-Cl}]_2$  und auch kürzer als die Lu-Cl-Bindung 2.5590(11) Å in der monomeren Chloro-Verbindung  $[\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LuCl}]$  **9**.<sup>[95]</sup> Im Vergleich dazu ist der Sc-B-Abstand 2.367(4) Å in **11** genauso lang wie die Sc-Cl-Bindung 2.373(2) Å in  $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{ScCl}]$  **2**, das ebenso als Monomer vorliegt.

Mit dem (S)-PEBA-Liganden konnten in unserem Arbeitskreis von *Dr. Jochen Kratsch* Monoamidinat-bisborhydrid-Komplexe für die Serie der Seltenerdmetalle von Scandium bis Lutetium  $[\{(S)\text{-PEBA}\}\text{Ln}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2]$  (Ln = Sc, La, Nd, Sm, Yb, Lu) dargestellt werden. Diese wurden bereits erfolgreich als Katalysatoren in der Polymerisation von *rac*-Lactid untersucht. In diesen Komplexen betragen die Metall-Bor-Abstände für die Scandium-Verbindung Sc-B 2.526(6) Å und für die Lutetium-Verbindung Lu-B 2.527(7) Å. Dabei bindet das Borhydrid-Anion in der Lutetium-Verbindung via  $\eta^3$ -Koordination und in der Scandium-Verbindung via  $\eta^2$ -Koordination an das jeweilige Metallatom.<sup>[96]</sup> Im Vergleich dazu sind die Metall-Bor-Abstände bei **11** Sc-B 2.367(4) Å und **12** Lu-B 2.452(8) Å deutlich kürzer und das Borhydrid-Anion bindet via  $\eta^3$ -Koordination an das jeweilige Metallatom. Im Vergleich mit literaturbekannten Scandium-Borhydrid-Komplexen liegen die Metall-Bor-Abstände ( $\text{Sc}(\eta^3\text{-BH}_4)$ ): 2.341 – 2.365 Å<sup>[105,168–171]</sup>  $\text{Lu}(\eta^3\text{-BH}_4)$ : 2.436 – 2.486 Å<sup>[109,172]</sup> in der gleichen Größenordnung und sprechen ebenso für eine  $\eta^3$ -Koordination.

In **11** und **12** binden die Amidinate symmetrisch an das Metallatom und stehen aus sterischen Gründen um 66° zueinander verdreht. Das Borhydrid-Anion liegt genau in der Winkelhalbierenden der beiden Ebenen durch die Amidinat-NCN-Einheiten. Die Phenylringe eines Liganden liegen fast in einer Ebene und schirmen das Metallatom



**Abbildung 3.24.:** Struktur von **11** im Festkörper ohne Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] für **11** und die isostrukturelle Verbindung **12**: Für **11**: Sc-N1 2.152(2), Sc-N2 2.198(2), Sc-N3 2.207(2), Sc-N4 2.155(2), Sc-B 2.367(4), N1-C1 1.359(4), N2-C1 1.332(4), C1-C2 1.568(4), N1-C6 1.464(3), N2-C14 1.463(4); N1-Sc-N2 61.15(9), N3-Sc-N4 60.90(9), N1-C1-N2 110.7(3), N3-C22-N4 110.6(2), C6-N1-Sc 137.3(2), C14-N2-Sc 137.9(2); Für **12**: Lu-N1 2.288(5), Lu-N2 2.259(5), Lu-N3 2.293(5), Lu-N4 2.257(5), Lu-B 2.452(8), N1-C1 1.333(8), N2-C1 1.349(8), C1-C2 1.561(9), N1-C6 1.473(7), N2-C14 1.476(7); N1-Lu-N2 58.0(2), N3-Lu-N4 58.2(2), N1-C1-N2 110.5(5), N3-C22-N4 110.4(5), C6-N1-Lu 135.3(4), C14-N2-Lu 136.5(4).

nach außen hin ab. Wie zu erwarten nehmen mit kleiner werdendem Ionenradius die Metall-Stickstoff-Bindungslängen ab (Lu-N1 2.288(5) Å (**12**), Sc-N1 2.152(2) Å (**11**)) und ebenso der Metall-Bor-Abstand (Lu-B 2.452(8) Å (**12**), Sc-B 2.367(4) Å (**11**)). Die N1-C1-N2 Winkel 110.7(3)° (**11**) und 110.5(5)° (**12**) sind genauso groß wie bei der analogen Lutetium-Bisamidinat-Chloro-Verbindung (109.4(4))°<sup>[95]</sup> und der Scandium-Verbindung (**2**).

**11** und **12** wurden mittels <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie untersucht und zeigen die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster. Die Spektren sind gut aufgelöst und zeigen auch die Kopplungen der aromatischen Protonen. Für die Amidinat-Liganden wird jeweils nur ein Signalsatz beobachtet, was für eine symmetrische Koordination in Lösung spricht. Die chemische Verschiebung des BH<sub>4</sub>-Signals im <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR-Spektrum ist stark vom Zentralmetall abhängig. Für **11** wird das Signal bei 1.51 ppm und für **12** bei 2.60 ppm beobachtet. Im Gegensatz dazu ist die Lage der Signale der Amidinat-Liganden recht ähnlich. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum



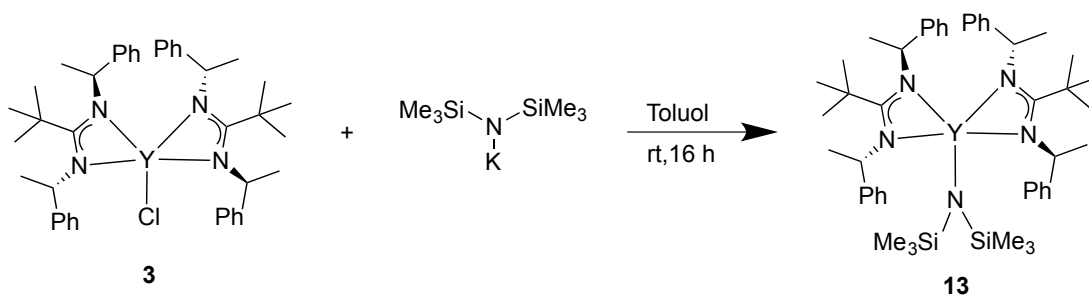


ist für das Boratom durch die Kopplung mit den vier Hydriden bei -22.85 ppm (**11**) bzw. -23.57 ppm (**12**), ein Quintett mit einer Bor-Protonen-Kopplung  $^1J_{\text{B-H}} = 82$  Hz (**11**) bzw. 79 Hz (**12**) zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit den Werten der chiralen Monoamidinat-Borhydrid-Komplexe mit dem PEBA-Liganden.<sup>[96]</sup>

### 3.3.2. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}$ ]-Komplex

Zur Untersuchung der Selektivität des (S)-PETA-Liganden in der Hydroaminierung, sollte ein geeigneter Katalysator dargestellt werden. Mit dem (S)-PEBA-Liganden konnten in unserem Arbeitskreis bereits die Verbindungen [ $\{(S)\text{-PEBA}\}_2\text{Ln}\{\text{BTSA}\}$ ] (Ln = Y, Lu) dargestellt und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht werden.<sup>[95]</sup> Die Verbindungen wurden über eine Metallierungsreaktion von (S)-HPEBA mit  $[\text{Ln}(\text{BTSA})_3]$  (Ln = Y, Lu) dargestellt und konnten vollständig charakterisiert werden. Eine analoge Metallierung mit (S)-HPETA lieferte ölige Produkte, die nicht charakterisiert werden konnten. Das bei der Metallierung frei werdende Bis(trimethylsilyl)amin (HBTSA) liegt als Flüssigkeit vor und löst sich wie die gewünschte Zielverbindung sehr gut in Pentan, was eine quantitative Abtrennung erschwert.

Deshalb wurde die Route der Salzmetathese näher untersucht und die Umsetzung von **3** mit Kalium-N,N'-bis(trimethylsilyl)amid (KBTSA) in Toluol war erfolgreich (Schema 3.25). Das Metathesesalz Kaliumchlorid konnte gut abgetrennt und die gewünschte Verbindung [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}$ ] (**13**) mit Pentan extrahiert werden. Aus einer heiß gesättigten Heptan-Lösung können Einkristalle erhalten und vollständig charakterisiert werden.

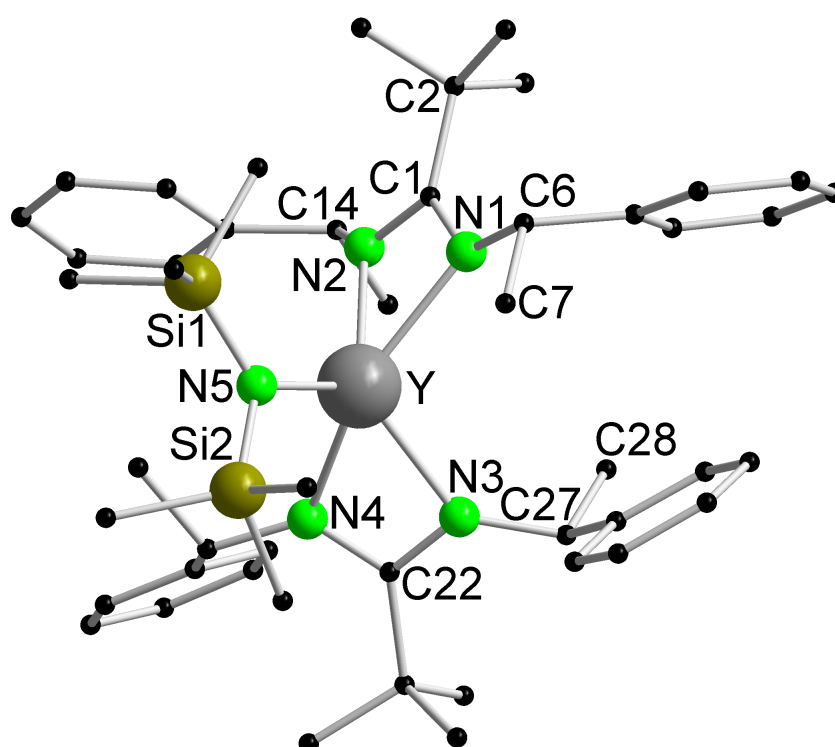


Schema 3.25.: Synthese des Yttrium-Amids [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{BTSA}\}$ ] (**13**).

**13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit vier Molekülen Komplex und zwei Molekülen Heptan in der Elementarzelle (Abbildung 3.26). Das Yttriumatom ist



fünffach von den Stickstoffatomen der Liganden koordiniert. Die PETA-Liganden sind um  $64^\circ$  zueinander verdreht und die Phenylringe ordnen sich wie bei den Borhydriden (**11** und **12**) annähernd parallel zueinander an. Die PETA-Liganden koordinieren leicht asymmetrisch an das Metallatom (Y-N1 2.370(5) Å, Y-N2 2.344(6) Å und Y-N3 2.333(6) Å, Y-N4 2.380(5) Å). Die Yttrium-Stickstoff-Bindung zum BTSA-Liganden ist deutlich kürzer (Y-N5 2.273(6) Å). Der BTSA-Ligand koordiniert symmetrisch an das Metallatom (Y-Si1 3.504(2) Å und Y-Si2 3.487(2) Å) und dreht sich ekliptisch zu den PETA-Liganden. Die Winkel N1-Y-N2 und N3-Y-N4 sind gleich groß ( $110.9(5)^\circ$ ) und etwas kleiner wie im isostrukturellen Yttrium-Komplex mit dem PEBA-Liganden ( $116.5(4)^\circ$ ).<sup>[95]</sup> Dies kann auf den größeren sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe in PETA im Vergleich zur Phenyl-Gruppe in PEBA zurückgeführt werden.



**Abbildung 3.26.:** Struktur von **13** im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Y-N1 2.370(5), Y-N2 2.344(6), Y-N3 2.333(6), Y-N4 2.380(5), Y-N5 2.273(6), Si1-N5 1.719(6), Si2-N5 1.723(6), N1-C1 1.342(8), N2-C1 1.346(8), C1-C2 1.572(9), N1-C6 1.454(8), N2-C14 1.460(9), N3-C22 1.338(8), N4-C22 1.343(9); N1-Y-N2  $56.0(2)^\circ$ , N3-Y-N4  $55.6(2)^\circ$ , N1-C1-N2  $110.9(5)^\circ$ , N3-C22-N4  $110.2(6)^\circ$ , C6-N1-Y  $130.8(4)^\circ$ , C14-N2-Y  $133.3(4)^\circ$ , Si1-N5-Si2  $117.0(3)^\circ$ , Si1-N5-Y  $122.1(3)^\circ$ , Si2-N5-Y  $120.9(3)^\circ$ .



Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **13** zeigen die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird für die Methin-Gruppen nur ein Signal beobachtet und für die Methyl-Gruppen zwei getrennte Signale. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für die Methin-Gruppen (56.2 ppm und 54.9 ppm) und die Methyl-Gruppen (28.0 ppm und 26.8 ppm) jeweils zwei Signale beobachtet. Durch die gute Auflösung des Spektrums wird für das quartäre Kohlenstoffatom der NCN-Gruppe bei 183.4 ppm ein Dublett mit einer Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  $^2J_{\text{C-Y}} = 1.5$  Hz beobachtet. Auch das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butyl-Gruppe spaltet bei 41.2 ppm mit einer Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  $^3J_{\text{C-Y}} = 3.9$  Hz zum Dublett auf. Diese Aufspaltungsmuster wurden auch bei dem analogen Chloro-Komplex **3** beobachtet. Das EI-Massenspektrum, IR-Spektrum und die Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche Synthese von **13**.

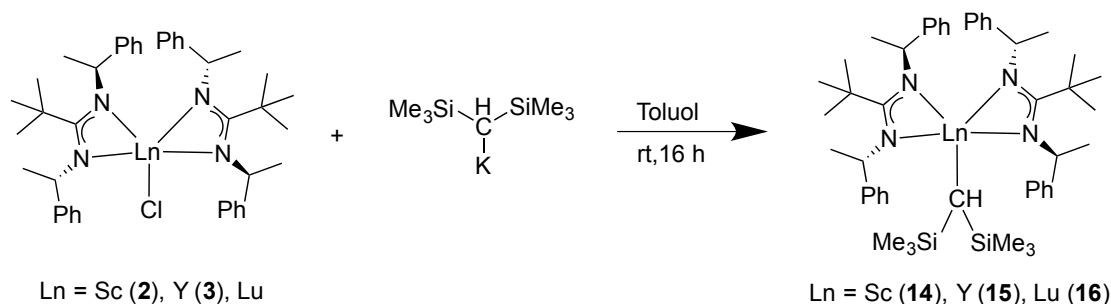
### 3.3.3. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}$ ]-Komplexe

Der Enantiomerenüberschuss einer asymmetrischen Transformation wird unter anderem von der sterischen Wechselwirkung aus Katalysator und Substrat bestimmt. Neben der Geometrie des Liganden wird dieser auch vom Ionenradius des Metalls und der Reaktionstemperatur, bei der die Katalyse durchgeführt wird, beeinflusst. Durch die Verwendung einer reaktiveren Abgangsgruppe wird der Katalysator aktiver und die Reaktionstemperatur kann somit gesenkt werden. Obwohl erste chirale Lanthanoid-Alkyl-Komplexe bereits 1994 von der Arbeitsgruppe Marks dargestellt wurden,<sup>[146]</sup> sind die in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe die ersten chiralen Lanthanoid-Alkyl-Komplexe mit Amidinat-Liganden. Außerdem eignen sich solche Komplexe auch als Vorstufe für die Darstellung von weiteren reaktiven Verbindungen, wie z.B. Lanthanoid-Hydriden.<sup>[50,173–175]</sup>

Die Synthese der Lanthanoid-Alkyle erfolgte wie schon beim Amid **13** über eine Salzmetathese aus den Bisamidinat-Chloro-Vorstufen mit Kalium-bis(trimethylsilyl)-methanid ( $\text{KCHTMS}_2$ ) in Toluol (Schema 3.27). Die Synthese funktioniert auch unter Verwendung des Lithiumsalzes  $\text{LiCHTMS}_2$ , allerdings sind dabei die Ausbeuten schlechter und das  $\text{KCHTMS}_2$  ist zuverlässiger und in besseren Ausbeuten herzustellen.<sup>[176,177]</sup> Die Lanthanoid-Alkyle sind sehr gut in Pentan löslich und können damit aus der Reaktionslösung extrahiert und für das Lutetium auch daraus kristallisiert



werden. Die Verbindungen konnten vollständig mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

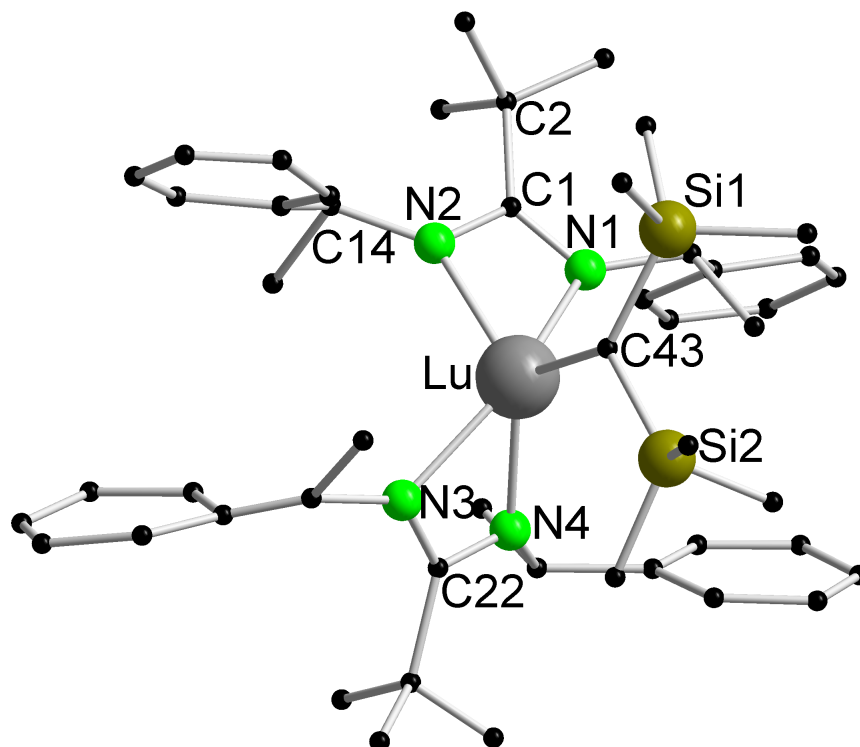


**Schema 3.27.:** Synthese der Alkyl-Komplexe **14**, **15**, **16**.

Zusätzlich konnten für Verbindung **16** Einkristalle erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *I2* mit acht Molekülen Komplex und vier Molekülen Pentan in der Elementarzelle. Das Lutetiumatom ist fünffach von den Stickstoffatomen der Amidinate und dem Kohlenstoffatom des Methanid-Liganden koordiniert (Abbildung 3.28).

Für den Alkyl-Ligand beträgt der Lutetium-Kohlenstoff-Abstand Lu-C43 2.368(11) Å und ist damit kürzer wie der Yttrium-Kohlenstoff-Abstand (Y-C 2.468(7) Å) in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ .<sup>[47]</sup> Für die isostrukturelle Lutetium-Verbindung ist noch keine Kristallstruktur bekannt. Von der Arbeitsgruppe *Marks* konnte 1990 ein *ansa*-Metalloccen mit Lutetium und der gleichen Alkyl-Gruppe dargestellt und kristallisiert werden  $[\{\text{Me}_2\text{SiCpCp}''\}\text{Lu}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}]$ . Der Lutetium-Kohlenstoff-Abstand beträgt 2.365(7) Å und ist damit identisch mit dem Abstand in **16**.<sup>[136]</sup>

Interessant ist auch der Vergleich mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuCH}_3]_2$  das in der Festkörperstruktur als Dimer vorliegt (mit Samarium erhält man hingegen ein Trimer). Die Synthese dieser Verbindung wurde seit 1982 in mehreren Publikationen beschrieben und optimiert.<sup>[22,43,178,179]</sup> Die erste Kristallstruktur wurde 1985 von *Watson et al.* publiziert und der Lutetium-Kohlenstoff-Abstand zur endständigen Methylgruppe wurde darin mit 2.344 Å angegeben.<sup>[43]</sup> Erst 2005 veröffentlichten *Evans et al.* eine Kristallstruktur dieser Verbindung mit detaillierteren Angaben. In dieser Lutetium-Alkyl-Verbindung koordiniert ein Methyl-Ligand endständig und der andere verbrückt beide Lutetiumatome, wobei die verbrückende Methyl-Gruppe asymmetrisch koordiniert. Die Bindungslängen Lu-C 2.423(3) Å (terminales Methyl),



**Abbildung 3.28.:** Struktur von  $[(S)\text{-PETA}]_2\text{Lu}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}$  (**16**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Lu-N1 2.314(8), Lu-N2 2.297(9), Lu-N3 2.354(8), Lu-N4 2.270(9), Lu-C43 2.368(11), Lu-Si1 3.769(2), Lu-Si2 3.635(2), Si1-C43 1.857(12), Si2-C43 1.876(12), N1-C1 1.307(13), N2-C1 1.322(14), C1-C2 1.56(2), N1-C6 1.487(13), N2-C14 1.48(2), N3-C22 1.319(14), N4-C22 1.334(13); N1-Lu-N2 56.1(3), N3-Lu-N4 56.4(3), N1-C1-N2 111.1(10), N3-C22-N4 111.2(11), C6-N1-Lu 129.9(7), C14-N2-Lu 137.2(9), Si1-C43-Si2 112.2(6), Si1-C43-Lu 125.8(6), Si2-C43-Lu 117.4(6).

Lu-C 2.737(3) Å und 2.442(3) Å verbrückendes Methyl) sind dabei alle länger als in **16**, trotz dem sterisch kleineren Methyl-Liganden.<sup>[180]</sup> Dies liegt wahrscheinlich an der Ausbildung der dimeren Struktur und der damit verbundenen Abstoßung der Cp\*-Liganden. Die Arbeitsgruppe *Kiplinger* konnte 2011 die Kristallstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_3)_2\text{Li}(\text{thf})_3]$  aufklären. Dabei koordiniert ein Methyl-Ligand endständig und der andere verbrückt das Lutetiumatom und das Lithiumatom. Interessant ist, dass die terminalen Lu-C 2.361(9) Å und verbrückenden Lu-C 2.385(9) Å Bindungslängen im Vergleich miteinander sehr ähnlich sind und genauso lang wie in **16** sind (Lu-C43 2.368(11) Å).<sup>[181]</sup> Im Anschluss daran konnte ebenfalls von *Kiplinger et al.* durch die Umsetzung mit 12-Krone-4 das Lithiumatom zwischen zwei Kronether-Molekülen eingeschlossen und die Kristallstruktur des getrennten Ionenpaares aufgeklärt werden. In dem resultierenden Kation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_3)_2]^+$  betragen die



Lutetium-Methyl Bindungslängen Lu-C(1) 2.379(7) Å und Lu-C(2) 2.391(7) Å und liegen in der gleichen Größenordnung wie für **16**.<sup>[181]</sup>

Die PETA-Liganden in **16** sind um 59° zueinander verdreht und die Phenylringe ordnen sich wie bei **13** parallel zueinander an. Während ein PETA-Ligand symmetrisch an das Lutetiumatom koordiniert (Lu-N1 2.314(8), Lu-N2 2.297(9)), ist der andere PETA-Ligand leicht asymmetrisch koordiniert (Lu-N3 2.354(8), Lu-N4 2.270(9)). Dies liegt an der Abstoßung zur Bis(trimethylsilyl)methanid-Gruppe, welche sich voll ekliptisch zur NCN-Ebene der PETA-Liganden orientiert. Deren Koordination ist leicht asymmetrisch, da der Lu-Si1 Abstand (3.769(2) Å) länger ist als der Lu-Si2 Abstand (3.635(2) Å). Im Gegensatz zum homoleptischen [Lu{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub> Komplex (Lu-Si1 3.129(2) Å; Lu-Si2 3.545(2) Å), bei dem eine agostische Wechselwirkung zwischen Lu und Si1 den asymmetrischen Koordinationsmodus erklärt, ist dies im Fall von **16** auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen.<sup>[182]</sup> Dies wurde auch schon bei dem isostrukturellen PEBA-Lutetium-Amid-Komplex beobachtet.<sup>[94]</sup> Der Unterschied zwischen den Winkeln (Lu-C43-Si1 125.8(6)°; Lu-C43-Si2 117.4(6)°) ist auch im Vergleich zu [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>YCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Y-C-Si 138.6(4)° und 97.1(3)°)<sup>[47]</sup> zu klein, um von einer agostischen Wechselwirkung zu sprechen.

Die NMR Spektren von **14**, **15** und **16** sind bei Raumtemperatur (298 K) nicht gut aufgelöst und zeigen eine asymmetrische Koordination der PETA-Liganden in Lösung. Durch Aufnahme von Hochtemperatur <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren in D<sub>8</sub>-THF bei 353 K konnten die zu erwartenden Signale und Aufspaltungsmuster beobachtet werden. Bei allen Hochtemperatur <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird jeweils ein Signalsatz für die Methin- und Methyl-Gruppen beobachtet, was für eine symmetrische bzw. schnell fluktuierende Koordination in Lösung spricht. Für die Trimethylsilyl-Gruppen werden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Hochtemperatur zwei getrennte Signale beobachtet. Dies spricht dafür, dass es eine große Rotationsbarriere um die Metall-Methanid-Bindung gibt, sodass die Alkyl-Gruppe nicht frei rotieren kann. Im Gegensatz dazu wird bei der isostrukturellen Yttrium-Amid Verbindung (**13**) für die Trimethylsilyl-Gruppen nur ein Signal beobachtet. Die chemische Verschiebung des CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden hängt vom Metall und damit auch vom Ionenradius ab. Mit kleiner werdendem Ionenradius und bei gleicher Ladung nimmt auch die Lewis Azidität<sup>[183]</sup> zu und das Signal der Methanid-Gruppe verschiebt sich ins Tieffeld

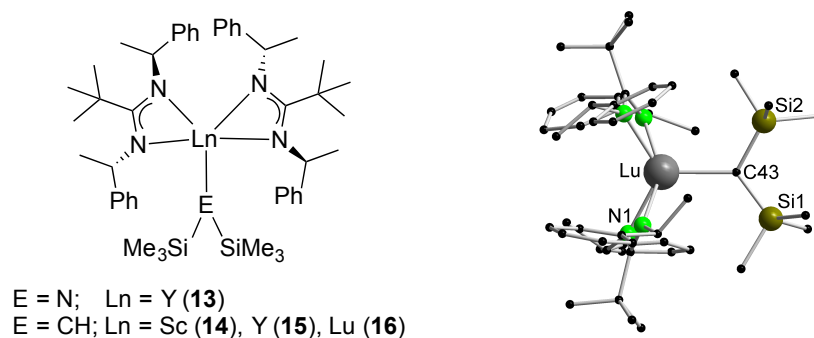


(Y: -1.22 ppm), (Lu: -1.16 ppm), (Sc: -0.27 ppm). Da Yttrium ein Reinelement mit einem Kernspin von  $1/2$  ist, wird in den NMR-Spektren von **15** die Kopplung zu den Protonen und Kohlenstoffatomen beobachtet. Die  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe bei -1.22 ppm erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Dublett mit einer Protonen-Yttrium-Kopplung  $^2J_{\text{H-Y}} = 2.4$  Hz und im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 31.4 ppm als Dublett mit einer Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung  $^1J_{\text{C-Y}} = 53$  Hz. Dies ist ein guter Indikator dafür, dass der Bis(trimethylsilyl)methanid-Ligand in Lösung wirklich an das Metallatom koordiniert, da Kopplungen in der NMR-Spektroskopie nur über bindende Molekülorbitale ausgetauscht werden können.<sup>[47]</sup>

Die Lanthanoid-Alkyl-Verbindungen sind relativ stabil in Lösung.<sup>[184]</sup> Nach den NMR-Hochtemperatur-Messungen, die teilweise über mehrere Stunden durchgeführt wurden um gut aufgelöste Spektren zu erhalten, sind zwar in geringer Konzentration Signale von Zersetzungsprodukten zu erkennen, aber immer noch deutliche Signale für die Koordination des Alkyl-Liganden an die jeweiligen Metallatome. Die Lagerung der NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur zeigte auch über mehrere Wochen hinweg kaum Zersetzung der Verbindungen. Die Aufnahme von EI-Massenspektren, IR-Spektren und die Elementaranalysen bestätigen die erfolgreiche Synthese von **14**, **15** und **16**.

### 3.4. Untersuchungen zur Hydroaminierung

Der strukturelle Aufbau von Verbindungen **13**, **14**, **15**, **16**, bestehend aus zwei chiralen Liganden, die das Metallatom stabilisieren, und einer zusätzlichen reaktiven Abgangsgruppe, ermöglicht deren Einsatz als Katalysatoren, z.B. in der Reaktion der intramolekularen Hydroaminierung (Schema 3.29). Durch die Verwendung des gleichen (*S*)-PETA-Liganden und verschiedener Metallatome (Scandium, Yttrium, Lutetium) kann der Einfluss des Metallradius auf die Aktivität des Katalysators untersucht werden. Für Yttrium konnten zwei Katalysatoren mit unterschiedlicher Abgangsgruppe dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Somit kann gezielt der Einfluss der Abgangsgruppe auf die Reaktivität beobachtet werden. Im Vergleich zu den Katalysatoren aus unserer Arbeitsgruppe mit dem chiralen (*S*)-PEBA-Liganden<sup>[95]</sup> ist es weiterhin möglich, eine Aussage über den sterischen Einfluss des Liganden zu machen, unabhängig vom Metallzentrum.



**Schema 3.29.:** Allgemeine Struktur der verwendeten Katalysatoren und Kristallstruktur von **16**.

Alle Reaktionen wurden unter strengem Ausschluss von Luft und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Dabei wurden die Substrate über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet und das Lösungsmittel über Natrium-Kalium-Legierung gelagert und auf die Reaktionsmischung aufkondensiert. Die Reaktionen wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% in  $C_6D_6$  bei Temperaturen von 20–40°C durchgeführt. Der Umsatz und die Ausbeute wurden mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie durch Vergleich des Verhältnis der Signale von Produkt zu Edukt bestimmt. Als interner Standard wurde Ferrocen verwendet. Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse wurden die zyklisierten Verbindungen (**20b**–**24b**) mit enantiomerenreinem Mosher-chlorid zu den korrespondierenden Mosher-amiden weiter umgesetzt und die Aufspaltung der Signale der somit erhaltenen Diastereomere im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum integriert.<sup>[35,185]</sup> Zusätzlich wurden die Enantiomerenüberschüsse mittels chiraler HPLC-Analyse der 1-Naphthoylamide bestimmt.<sup>[37]</sup> Die Werte zeigen einen etwas größeren Enantiomerenüberschuss (1–5%) und sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Enantiomerenüberschüsse für **23b** und **24b** wurden mit chiraler HPLC-Analyse bestimmt, da sich im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum die Signale überlagern. Die Ergebnisse konnten reproduziert werden. Für den Enantiomerenüberschuss in Eintrag 16 konnten keine reproduzierbaren Werte erhalten werden.

In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse für die Zyklisierung der Aminoalkene und -alkine (**20a**–**26a**) zusammengefasst. Alle eingesetzten Verbindungen **13**, **14**, **15**, **16** sind in der intramolekularen Hydroaminierung katalytisch aktiv und die Substrate **20a**–**26a** werden selektiv und unter milden Reaktionsbedingungen zu ihren entsprechenden Produkten **20b**–**26b** zyklisiert. Für alle Reaktionen wurden sehr gute bis quantitative Umsätze erreicht. Für das Yttrium-Amid (**13**) wurde bei 20°C nach 9 Stunden





ein nahezu quantitativer Umsatz beobachtet (Eintrag 1). Ein Vergleich mit dem isostrukturellen Yttrium-Amid mit dem chiralen (*S*)-PEBA-Liganden aus unserer Arbeitsgruppe [ $\{(S)\text{-PEBA}\}_2\text{Y}(\text{BTSA})$ ] zeigt die gleiche Reaktivität. Allein die Selektivität mit einem Enantiomerenüberschuss von 10% (*S*) für den (*S*)-PETA-Liganden ist geringer im Vergleich zu 66% (*S*) mit dem (*S*)-PEBA-Liganden.<sup>[95]</sup>

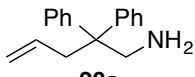
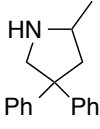
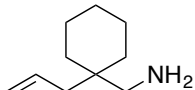
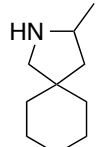
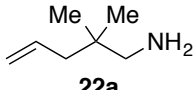
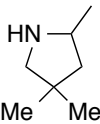
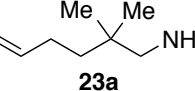
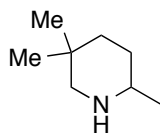
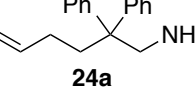
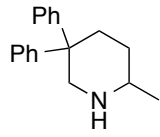
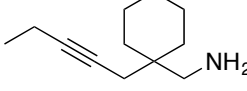
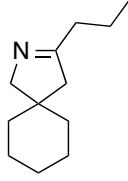
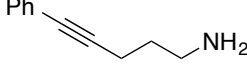
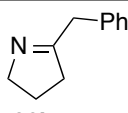
Wie zu erwarten ist das Yttrium-Alkyl (**15**) deutlich reaktiver als das Yttrium-Amid (**13**) und die Reaktionszeit ist bei gleicher Temperatur um den Faktor neun schneller (Tabelle 3.1 Eintrag 1 und 3). Interessanterweise ist der Enantiomerenüberschuss für **15** doppelt so groß wie für **13**. Dies ist so nicht zu erwarten, da beide Verbindungen den gleichen chiralen Liganden tragen und sich nur in der Reaktivität ihrer Abgangsgruppe unterscheiden. Da die Alkyl-Verbindungen deutlich reaktiver sind, wurde auf weitere katalytische Umsetzungen mit dem Yttrium-Amid **13** verzichtet.

Der Vergleich der Substrate untereinander zeigt, dass der sterische Anspruch der Substituenten in  $\beta$ -Position zur Aminogruppe von **20a** zu **22a** abnimmt. Dies macht sich in gleichem Maße in einer Zunahme der Reaktionszeit bemerkbar, unabhängig vom verwendeten Katalysator. In der Literatur wird diese Beobachtung mit dem Thorpe-Ingold-Effekt beschrieben.<sup>[123]</sup>

Vergleicht man die Reaktivität der Lanthanoid-Alkyle untereinander, so kann der Einfluss des Metallatomradius auf die Reaktivität untersucht werden. Für das Standardsubstrat **20a** ist die Reaktivität für das größte verwendete Metall Yttrium (**15**) wie zu erwarten am Größten und für das kleinste verwendete Metall Scandium (**14**) ist die Reaktionszeit trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur von 20°C auf 40°C am Längsten (Eintrag 2 – 4).<sup>[133]</sup>

Im Vergleich über alle durchgeführten Katalysen sind die Reaktionszeiten für **14** immer am Längsten. Im Gegensatz dazu ist die Reaktivität von **15** jedoch nicht überall am Größten, sondern wird bei gleicher Temperatur von **16** übertroffen (Substrat **23a** und **24a**). Im Allgemeinen läuft die Zyklisierung von Fünfringen schneller als die von Sechsringen ab. Durch den Vergleich von Substrat **22a** und **23a** mit den gleichen  $\beta$ -Substituenten ergibt sich bei gleicher Reaktionstemperatur ein Faktor zwei in der schnelleren Bildung des Pyrrolidins **22b** im Vergleich zum Piperidin **23b**.

Tabelle 3.1.: Hydroaminierung von Aminoalkenen und Alkinen mit Katalysatoren **13**, **14**, **15**, **16**<sup>a</sup>

Eintrag	Substrat	Produkt	Kat.	Temp [°C]	Zeit [h]	Ausbeute <sup>b</sup> [%]	ee <sup>c</sup> [%]
1			<b>13</b>	20	9	98	10 (S) <sup>d</sup>
2			<b>14</b>	40	3	97	36 (S) <sup>d</sup>
3	<b>20a</b>	<b>20b</b>	<b>15</b>	20	1	99	19 (S) <sup>d</sup>
4			<b>16</b>	20	2.5	98	48 (S) <sup>d</sup>
5			<b>14</b>	40	4	quant	31 (S) <sup>d</sup>
6	<b>21a</b>	<b>21b</b>	<b>15</b>	20	3	quant	13 (S) <sup>d</sup>
7			<b>16</b>	40	2	quant	36 (S) <sup>d</sup>
8			<b>14</b>	40	40	95	14 (S) <sup>d</sup>
9	<b>22a</b>	<b>22b</b>	<b>15</b>	20	16	98	13 (S) <sup>d</sup>
10			<b>16</b>	40	6	quant	42 (S) <sup>d</sup>
11			<b>14</b>	40	78	98	rac <sup>e</sup>
12	<b>23a</b>	<b>23b</b>	<b>15</b>	40	13	quant	rac <sup>e</sup>
13			<b>16</b>	40	12	quant	11 <sup>e</sup> (R) <sup>d</sup>
14			<b>14</b>	40	14	96	rac <sup>e</sup>
15	<b>24a</b>	<b>24b</b>	<b>15</b>	40	9	quant	5 <sup>e</sup> (R) <sup>d</sup>
16			<b>16</b>	40	7	quant	n.b. <sup>f</sup>
17			<b>16</b>	20	2.5	quant	—
	<b>25a</b>	<b>25b</b>					
18			<b>16</b>	40	81	97	—
	<b>26a</b>	<b>26b</b>					

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: Katalysator 15–20 mg (5 mol%), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>b</sup> berechnet über <sup>1</sup>H-NMR mit Ferrocen als internem Standard. <sup>c</sup> Enantiomerenüberschuss bestimmt über <sup>19</sup>F-NMR der Mosher-Amide. Bei der zusätzlichen Bestimmung der Werte über chirale HPLC-Analyse der 1-Naphthoyl-Amide, sind diese etwas größer (1–5 %), außer Eintrag 2 (10 % größer). <sup>d</sup> absolute Konfiguration. <sup>e</sup> Enantiomerenüberschuss bestimmt über chirale HPLC Analyse der 1-Naphthoyl-Amide. <sup>f</sup> Es konnten keine reproduzierbaren Werte bestimmt werden.



Es ist bekannt, dass die Hydroaminierung von Aminoalkinen deutlich schneller als die Zyklisierung von Aminoalkenen abläuft.<sup>[186]</sup> Somit konnte die Hydroaminierung für das Aminoalkin **25a** bei 20°C durchgeführt werden, während die Reaktion für das Aminoalken **21a** leicht auf 40°C erwärmt wurde (Tabelle 3.1 Eintrag 7 und 17).

Der Katalysator mit dem größten Metallatom Yttrium (**15**) zeigt in allen Reaktionen eine sehr gute Reaktivität verbunden mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 19% (*S*) für **20b**. Bei kleiner werdendem Metallradius nimmt die Selektivität wie erwartet zu. Für das kleinste untersuchte Metallatom Scandium (**14**) werden gute Enantiomerenüberschüsse von bis zu 36% (*S*) für **20b** erreicht. Die mit Abstand am Größten gemessenen Enantiomerenüberschüsse werden für die Lutetium-Verbindung (**16**) erhalten und erreichen für **20b** ihren größten Wert von 48% (*S*). Auch für die Substrate **21b** und **22b** werden gute Enantiomerenüberschüsse von 36% (*S*) und 42% (*S*) erreicht. Im Allgemeinen sind die Enantiomerenüberschüsse bei den Pyrrolidinen größer als bei den Piperidinen und erreichen für **23b** mit Katalysator **16** immerhin 11% (*R*), wohingegen für **14** und **15** racemische Produkte erhalten werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Lutetium-Alkyl-Verbindung (**16**) in den hier untersuchten Reaktionen eine sehr hohe Reaktivität mit den größten gemessenen Enantiomerenüberschüssen vereinigt. Im Vergleich zu den Amid-Katalysatoren mit dem chiralen (*S*)-PEBA-Liganden aus unserer Arbeitsgruppe [ $\{(S)\text{-PEBA}\}_2\text{Ln}(\text{BTSA})$ ] ( $\text{Ln} = \text{Y, Lu}$ ) sind die Reaktivitäten der hier untersuchten Alkyle wie erwartet deutlich größer. Für **20b** erreichen die Enantiomerenüberschüsse von 48% (*S*) fast den Wert der isostrukturellen Lutetium-Verbindung mit dem (*S*)-PEBA-Liganden von 61% (*S*). Für die restlichen Substrate sind die erreichten Enantiomerenüberschüsse mit dem (*S*)-PEBA-Liganden durchgehend größer als für den (*S*)-PETA-Liganden.<sup>[95]</sup>

Eine optimale Kombination wäre somit die Reaktivität der Alkyle mit der Selektivität des (*S*)-PEBA-Liganden zu verbinden, was Gegenstand aktueller Forschungen in unserem Arbeitskreis ist. Ein weiteres Ziel ist es, aus den in dieser Arbeit vorgestellten Lanthanoid-Verbindungen mit dem chiralen (*R*)-CEBA- und dem (*S*)-PEAA-Liganden (Kapitel 3.2.2.2 Verbindungen **5**, **6** und Kapitel 3.2.2.3 Verbindungen **7**, **8**, **9**) die Alkyl-Komplexe darzustellen und als Katalysatoren in der Hydroaminierung zu unter-



suchen. Ein Vergleich mit den bereits untersuchten (S)-PEBA- und (S)-PETA-Liganden würde tiefergehende Einblicke in die Selektivität katalytisch ablaufender Prozesse ermöglichen.

Bei der Einordnung der hier vorgestellten Ergebnisse in die Fachliteratur bestätigen die Alkyl-Komplexe ihre hohe Reaktivität unter milden Reaktionsbedingungen und sind vergleichbar mit den von *Marks et al.* publizierten Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}]$ .<sup>[133]</sup> Die Selektivität für **16** mit einem ee von 42% (Eintrag 10) ist besser im Vergleich zu dem 1994 von *Marks et al.* publizierten  $[\{(R,S)\text{-Neomenthyl}\}\text{Lu}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}]$  mit einem ee von 36%.<sup>[134]</sup> Es gibt mittlerweile Katalysatoren die je nach Substrat und Reaktionsbedingungen größere als die hier vorgestellten Enantiomerenüberschüsse erreichen, wie z.B. mit Binaphthol-Liganden von *Hultzsich et al.*,<sup>[35]</sup> Aminothiophenolat-Liganden von *Livinghouse et al.*,<sup>[36]</sup> Bisoxazolinato-Liganden von *Marks et al.*<sup>[37]</sup> oder Diamidobinaphthylat-Liganden von *Trifonov et al.*<sup>[38,39]</sup> Der Nachteil dieser Systeme ist jedoch die zum Teil sehr aufwendige Synthese der Liganden über mehrere Stufen. Ein weiterer Nachteil ist die häufige Darstellung der Katalysatoren *in situ*, da eine Isolierung und Aufreinigung oftmals nicht möglich ist. Im Gegensatz dazu besteht die Synthese des hier vorgestellten Amidinat-Ligandensystems nur aus drei Stufen. In zwei weiteren Syntheseschritten lassen sich die Katalysatoren **13**–**16** darstellen und inklusive der Kristallstrukturen für **13** und **16** vollständig charakterisieren.

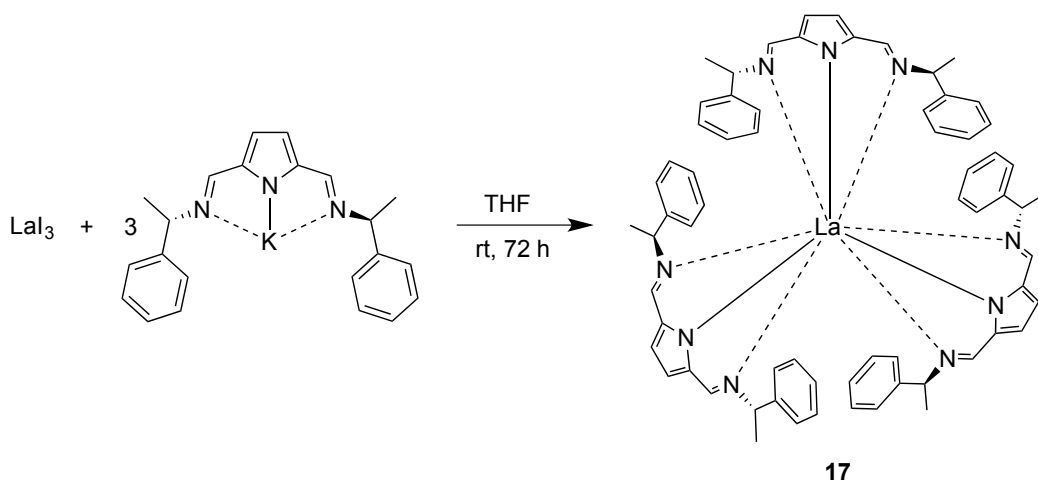
### 3.5. Synthese von Pyrrolyl-Komplexen

Mit dem sterisch anspruchsvollen 2,5-Bis{N-(2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl}pyrrolyl-Ligand (DIP<sub>2</sub>pyr) wurden schon erfolgreich Mono- und Bispyrrolyl-Komplexe mit den Seltenen Erden sowie den Erdalkalimetallen dargestellt, unter anderem auch in unserer Arbeitsgruppe.<sup>[63,104–109]</sup> *Mashima et al.* konnten mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Pyrrolyl-Liganden Mono-, Bis- und Trispyrrolyl-Komplexe durch die Umsetzung mit  $\text{Y}(\text{BTSA})_3$  darstellen.<sup>[63]</sup> In dieser Arbeit wurde zur Darstellung weiterer Metallkomplexe der in Kapitel 3.1.4 dargestellte (S)-HBPEP-Ligand verwendet. Mit (S)-HTHNP konnte bis jetzt noch kein Metallkomplex charakterisiert werden.



### 3.5.1. Synthese von $[\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}]$ (**17**)

Zur Darstellung funktionalisierter Verbindungen mit chiralen Pyrrolyl-Liganden wurde die mögliche Synthese von Bispyrrolyl-Komplexen untersucht, die sich analog zu den Bis-Amidinat-Komplexen (siehe Kapitel 3.3) anschließend weiter funktionalisieren lassen sollten. Bei der Umsetzung von Lanthantriiodid mit zwei Äquivalenten (S)-KBPEP konnte nach Aufarbeitung nur der homoleptische Komplex  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}]$  (**17**) isoliert werden. Offensichtlich ist die Koordinationssphäre des großen Lanthanatoms trotz der Verwendung des sperrigen dreizähligen Liganden noch nicht gesättigt und es koordiniert ein weiterer Ligand an das Metallzentrum. Die Darstellung von **17** wurde unter Verwendung der angepassten Stöchiometrie mit einem Äquivalent Lanthantriiodid und drei Äquivalenten (S)-KBPEP reproduziert (Schema 3.30).

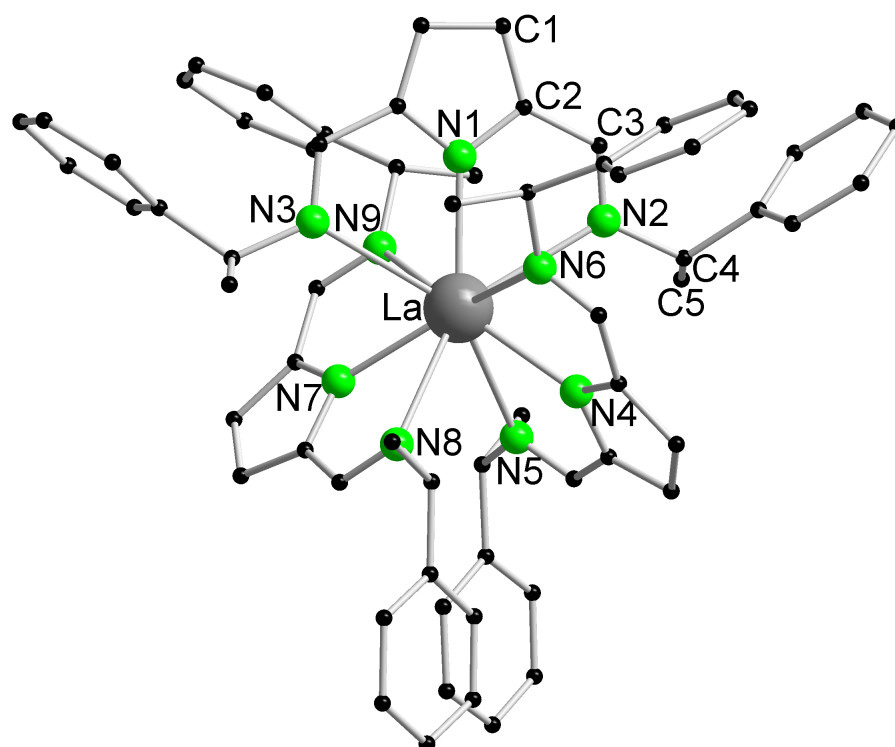


Schema 3.30.: Synthese des Pyrrolyl-Komplexes  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}]$  (**17**).

Aus einer heiß gesättigten Toluol-Lösung können Einkristalle erhalten und die Verbindung standardanalytisch und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P1$  mit zwei unabhängigen Molekülen Komplex und fünf Molekülen Toluol in der Elementarzelle (Abbildung 3.31). Das Lanthanatom ist dabei neunfach von den Stickstoffatomen koordiniert, da alle drei Pyrrolyl-Liganden tridentat an das Metallatom koordinieren. Die Bindungslängen vom Lanthanatom zu den Pyrrolyl-Stickstoffatomen liegen zwischen La-N7 2.481(4) Å und La-N1 2.500(4) Å und die Bindungslängen zu den Imino-Stickstoffatomen der Seitengruppen zwischen La-N8 2.848(4) Å und La-N3 2.917(4) Å. Dies liegt in der Größenordnung zu dem Monopyrrolyl-Lanthan-



Komplex  $[(DIP_2pyr)La(BH_4)_2(thf)_2]$  mit La-N(Pyrrrol) 2.453(3) Å und La-N(Imino) 2.852(3) Å bzw. 2.890(3) Å.<sup>[105]</sup> Der Winkel zwischen den einzelnen Pyrrolyl-Liganden beträgt dabei 73°. Aus sterischen Gründen klappen die chiralen Seitengruppen vom Metallzentrum weg und schirmen dieses nach außen hin ab. Dabei ordnen sich jeweils zwei Phenylringe parallel zueinander an, jedoch liegen diese nicht direkt übereinander, sondern sind räumlich versetzt. Das Lanthanatom befindet sich genau zwischen den beiden Ebenen, die durch die parallelen Phenylringe aufgespalten werden.

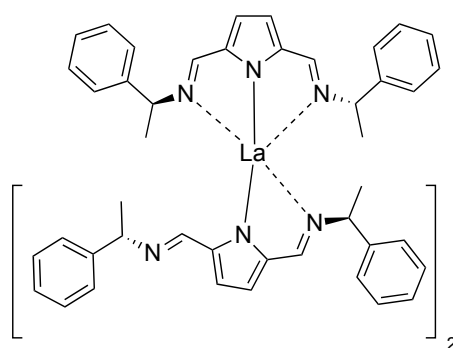


**Abbildung 3.31.:** Struktur von  $[(S)\text{-BPEP}]_3\text{La}$  (**17**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: La-N1 2.500(4), La-N2 2.885(4), La-N3 2.917(4), La-N4 2.492(4), La-N5 2.888(4), La-N6 2.859(4), La-N7 2.481(4), La-N8 2.848(4), La-N9 2.852(4); N1-La-N2 60.64(12), N1-La-N3 60.23(12), N2-La-N3 120.87(12), N4-La-N5 60.52(12), N4-La-N6 60.77(12), N5-La-N6 121.19(12), N7-La-N8 60.78(12), N7-La-N9 60.83(12), N8-La-N9 121.50(12).

Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **17** werden bei Raumtemperatur jeweils zwei Signalsätze für den BPEP-Liganden beobachtet. Dies ist insofern interessant, als dass für den homoleptischen Komplex, bei dem in der Festkörperstruktur alle drei Liganden tridentat gebunden sind, nur ein Signalsatz für den Liganden zu erwarten wäre, so wie dies auch bei dem Kaliumsalz (*S*)-KBPEP in den NMR-Spektren zu beob-



achten ist. Doch aus sterischen Gründen ist dies bei **17** in Lösung offensichtlich nicht bevorzugt. Für alle chemisch äquivalenten Gruppen werden die beiden Signalsätze im Verhältnis 2:1 beobachtet. Bei insgesamt sechs Phenylethylamin-Seitengruppen koordinieren somit in Lösung vier Gruppen stärker und zwei Gruppen schwächer an das Metallatom. Dies lässt sich damit begründen, dass die Signale, welche eine größere chemische Verschiebung ins Tieffeld aufweisen, den koordinierenden Gruppen zugeordnet werden können und ein doppelt so großes Integral ergeben, als die Signale, die etwas weiter ins Hochfeld verschoben sind. Somit koordinieren in Lösung ein Pyrrolyl-Ligand tridentat und zwei Pyrrolyl-Liganden bidentat an das Lanthanatom (Schema 3.32). Bei dem homoleptischen Yttrium-Komplex von *Mashima et al.* mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Pyrrolyl-Liganden [(*p*-Tol<sub>2</sub>pyr)<sub>3</sub>Y] wird für den Ligand nur ein Signalsatz beobachtet. Dies spricht auch in Lösung für eine tridentate Koordination, was für Yttrium nicht häufig beobachtet wird.<sup>[63]</sup> Das EI-Massenspektrum, IR-Spektrum und die Elementaranalyse bestätigen zusätzlich die erfolgreiche Synthese von **17**.



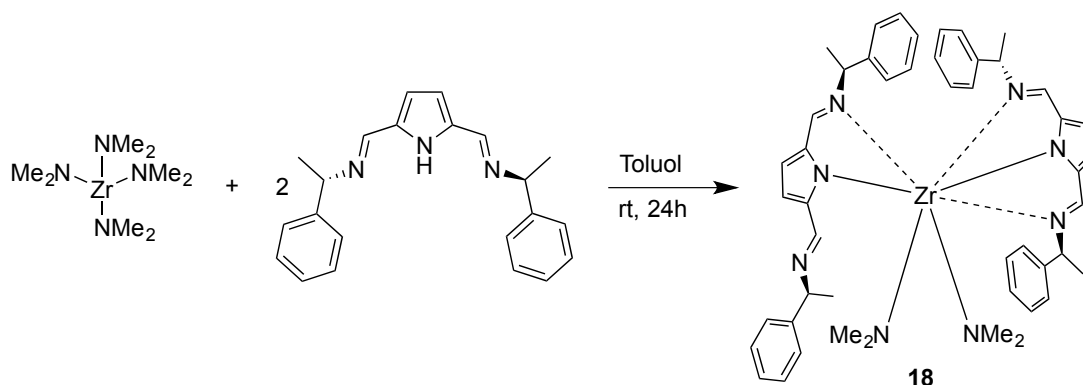
**Schema 3.32.:** Koordination der Pyrrolyl-Liganden in [(*S*)-BPEP]<sub>3</sub>La (**17**) in Lösung.

Für eine Anwendung als Katalysator dürfte **17** allerdings ungeeignet sein, da schon die homoleptischen Yttrium-Komplexe von *Mashima et al.* keine katalytische Aktivität bei Polymerisationen zeigten.<sup>[63]</sup> Um dennoch einen Bispyrrolyl-Komplex zu erhalten und um die Stabilität des homoleptischen Komplexes zu überprüfen, könnte eine weitere Umsetzung des homoleptischen Komplexes **17** mit Lanthantriodid (im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1) untersucht werden. Ein weiterer Ansatz wäre die Verwendung von Metallen mit kleinerem Atomradius, bei denen ein homoleptischer Komplex sterisch nicht zugänglich sein sollte.



### 3.5.2. Synthese von $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$ (**18**)

Über die Syntheseroute der Salzmetathese ist bis jetzt die Darstellung eines Bispyrrolyl-Komplexes mit den in Kapitel 3.1.4 vorgestellten chiralen Liganden (S)-KBPEP und (S)-KTHNP noch nicht gelungen. Als alternative Syntheseroute wurde somit die Amineeliminierung näher untersucht. Die Verwendung von Zirconium- und Hafniumtetraamid als Vorstufe erwies sich schon bei den Amidinat-Liganden als gut geeignet.<sup>[88,154]</sup> Da nicht absehbar war, wieviele Pyrrolyl-Liganden an das Metallatom koordinieren, wurde zuerst ein Ansatz im Verhältnis 1:1 durchgeführt. Nach Aufarbeitung konnten jedoch nur Kristalle des Bispyrrolyl-Komplexes erhalten werden. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist die Bildung eines 1:2 Komplexes offensichtlich begünstigt. Dies konnte durch die Umsetzung von Zirconiumtetraamid mit (S)-HBPEP im Verhältnis 1:2 reproduziert werden (Schema 3.33). Diese Beobachtung, dass in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs entweder Mono- oder Bispyrrolyl-Komplexe erhalten werden, unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktionspartner, wurde auch schon von *Bochmann et al.* mit dem  $\text{DIP}_2\text{pyr}$ -Liganden gemacht.<sup>[100]</sup> **18** konnte standardanalytisch mittels NMR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



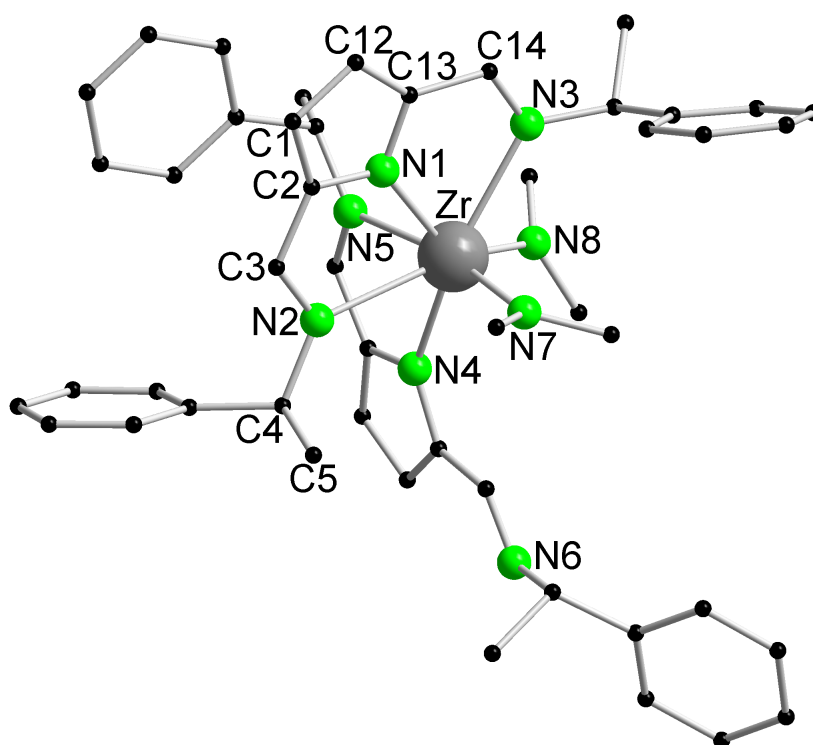
Schema 3.33.: Synthese des Pyrrolyl-Komplexes  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$  (**18**).

**18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.34). Das Zirconiumatom ist siebenfach von den Stickstoffatomen koordiniert. Aus sterischen Gründen bindet dabei ein Pyrrolyl-Ligand tridentat und der andere Pyrrolyl-Ligand bidentat an das Metallzentrum. Die nicht koordinierende Seitengruppe dreht sich um  $180^\circ$  weg vom Metallzentrum, sodass die





Stickstoffatome desselben Pyrrolyl-Liganden wieder alle in einer Ebene liegen. Die Zirconium-Stickstoff-Bindungslängen sind dabei alle recht unterschiedlich und passen sich den sterischen Gegebenheiten am Metallzentrum an. Die Bindungen zu den beiden Dimethylamid-Gruppen sind mit Zr-N7 2.063(2) Å und Zr-N8 2.089(2) Å am Kürzesten und liegen in der gleichen Größenordnung wie für den analogen Bis-Amidinat-Komplex  $[\{(S)\text{-PEBA}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$  (Zr-N 2.0617(13) Å und 2.0656(12) Å).<sup>[88]</sup> Die Zr-N1-Bindung zu dem Pyrrolyl-Stickstoffatom des tridentat gebundenen Liganden beträgt 2.223(2) Å und die beiden Bindungen des bidentat gebundenen Liganden betragen Zr-N4 2.310(2) Å und Zr-N5 2.420(2) Å. Interessanterweise sind diese beiden Bindungen fast gleich groß, obwohl das Pyrrolyl-Stickstoffatom (N4) eine negative Ladung trägt wohingegen das Imino-Stickstoffatom (N5) neutral ist. Die Koordinationssphäre wird durch die beiden Imino-Stickstoffatome des tridentat ge-



**Abbildung 3.34.:** Struktur von  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$  (**18**) im Festkörper ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°]: Zr-N1 2.223(2), Zr-N2 2.654(2), Zr-N3 2.503(2), Zr-N4 2.310(2), Zr-N5 2.420(2), Zr-N6 5.067(2), Zr-N7 2.063(2), Zr-N8 2.089(2), N1-C2 1.362(4), N1-C13 1.366(3), C1-C2 1.406(4), C2-C3 1.432(4), N2-C3 1.289(4), N2-C4 1.496(4), C12-C13 1.402(4), C13-C14 1.434(4), N3-C14 1.292(4); N1-Zr-N2 65.19(8), N1-Zr-N3 66.29(7), N2-Zr-N3 130.75(7), N4-Zr-N5 71.57(7), C2-N1-C13 106.8(2), C24-N4-C35 106.4(2).



bundenen Liganden mit den größten Bindungslängen Zr-N2 2.654(2) Å und Zr-N3 2.503(2) Å geschlossen. Der Abstand zum Imino-Stickstoffatom der nicht gebundenen Seitenkette beträgt Zr-N6 5.067(2) Å und ist damit fast genau doppelt so groß wie zu der gebundenen Seitenkette Zr-N5 2.420(2) Å des gleichen Pyrrolyl-Liganden. Die Stickstoffatome eines Pyrrolyl-Liganden liegen dabei innerhalb einer Ebene und die beiden Pyrrol-Fragmente stehen um 75° verdreht zueinander.

Der Wechsel des Bindungsmodus von tridentat nach bidentat in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs wurde beim DIP<sub>2</sub>pyr-Liganden auch schon von *Bochmann et al.* beobachtet. So bindet der sterisch anspruchsvolle Ligand in [(DIP<sub>2</sub>pyr)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] im Festkörper bidentat an das Metallzentrum. Trotz dieser bidentaten Koordination ist es auch unter Verwendung eines Überschusses an Ligand nicht möglich, einen Bis(DIP<sub>2</sub>pyr)-Komplex mit Zirconium zu erhalten.<sup>[100,102]</sup>

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren für **18** zeigen bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale. Durch Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren bei 233 K in einer THF-Lösung können gut aufgelöste Spektren erhalten werden, die die erwarteten Signale und Aufspaltungsmuster zeigen. Für die Pyrrolyl-Liganden wird ein doppelter Signalsatz im Verhältnis 1:1 erhalten, was für eine bidentate Koordination der beiden Liganden in Lösung spricht. Die Signale für die koordinierenden und die freien Seitenketten unterscheiden sich dabei viel deutlicher in ihrer chemischen Verschiebung, als dies bei dem homoleptischen Komplex **17** der Fall ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird das Signal der Imino-Gruppe bei 8.58 ppm der koordinierenden und das bei 7.67 ppm der freien Seitenkette zugeordnet. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist die unterschiedliche chemische Verschiebung der koordinierenden und der freien NCH-Seitengruppen bei 61.6 ppm und 39.6 ppm besonders deutlich. Für den Monopyrrolyl-Komplex [(DIP<sub>2</sub>pyr)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] von *Bochmann et al.* konnte durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie ebenfalls ein bidentater Koordinationsmodus in Lösung nachgewiesen werden.<sup>[100]</sup> Das EI-Massenspektrum, IR-Spektrum und die Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche Synthese von **18**.

Die beiden Dimethylamid-Liganden in **18** können durch Protonierung relativ leicht abgespalten werden. Aus diesem Grund ist diese Verbindung auch als Katalysator interessant und wurde ebenfalls in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht. Die Zyklisierung von **20a** erfolgte nach 57 h quantitativ. Jedoch wurden dafür wie



schon bei [ $\{(S)\text{-PEBA}\}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ ] Temperaturen von 140°C benötigt, die eine enantioselektive Kontrolle der Reaktion erschweren.<sup>[88]</sup> Für das Substrat **21a** konnte auch nach 150 Stunden bei 140°C kein vollständiger Umsatz erhalten werden, weshalb weitere katalytische Untersuchungen vorerst eingestellt wurden.

Bei der Umsetzung von  $\text{Y}(\text{BTSA})_3$  mit (*S*)-HBPEP konnte bis jetzt kein Produkt isoliert und charakterisiert werden, da sich wahrscheinlich ein Produktgemisch aus Mono-, Bis- und Trispyrrolyl-Komplexen bildet. Dies wurde für den  $\text{DIP}_2\text{pyr}$ -Liganden auch schon von *Bochmann et al.* im NMR-Spektrum beobachtet, konnte allerdings präparativ nicht isoliert werden.<sup>[100]</sup> *Mashima et al.* gelang es dann 2001 [ $(\text{DIP}_2\text{pyr})_2\text{Y}(\text{BTSA})$ ] zu isolieren und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Für weitere verschieden substituierte Pyrrolyl-Liganden wurde dabei beobachtet, dass es stark auf den sterischen Anspruch des Pyrrolyl-Liganden ankommt und dass bei einem 1:1 oder 1:2 Ansatz zwar das gewünschte Produkt als Mono- bzw. Bispyrrolyl-Komplex entsteht, aber immer auch geringe Mengen an homoleptischem Komplex.<sup>[63]</sup>



## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Allgemeine Arbeitstechniken

#### 4.1.1. Inertgastechnik

Die Reaktionen mit luftempfindlichen Verbindungen wurden unter Ausschluss von Luft und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Dazu wurden die Schlenk-Glasgeräte über Nacht in einem Trockenschrank bei 120 °C getrocknet. Die Reaktionskolben wurden an eine Glasvakuumapparatur angeschlossen und nach dem Evakuieren mit trockenem Inertgas (Stickstoff oder Argon) geflutet. Zur stöchiometrischen Einwaage der Substanzen wurden die Glasgeräte in Gloveboxen der Firma *MBraun* mit einer Argon-Atmosphäre eingeschleust.

#### 4.1.2. Vakuumanlage

Die Vakuumanlage besteht aus einer Glasapparatur, die über eine Kühlfalle an eine Drehschieberpumpe angeschlossen ist. Als Endvakuum wird ein Druck von ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar erreicht.

#### 4.1.3. Trocknung der Lösungsmittel

Toluol, *n*-Pentan, *n*-Heptan und Diethylether wurden aus einer Lösungsmittel-trocknungsanlage (SPS-800) der Firma *MBraun* entnommen und direkt eingesetzt, während THF zusätzlich über Kalium/Benzophenon in einer Stickstoffatmosphäre mehrere Stunden refluxiert und dann abdestilliert wurde. Dichlormethan wurde in einer Destillationsapparatur über Calciumhydrid getrocknet. Die Lagerung der Lösungsmittel erfolgte in Glasgefäßen unter Schutzgas. Für die Synthese der Komplexverbindungen wurden die Lösungsmittel in Schlenkkolben direkt mit einem Schliff an eine Glasvakuumapparatur angeschlossen und die Lösungsmittel darin über Lithiumaluminiumhydrid gelagert. Bei -78 °C wurden diese direkt auf den Reaktionsansatz kondensiert. Deuterierte Lösungsmittel ( $C_6D_6$ ,  $D_8$ -THF) wurden entgast und über Natrium/Kalium Legierung gelagert.



## 4.2. Charakterisierung der Verbindungen

Die NMR-Spektren wurden auf einem Avance 300 MHz, einem Avance 400 MHz und einem Ascend 400 MHz FT-NMR-Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (ppm) sind auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ) und  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $^{19}\text{F}$ ) als externen Standard referenziert.

Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte an einem Tensor 37-Spektrometer der Firma *Bruker*. Dabei wurden folgende Zuordnungen getroffen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

Massenspektren wurden auf einem MAT 8200 der Firma *Finnigan* und einem DFS der Firma *Thermo Scientific* gemessen.

Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

## 4.3. Synthesevorschriften und Analytik

### 4.3.1. Darstellung bekannter Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt:

$\text{LnCl}_3$  (Ln = Sc, Y, Nd, Lu),<sup>[187]</sup>  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_n$  (Ln = Sc, Lu),<sup>[188]</sup>  $\text{Y}(\text{BTSA})_3$ ,<sup>[189]</sup>  
 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ,<sup>[190]</sup>  $\text{KCH}(\text{TMS})_2$ ,<sup>[177]</sup> 2,5-Diformylpyrrol,<sup>[97]</sup> (S)-PEC,<sup>[160,161]</sup> (S)-LiPETA.<sup>[156]</sup>

### 4.3.2. Darstellung der chiralen Liganden

#### 4.3.2.1. (R,R)-N,N'-Bis-(1-cyclohexylethyl)benzamidin ((R)-HCEBA)

Zu einer Lösung aus 55 ml wässriger 10%iger Natriumhydroxid-Lösung und 10 ml (8.66 g, 68.1 mmol) (R)-1-Cyclohexylethylamin werden 8.30 ml (10.05 g, 71.5 mmol) Benzoylchlorid zugetropft. Es wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der entstandene Feststoff abfiltriert. Der farblose Rückstand wird mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das (R)-N-(1-Cyclohexylethyl)benzamid wird als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 14.0 g (60.5 mmol, 89%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 8.10 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1 H, NH), 7.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2 H, *m*-Ph), 7.50 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 1 H, *p*-Ph), 7.44 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2 H, *o*-Ph), 3.84 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 1 H, NCH), 1.76 - 1.69 (m, 4 H, Cyclohexyl-*H*), 1.61 - 1.59 (m, 1 H, Cyclohexyl-*H*), 1.45 - 1.37 (m, 1 H, Cyclohexyl-*H*), 1.20 - 1.09 (m, 6 H, Cyclohexyl-*H* und  $\text{CH}_3$ ), 0.99 - 0.90 (m, 2 H, Cyclohexyl-*H*). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 165.61 (CO), 135.02 (*i*-Ph), 130.88 (Ph), 128.14 (Ph), 127.27 (Ph), 49.22 (NCH), 42.44 (Cyclohexyl-CH), 29.30 ( $\text{CH}_2$ ), 29.02 ( $\text{CH}_2$ ), 26.05 ( $\text{CH}_2$ ), 25.78 ( $\text{CH}_2$ ), 17.72 ( $\text{CH}_3$ ).

Eine Lösung aus 14.0 g (60.5 mmol) Cyclohexylethyl-benzamid und 7.75 ml (7.13 g, 66.6 mmol) 2,6-Lutidin gelöst in 150 ml trockenem Dichlormethan wird im Wasserbad gekühlt. Anschließend wird 5.20 ml (7.68 g, 60.5 mmol) Oxalylchlorid gelöst in 50 ml Dichlormethan langsam zu der Reaktionsmischung zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei rotbraun und wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der dunkelbraune Rückstand zweimal mit je 100 ml trockenem Pentan extrahiert. Von den vereinigten Extrakten wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene rotbraune Öl wird im Vakuum destilliert. Bei 125 °C und  $3.4 \cdot 10^{-2}$  mbar werden 12.04 g (48.2 mmol, 80%) des leicht gelben (*R*)-*N*-(1-Cyclohexylethyl)benzimidoylchlorides erhalten.

Das Cyclohexylethyl-benzimidoylchlorid (12.04 g, 48.2 mmol) wird in 50 ml trockenem Toluol gelöst und 7.08 ml (6.13 g, 48.2 mmol) (*R*)-1-Cyclohexylethylamin werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird dabei heiß und für 15 h unter Rückfluss gerührt. Am Anfang fallen Hydrochloride aus, die sich bei größerer Hitze wieder lösen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Hydrochlorid als farbloser Feststoff aus. Es wird mit wenig kaltem Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält das (*R*)-1-Cyclohexylethyl-benzimidamid-hydrochlorid als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 16.23 g (43.0 mmol, 89%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 10.46 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.6$  Hz, 2 H, NH), 7.64 - 7.56 (m, 3 H, Ph), 7.25 (s, 2 H, Ph), 2.86 - 2.77 (m, 2 H, NCH), 1.77 - 1.59 (m, 10 H, Cyclohexyl-*H*), 1.39 - 1.34 (m, 2 H, Cyclohexyl-*H*), 1.24 - 1.07 (m, 12 H, Cyclohexyl-*H* und  $\text{CH}_3$ ), 0.99 - 0.84 (m, 4 H, Cyclohexyl-*H*). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 166.10 (NCN), 131.82 (*i*-Ph), 129.80 (Ph), 127.10 (Ph), 126.87 (Ph), 56.69 (NCH), 43.38 (Cyclohexyl-CH), 29.39 ( $\text{CH}_2$ ), 29.03 ( $\text{CH}_2$ ),



26.11 (CH<sub>2</sub>), 26.06 (CH<sub>2</sub>), 19.13 (CH<sub>3</sub>). - HR-ESI-MS (Toluol):  $m/z = 717.57$  ( $[(\text{HCEBA})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}]^+$ ), berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>Cl: 717.56. - IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3249 (w), 3154 (w), 3096 (w), 3032 (m), 2969 (m), 2928 (vs), 2852 (vs), 2669 (w), 2019 (w), 1939 (w), 1627 (vs), 1611 (w), 1572 (s), 1468 (w), 1448 (s), 1380 (m), 1323 (w), 1315 (m), 1288 (w), 1265 (w), 1240 (w), 1191 (w), 1174 (w), 1140 (m), 1080 (w), 1044 (w), 1015 (w), 1000 (w), 951 (w), 890 (w), 864 (w), 854 (w), 792 (s), 742 (m), 720 (s), 687 (w), 668 (w), 494 (w), 443 (w), 429 (w), 410 (w), 384 (w), 362 (w). - EA: berechnet (%) für C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>Cl (377.006 g/mol): C 73.27; H 9.89, N 7.43; gefunden: C 72.19, H 8.71, N 7.42.

Bei Raumtemperatur werden 0.80 g (2.12 mmol) (*R*)-HCEBA·HCl in 20 ml Toluol suspendiert und 1.0 ml (2.5 M in *n*-Hexan, 2.50 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung langsam zugetropft. Die Suspension wird dabei klar und die farblose Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 30 ml gesättigter Natrium-hydrogencarbonat-Lösung gequenchet. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und waschen mit 10 ml Pentan wird das (*R*)-1-Cyclohexylethyl-benzamidin als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 0.70 g (2.06 mmol, 97%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>6</sub>-DMSO, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.42 - 7.32 (m, 3 H, Ph), 7.14 - 7.11 (m, 2 H, Ph), 5.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 1 H, NH), 3.85 (br, 1 H, NCH), 2.67 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.4 Hz, 1 H, NHCH), 1.71 - 1.62 (m, 10 H, Cyclohexyl-*H*), 1.14 - 0.77 (m, 18 H, Cyclohexyl-*H* und CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, D<sub>6</sub>-DMSO, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 155.91 (NCN), 136.90 (*i*-Ph), 128.05 (Ph), 127.88 (Ph), 127.40 (Ph), 57.89 (NHCH), 48.87 (NCH), 45.13 (NHCH-Cyclohexyl-CH), 41.38 (NCH-Cyclohexyl-CH), 29.95 (CH<sub>2</sub>), 29.65 (CH<sub>2</sub>), 28.36 (CH<sub>2</sub>), 28.03 (CH<sub>2</sub>), 26.41 (CH<sub>2</sub>), 26.14 (CH<sub>2</sub>), 21.16 (NCHCH<sub>3</sub>) 16.65 (NHCHCH<sub>3</sub>).

#### 4.3.2.2. Lithium-*N,N'*-bis-((*R*)-1-cyclohexylethyl)benzamidinat ((*R*)-LiCEBA)

In 50 ml trockenem Toluol werden bei Raumtemperatur 1.50 g (3.98 mmol) (*R*)-HCEBA·HCl suspendiert und 3.42 ml (2.5 M in *n*-Hexan, 8.55 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung langsam zugetropft. Die hell gelbe Lösung wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und dann im Vakuum



getrocknet. Das Produkt mit 1eq Lithiumchlorid wird als farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 1.14 g (2.93 mmol, 74%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.26 - 7.20 (m, 4 H, Ph), 7.12 - 7.08 (m, 1 H, Ph), 2.91 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$  Hz, 2 H, NCH), 1.95 - 1.70 (m, 11 H, Cyclohexyl-H), 1.37 - 1.21 (m, 11 H, Cyclohexyl-H), 1.06 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 176.79 (NCN), 139.18 (*i*-Ph), 128.25 (Ph), 127.89 (Ph), 127.10 (Ph), 56.75 (NCH), 47.10 (Cyclohexyl-CH), 30.83 ( $\text{CH}_2$ ), 30.54 ( $\text{CH}_2$ ), 27.48 ( $\text{CH}_2$ ), 27.27 ( $\text{CH}_2$ ), 27.18 ( $\text{CH}_2$ ), 22.38 ( $\text{CH}_3$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3442 (w), 3080 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2921 (vs), 2850 (vs), 2665 (w), 1637 (vs), 1600 (m), 1578 (w), 1559 (w), 1480 (s), 1447 (s), 1366 (m), 1333 (m), 1292 (m), 1260 (m), 1189 (w), 1157 (w), 1123 (w), 1071 (w), 1026 (s), 915 (w), 890 (m), 861 (w), 841 (w), 798 (m), 768 (m), 701 (vs), 669 (w), 556 (w), 505 (w), 446 (m), 391 (w). - EA: berechnet (%) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{Li}\cdot\text{LiCl}$  (388.872 g/mol): C 71.04; H 9.07, N 7.20; gefunden: C 72.05, H 9.18, N 6.89.

#### 4.3.2.3. Lithium-*N,N'*-bis-((*S*)-1-phenylethyl)acetamidinat ((*S*)-LiPEAA)

0.92 g (3.68 mmol) (*S*)-PEC werden in 20 ml Diethylether gelöst und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann werden 2.3 ml (1.60 M in Diethylether, 3.68 mmol) MeLi-Lösung zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 25 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man einen orangefarbenen Feststoff mit einer Ausbeute von 0.85 g (3.12 mmol, 85%).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_8$ -THF, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.30 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4 H, Ph), 7.14 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4 H, Ph), 7.00 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2 H, Ph), 4.41 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2 H, CH), 1.58 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.21 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CHCH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{D}_8$ -THF, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 170.51 (NCN), 153.77 (*i*-Ph), 128.33 (Ph), 127.47 (Ph), 125.60 (Ph), 57.46 (CH), 29.11 ( $\text{CHCH}_3$ ), 12.11 ( $\text{CCH}_3$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3428 (w), 3058 (w), 3023 (w), 2963 (m), 2922 (w), 2861 (w), 1947 (w), 1871 (w), 1808 (w), 1646 (m), 1621 (m), 1601 (w), 1583 (w), 1488 (s), 1446 (s), 1405 (w), 1363 (w), 1342 (w), 1321 (m), 1299 (w), 1269 (w), 1206 (w), 1173 (w), 1152 (w), 1091 (m), 1068 (w), 1024 (m), 1001 (w), 909 (w), 844 (w), 816 (w), 758 (s), 698 (vs), 614 (w), 585 (w), 496 (w), 439 (m), 356 (w).





#### 4.3.2.4. (*S,S*)-*N,N'*-(Pyrrol)bis(methanylyliden)bis(1-phenylethylamin) (*(S)*-HBPEP)

2.15 g (17.46 mmol) 2,5-Diformylpyrrol werden in 50 ml absolutem Diethylether suspendiert und 4.46 ml (34.90 mmol) (*S*)-1-Phenylethylamin zugeben. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Nach 3 h rühren bei Raumtemperatur wird eine klare gelbe Lösung beobachtet und die wässrige Phase setzt sich am Kolbenboden ab. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und die Verbindung als farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 3.20 g (9.71 mmol, 56%) erhalten. Einkristalle können aus einer gesättigten Diethylether Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 11.62 (br, 1 H, *NH*), 8.28 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{imino}}$ ), 7.41 - 7.38 (m, 4 H, Ph), 7.35 - 7.30 (m, 4 H, Ph), 7.25 - 7.19 (m, 2 H, Ph), 6.59 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{pyrrol}}$ ), 4.48 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2 H, *NCH*), 1.47 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 150.60 ( $\text{NC}_{\text{imino}}$ ), 145.25 (*i*-Ph), 132.75 (2,5- $\text{C}_{\text{pyrrol}}$ ), 128.24 (Ph), 126.62 (Ph), 126.54 (Ph), 112.88 (3,4- $\text{C}_{\text{pyrrol}}$ ), 68.49 (*NCH*), 24.63 ( $\text{CH}_3$ ). - EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 329 ( $[\text{M}]^+$ , 23), 224 ( $[\text{M} - \text{PhEt}]^+$ , 25), 207 ( $[\text{M} - \text{PhEt} - \text{Me}]^+$ , 9), 106 ( $[\text{PhEt}]^+$ , 100), 79 ( $[\text{Pyrrol} + \text{CH}]^+$ , 18), 77 ( $[\text{Ph}]^+$ , 13). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3454 (s), 3085 (w), 3056 (w), 3033 (w), 2962 (m), 2924 (w), 2862 (m), 1948 (w), 1875 (w), 1804 (w), 1699 (m), 1630 (vs), 1599 (w), 1582 (w), 1557 (w), 1488 (m), 1450 (m), 1428 (m), 1364 (m), 1335 (w), 1311 (m), 1277 (w), 1255 (w), 1218 (m), 1175 (s), 1117 (m), 1080 (s), 1036 (m), 1009 (w), 995 (w), 959 (m), 911 (m), 852 (w), 817 (w), 777 (vs), 758 (vs), 698 (vs), 685 (m), 615 (m), 595 (s), 542 (vs), 425 (w), 394 (w), 379 (w). - EA: berechnet (%) für  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3$  (329.438 g/mol): C 80.21; H 7.04, N 12.76; gefunden: C 80.11, H 7.07, N 12.52.

#### 4.3.2.5. Kalium-(((*S*)-1-phenylethyl)imino)methyl)pyrrol (*(S)*-KBPEP)

Zu 1.30 g (3.95 mmol) (*S*)-HBPEP und 206 mg (5.13 mmol) Kaliumhydrid werden 25 ml trockenes THF gegeben (Gasentwicklung) und die tief rote Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 25 ml Pentan für 1 h gerührt und



anschließend im Vakuum getrocknet. Die Verbindung wird als hell brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.06 g (2.88 mmol, 73%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 8.23 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Imino}}$ ), 7.06 - 7.01 (m, 10 H, Ph), 6.98 - 6.94 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$ ), 4.09 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2 H, NCH), 1.42 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 158.33 ( $\text{NC}_{\text{Imino}}$ ), 146.58 (*i*-Ph), 143.91 (2,5- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 129.13 (Ph), 126.94 (Ph), 126.76 (Ph), 119.34 (3,4- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 69.79 (NCH), 25.08 ( $\text{CH}_3$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3081 (w), 3062 (w), 3025 (w), 2965 (m), 2923 (m), 2842 (m), 1654 (w), 1622 (w), 1597 (vs), 1491 (m), 1450 (m), 1405 (m), 1367 (w), 1343 (s), 1312 (s), 1294 (w), 1273 (w), 1199 (w), 1171 (w), 1109 (w), 1082 (m), 1061 (w), 1029 (m), 1016 (w), 987 (w), 967 (w), 905 (m), 835 (m), 777 (m), 751 (s), 699 (vs), 615 (w), 549 (s), 529 (m), 473 (w), 450 (w), 413 (w), 379 (w).

#### 4.3.2.6. (*S,S*)-*N,N'*-(Pyrrol)bis(methanylyliden)bis(1,2,3,4-tetrahydro-naphthalen-1-amin) ((*S*)-HTHNP)

1.78 g (14.42 mmol) 2,5-Diformylpyrrol werden in 35 ml Ethanol gelöst und 4.20 ml (28.80 mmol) (*S*)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-amin zugegeben. Die Lösung wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit 20 ml Pentan gewaschen wird. Aus einer heiß gesättigten Ethanol-Lösung können 4.50 g (11.80 mmol, 82%) farblose Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 10.08 (br, 1 H, NH), 7.79 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Imino}}$ ), 7.09 - 6.95 (m, 8 H, Ph), 6.38 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$ ), 4.19 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 2 H, Cyclohexyl-CH), 2.67 - 2.51 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 - 1.76 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 - 1.64 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54 - 1.46 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 150.06 ( $\text{NC}_{\text{Imino}}$ ), 137.89 (*i*-Ph), 137.19 (*i*-Ph), 133.30 (2,5- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 129.31 (Ph), 127.04 (Ph), 126.10 (Ph), 114.30 (3,4- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 68.27 (NCH), 31.89 ( $\text{CH}_2$ ), 29.75 ( $\text{CH}_2$ ), 20.23 ( $\text{CH}_2$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3462 (s), 3067 (m), 3017 (w), 2963 (m), 2937 (w), 2921 (m), 2873 (w), 2855 (w), 2836 (w), 2665 (w), 1947 (w), 1922 (w), 1773 (w), 1699 (w), 1685 (w), 1627 (vs), 1576 (w), 1559 (w), 1542 (w), 1507 (w), 1490 (m), 1448 (m), 1428 (m), 1376 (w), 1358 (w), 1343 (w), 1324 (m), 1273 (w), 1254 (m), 1211 (w), 1179 (s), 1139 (w), 1116 (w), 1070 (s), 1037 (m), 1002 (m), 965 (w), 953 (w), 922 (m), 891 (w), 873 (w), 850 (m), 824 (s), 793 (m), 772 (s), 757 (m), 740 (s), 732 (w), 703 (w), 678 (s), 620 (w), 586 (w), 559 (vs),



507 (w), 465 (m), 447 (s), 415 (w), 366 (w). - EA: berechnet (%) für  $C_{26}H_{27}N_3$  (381.513 g/mol): C 81.85; H 7.13, N 11.01; gefunden: C 80.94, H 6.41, N 11.07.

#### 4.3.2.7. Kalium-(((S)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen))imino)methyl)pyrrol ((S)-KTHNP)

Zu 2.90 g (7.60 mmol) (S)-HTHNP und 396 mg (9.88 mmol) Kaliumhydrid werden 50 ml trockenes THF gegeben (Gasentwicklung) und die Lösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Verbindung wird als hell gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 2.70 g (6.43 mmol, 85%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 8.16 - 8.14 (m, 2 H,  $CH_{\text{Imino}}$ ), 7.02 - 6.89 (m, 8 H, Ph), 6.87 - 6.79 (m, 2 H,  $CH_{\text{Pyrrol}}$ ), 4.02 - 3.98 (m, 2 H, Cyclohexyl-CH), 2.64 - 2.55 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 1.77 - 1.63 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 1.61 - 1.46 (m, 4 H,  $CH_2$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 159.18 ( $NC_{\text{Imino}}$ ), 143.41 (*i*-Ph), 139.52 (*i*-Ph), 137.12 (2,5- $C_{\text{Pyrrol}}$ ), 129.53 (Ph), 126.76 (Ph), 126.27 (Ph), 118.80 (3,4- $C_{\text{Pyrrol}}$ ), 68.54 (NCH), 32.54 ( $CH_2$ ), 29.92 ( $CH_2$ ), 20.98 ( $CH_2$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3062 (w), 3014 (w), 2926 (m), 2833 (w), 2668 (w), 1596 (vs), 1488 (m), 1449 (m), 1400 (m), 1296 (s), 1189 (w), 1155 (w), 1116 (w), 1071 (s), 1031 (s), 1000 (w), 966 (w), 924 (m), 899 (w), 870 (w), 849 (w), 823 (w), 797 (w), 764 (m), 739 (vs), 696 (w), 660 (w), 624 (w), 593 (w), 548 (w), 477 (w), 439 (m), 388 (w).

### 4.3.3. Darstellung des Monoamidinat-Lanthan-Komplexes

#### 4.3.3.1. [ $\{(S)\text{-PETA}\}\text{LaI}_4\text{Li}_2(\text{thf})_4$ ] (1)

Auf 223 mg (0.428 mmol)  $\text{LaI}_3$  und 135 mg (0.428 mmol) (S)-LiPETA werden 10 ml THF kondensiert, für 2 h bei 65 °C und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Toluol extrahiert und dabei für 30 min bei 100 °C gerührt. Nach dem Filtrieren wird von dem klaren gelben Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mit 10 ml Pentan gewaschen. Der hellgelbe Feststoff kann aus heißem Toluol mit einer Ausbeute von 210 mg (0.167 mmol, 39%) umkristallisiert werden.



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.84 - 7.82 (m, 4 H, Ph), 7.40 - 7.35 (m, 4 H, Ph), 7.14 - 7.09 (m, 2 H, Ph), 5.39 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2 H, CH), 3.79 - 3.75 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.23 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) 1.37 - 1.33 (m, 16 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.20 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 181.43 (NCN), 148.37 (*i*-Ph), 128.97 (Ph), 127.47 (Ph), 126.55 (Ph), 69.48 ( $\text{OCH}_2$ ), 56.58 (CH), 41.88 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.65 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.99 ( $\text{CH}_3$ ), 25.36 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3357 (m), 3058 (w), 3027 (w), 2974 (m), 2877 (m), 1612 (vs), 1548 (w), 1493 (m), 1448 (s), 1397 (w), 1379 (w), 1335 (w), 1300 (w), 1275 (w), 1201 (w), 1146 (w), 1121 (w), 1072 (w), 1041 (vs), 913 (w), 890 (s), 758 (m), 728 (w), 700 (vs), 669 (w), 610 (w), 588 (w), 544 (w), 367 (w). - EA: berechnet (%) für  $\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}_4\text{Li}_2\text{La}$  (1256.281 g/mol): C 35.37; H 4.73, N 2.23; gefunden: C 35.84, H 4.60, N 2.09.

### 4.3.4. Darstellung der Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe

#### 4.3.4.1. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{ScCl}]$ (2)

Auf 76 mg (0.503 mmol)  $\text{ScCl}_3$  und 317 mg (1.007 mmol) (*S*)-LiPETA werden 10 ml THF kondensiert und für 6 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen. Es wird mit 10 ml Toluol extrahiert und von dem klaren Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach dem Waschen mit 10 ml Pentan wird das Produkt aus einer heiß gesättigten Toluol Lösung als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 140 mg (0.201 mmol, 40%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.50 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 8 H, *o*-Ph), 7.25 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.08 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4 H, *p*-Ph), 4.83 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 4 H, CH), 1.73 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.06 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 187.26 (NCN), 148.18 (*i*-Ph), 128.60 (Ph), 126.96 (Ph), 126.45 (Ph), 55.93 (CH), 41.20 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.04 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.45 ( $\text{CH}_3$ ). - EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 694 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 659 ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 13), 607 ( $[\text{M} - t\text{Bu} - 2 \text{CH}_3]^+$ , 10), 601 ( $[\text{M} - \text{Cl} - t\text{Bu}]^+$ , 21), 589 ( $[\text{M} - \text{PhEt}]^+$ , 100), 501 (17), 449 ( $[\text{M} - 2 t\text{Bu} - \text{PhEtNC}]^+$ , 7), 425 (15), 410 (14). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3482 (w), 3082 (w), 3059 (w), 3024 (w), 2964 (m), 2925 (w), 2870 (w), 1947 (w), 1872 (w), 1803 (w), 1772 (w), 1631 (m), 1602 (w), 1583 (w), 1543 (w), 1490 (m),



1476 (w), 1446 (w), 1430 (w), 1401 (w), 1361 (m), 1336 (w), 1297 (m), 1253 (w), 1189 (w), 1156 (m), 1074 (w), 1026 (m), 966 (w), 909 (w), 841 (w), 791 (w), 758 (m), 697 (vs), 670 (w), 624 (w), 612 (w), 587 (w), 537 (w), 509 (w), 476 (m), 417 (w), 365 (s). - EA: berechnet (%) für  $C_{42}H_{54}N_4ClSc \cdot 1/3 LiCl$  (709.355 g/mol): C 71.10; H 7.67, N 7.90; gefunden: C 71.12, H 7.38, N 7.93.

#### 4.3.4.2. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2Y\text{-}\mu\text{-Cl}]_2$ (3)

Auf 79 mg (0.406 mmol)  $YCl_3$  und 255 mg (0.812 mmol) (S)-LiPETA werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Toluol extrahiert. Nach dem Filtrieren wird von dem klaren gelben Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff aus heißem Toluol mit einer Ausbeute von 123 mg (0.166 mmol, 41%) umkristallisiert.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.73 - 7.70 (m, 4 H, Ph), 7.38 - 7.33 (m, 4 H, Ph), 7.16 - 7.08 (m, 12 H, Ph), 5.33 (q,  $^3J_{H,H} = 5.7$  Hz, 2 H, CH), 4.21 (q,  $^3J_{H,H} = 6.0$  Hz, 2 H, CH), 2.04 (d,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 6 H,  $CH_3$ ), 1.18 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.68 (d,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 6 H,  $CH_3$ ). -  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 184.17 (d,  $^2J_{C,Y} = 1.5$  Hz, NCN), 150.84 (*i*-Ph), 146.67 (*i*-Ph), 127.91 (Ph), 127.07 (Ph), 125.87 (Ph), 55.97 (CH), 54.59 (CH), 41.13 (d,  $^3J_{C,Y} = 3.9$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ), 30.54 ( $C(CH_3)_3$ ), 29.46 ( $CH_3$ ), 25.52 ( $CH_3$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3482 (w), 3083 (w), 3059 (w), 3023 (w), 2966 (m), 2923 (w), 2870 (w), 1945 (w), 1877 (w), 1807 (w), 1631 (m), 1601 (w), 1583 (w), 1549 (w), 1491 (m), 1446 (w), 1420 (w), 1406 (m), 1363 (m), 1322 (w), 1299 (m), 1271 (w), 1253 (w), 1220 (w), 1187 (m), 1151 (m), 1069 (m), 1027 (m), 968 (w), 909 (w), 843 (w), 794 (w), 753 (m), 698 (vs), 673 (w), 613 (w), 589 (w), 529 (w), 500 (w), 456 (w), 396 (m), 363 (w). - EA: berechnet (%) für  $C_{42}H_{54}N_4ClY$  (739.264 g/mol): C 68.24; H 7.36, N 7.58; gefunden: C 67.88, H 7.23, N 7.23.

#### 4.3.4.3. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2Nd\text{-}\mu\text{-Cl}]_2$ (4)

Auf 95 mg (0.378 mmol)  $NdCl_3$  und 237 mg (0.755 mmol) (S)-LiPETA werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Toluol extrahiert und für 30 min bei 100 °C gerührt. Nach dem Filtrieren wird von dem klaren hellblauen Filtrat das



Lösungsmittel im Vakuum entfernt, mit 10 ml Pentan gewaschen und der hellblaue Feststoff aus heißem Toluol mit einer Ausbeute von 80 mg (0.101 mmol, 27%) umkristallisiert.

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3482 (w), 3060 (w), 3026 (w), 2963 (m), 2922 (w), 2869 (w), 1967 (w), 1869 (w), 1717 (w), 1699 (w), 1684 (w), 1653 (w), 1630 (s), 1583 (w), 1558 (w), 1541 (w), 1490 (s), 1476 (m), 1448 (m), 1397 (w), 1363 (m), 1277 (w), 1252 (w), 1191 (m), 1147 (w), 1066 (m), 1026 (m), 937 (w), 909 (w), 843 (w), 755 (m), 697 (vs), 668 (w), 613 (w), 543 (m), 368 (w). - EA: berechnet (%) für C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>ClNd (794.600 g/mol): C 63.48; H 6.85, N 7.05; gefunden: C 63.71, H 6.89, N 6.96.

#### 4.3.4.4. [{{(R)-CEBA}}<sub>2</sub>Y- $\mu$ -Cl]<sub>2</sub> (5)

Auf 97 mg (0.498 mmol) YCl<sub>3</sub> und 345 mg (0.996 mmol) (R)-LiCEBA·LiCl werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend mit 10 ml Toluol extrahiert. Nach dem Filtrieren wird mit 10 ml Pentan gewaschen und die Verbindung aus einer gesättigten Toluol Lösung mit einer Ausbeute von 100 mg (0.124 mmol, 25%) umkristallisiert.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>8</sub>-THF, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.40 - 7.27 (m, 6 H, Ph), 7.16 - 7.11 (m, 4 H, Ph), 2.54 (br, 4 H, NCH), 1.79 - 1.65 (m, 20 H, Cyclohexyl-H), 1.40 (br, 4 H, Cyclohexyl-H), 1.29 - 1.16 (m, 10 H, Cyclohexyl-H), 1.09 - 1.04 (m, 16 H, CH<sub>3</sub> und Cyclohexyl-H), 0.67 - 0.64 (m, 6 H, Cyclohexyl-H). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, D<sub>8</sub>-THF, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 179.95 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,Y</sub> = 7.0 Hz, NCN), 136.92 (*i*-Ph), 129.81 (Ph), 128.92 (Ph), 128.74 (Ph), 128.64 (Ph), 128.44 (Ph), 127.91 (Ph), 59.25 (NCH), 45.83 (Cyclohexyl-CH), 32.83 (CH<sub>2</sub>), 30.93 (CH<sub>2</sub>), 27.75 (CH<sub>2</sub>), 27.58 (CH<sub>2</sub>), 22.39 (CH<sub>3</sub>), 21.62 (CH<sub>3</sub>). - IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3441 (w), 3058 (w), 3024 (w), 2921 (vs), 2850 (s), 2665 (w), 1636 (vs), 1600 (w), 1578 (w), 1480 (w), 1447 (vs), 1366 (m), 1336 (m), 1292 (m), 1261 (m), 1189 (w), 1152 (w), 1130 (w), 1103 (w), 1073 (w), 1027 (w), 969 (w), 915 (w), 891 (m), 841 (w), 773 (s), 730 (w), 701 (vs), 668 (w), 627 (w), 599 (w), 556 (w), 509 (w), 393 (w), 354 (w). - EA: berechnet (%) für C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>ClY (803.434 g/mol): C 68.77; H 8.78, N 6.97; gefunden: C 68.16, H 8.62, N 6.32.



#### 4.3.4.5. [ $\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Lu-}\mu\text{-Cl}\}_2$ (6)

Methode A:

Auf 228 mg (0.810 mmol)  $\text{LuCl}_3$  und 630 mg (1.620 mmol)  $(R)\text{-LiCEBA}\cdot\text{LiCl}$  werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und dann mit 10 ml Toluol extrahiert. Nach dem Filtrieren wird mit 10 ml Pentan gewaschen und die Verbindung als farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 375 mg (0.422 mmol, 52%) erhalten. Einkristalle werden aus einer gesättigten Toluol Lösung erhalten.

Methode B:

Auf 95 mg (0.337 mmol)  $\text{LuCl}_3$ , 254 mg (0.675 mmol)  $(R)\text{-HCEBA}\cdot\text{HCl}$  und 269 mg (1.349 mmol) KBTSA werden 10 ml THF kondensiert und für 2 Tage bei 65 °C gerührt. Der feine Niederschlag wird über Nacht abgesetzt und dann filtriert. Von dem klaren, hell gelben Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen. Aus einer heiß gesättigten Toluol Lösung können 85 mg (0.096 mmol, 28%) farblose Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.42 - 7.06 (m, 10 H, Ph), 2.86 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Hz, 1 H, NCH), 2.61 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 3 H, NCH), 2.21 (br, 1 H, Cyclohexyl-H), 1.99 (br, 1 H, Cyclohexyl-H), 1.73 - 1.52 (m, 18 H, Cyclohexyl-H), 1.44 - 1.33 (m, 4 H, Cyclohexyl-H), 1.27 - 1.21 (m, 8 H, Cyclohexyl-H), 1.17 - 1.13 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 - 0.97 (m, 4 H, Cyclohexyl-H), 0.92 - 0.85 (m, 2 H, Cyclohexyl-H), 0.73 - 0.49 (m, 6 H, Cyclohexyl-H). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 180.85 (NCN), 177.69 (NCN), 138.22 (*i*-Ph), 137.77 (*i*-Ph), 129.83 (Ph), 128.90 (Ph), 128.50 (Ph), 128.33 (Ph), 127.97 (Ph), 127.85 (Ph), 59.52 (NCH), 59.04 (NCH), 45.56 (Cyclohexyl-CH), 45.06 (Cyclohexyl-CH), 33.10 ( $\text{CH}_2$ ), 32.77 ( $\text{CH}_2$ ), 31.17 ( $\text{CH}_2$ ), 29.58 ( $\text{CH}_2$ ), 28.05 ( $\text{CH}_2$ ), 27.81 ( $\text{CH}_2$ ), 27.44 ( $\text{CH}_2$ ), 27.34 ( $\text{CH}_2$ ), 22.29 ( $\text{CH}_3$ ), 21.30 ( $\text{CH}_3$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3442 (w), 3058 (w), 3024 (w), 2921 (vs), 2850 (s), 2665 (w), 1637 (vs), 1600 (w), 1577 (w), 1559 (w), 1540 (w), 1447 (vs), 1367 (m), 1339 (m), 1294 (w), 1262 (w), 1240 (w), 1190 (w), 1153 (w), 1129 (w), 1104 (w), 1070 (w), 1028 (w), 988 (w), 968 (w), 915 (w), 890 (m), 841 (w), 773 (s), 740 (w), 726 (w), 701 (vs), 668 (w), 629 (w), 557 (w), 511 (w), 468 (w), 383 (w). - EA: berechnet (%) für  $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{ClLu}\cdot\text{LiCl}$  (931.889 g/mol): C 59.29; H 7.57, N 6.01; gefunden: C 58.86, H 7.14, N 5.60.



#### 4.3.4.6. [ $\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{ScCl}$ ] (7)

Auf 99 mg (0.654 mmol)  $\text{ScCl}_3$  und 356 mg (1.309 mmol)  $(S)\text{-LiPEAA}$  werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Verbindung als farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 312 mg (0.511 mmol, 78%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.35 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 8 H, *o*-Ph), 7.13 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.05 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4 H, *p*-Ph), 4.41 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4 H, CH), 1.64 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.53 (s, 6 H,  $\text{CCH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 179.58 (NCN), 149.16 (*i*-Ph), 128.44 (Ph), 127.22 (Ph), 126.23 (Ph), 56.94 (CH), 26.84 ( $\text{CHCH}_3$ ), 16.21 ( $\text{CCH}_3$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3431 (w), 3060 (w), 3026 (w), 2965 (m), 2922 (s), 2850 (m), 1637 (s), 1600 (w), 1559 (w), 1489 (s), 1447 (s), 1373 (m), 1339 (w), 1294 (w), 1261 (m), 1212 (w), 1148 (w), 1136 (w), 1096 (w), 1066 (m), 1024 (m), 1000 (w), 909 (w), 890 (w), 841 (w), 759 (s), 698 (vs), 610 (w), 385 (w), 354 (w).

#### 4.3.4.7. [ $\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{YCl}(\text{thf})$ ] (8)

Auf 119 mg (0.611 mmol)  $\text{YCl}_3$  und 333 mg (1.222 mmol)  $(S)\text{-LiPEAA}$  werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und aus einer gesättigten Pentan/THF Lösung umkristallisiert. Die Verbindung wird als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 135 mg (0.186 mmol, 30%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 6 H, Ph), 7.28 - 7.26 (m, 2 H, Ph), 7.13 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 6 H, Ph), 7.10 - 7.01 (m, 6 H, Ph), 4.41 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 4 H, CH), 3.63 - 3.60 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.79 - 1.75 (m, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.67 (s, 1 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.63 (s, 5 H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 9 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.49 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 180.11 (d,  $^2J_{\text{C,Y}} = 2.0$  Hz, NCN), 179.35 (br, NCN), 150.28 (*i*-Ph), 150.05 (*i*-Ph), 128.98 (Ph), 127.57 (Ph), 126.57 (Ph), 68.39 ( $\text{OCH}_2$ ), 57.71 (br, CH),





28.29 (CHCH<sub>3</sub>), 27.74 (CHCH<sub>3</sub>), 26.54 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,Y</sub> = 2.3 Hz, CCH<sub>3</sub>).  
 - IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3429 (w), 3080 (w), 3059 (w), 3024 (w), 2970 (m), 2924 (w), 2863 (w), 1950 (w), 1882 (w), 1806 (w), 1643 (s), 1600 (w), 1583 (w), 1488 (s), 1447 (s), 1371 (w), 1325 (w), 1307 (w), 1274 (w), 1214 (m), 1170 (w), 1151 (w), 1099 (m), 1068 (w), 1023 (m), 987 (w), 912 (w), 860 (w), 822 (w), 759 (s), 698 (vs), 664 (w), 614 (w), 597 (w), 584 (w), 531 (m), 405 (w), 382 (w), 363 (w).  
 - EA: berechnet (%) für C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OClY (727.210 g/mol): C 66.06; H 6.93, N 7.70; gefunden: C 65.00, H 6.31, N 7.69.

#### 4.3.4.8. [{(S)-PEAA}<sub>2</sub>LuCl(thf)] (9)

Auf 152 mg (0.540 mmol) LuCl<sub>3</sub> und 294 mg (1.081 mmol) (S)-LiPEAA werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und aus einer gesättigten Pentan/THF Lösung umkristallisiert. Die Verbindung wird als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 160 mg (0.197 mmol, 36%) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>8</sub>-THF, 298 K): δ (ppm) = 7.39 - 7.36 (m, 8 H, Ph), 7.11 - 7.01 (m, 12 H, Ph), 4.48 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 4 H, CH), 3.64 - 3.59 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.79 - 1.75 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.64 (br, 6 H, CCH<sub>3</sub>), 1.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CHCH<sub>3</sub>).  
 - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, D<sub>8</sub>-THF, 298 K): δ (ppm) = 178.83 (NCN), 150.22 (*i*-Ph), 128.90 (Ph), 127.65 (Ph), 126.53 (Ph), 68.39 (OCH<sub>2</sub>), 57.77 (CH), 27.57 (CHCH<sub>3</sub>), 26.54 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.82 (CCH<sub>3</sub>). - IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3429 (w), 3058 (w), 3025 (w), 2966 (m), 2926 (w), 2867 (w), 1950 (w), 1884 (w), 1811 (w), 1643 (s), 1601 (w), 1583 (w), 1489 (s), 1447 (s), 1406 (w), 1372 (w), 1317 (w), 1274 (w), 1214 (m), 1177 (w), 1148 (w), 1099 (m), 1068 (w), 1024 (m), 987 (w), 910 (w), 864 (w), 820 (w), 761 (s), 699 (vs), 653 (w), 615 (w), 605 (w), 585 (w), 533 (m), 404 (w), 382 (w).

### 4.3.5. Darstellung des Trisamidinat-Yttrium-Komplexes

#### 4.3.5.1. [{(S)-PETA}<sub>3</sub>Y] (10)

Auf 300 mg (0.406 mmol) ((S)-PETA)<sub>2</sub>YCl und 128 mg (0.406 mmol) (S)-LiPETA werden 10 ml Toluol kondensiert und über Nacht bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel



wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels können durch Überschichten einer Toluol Lösung mit Pentan 43 mg (0.043 mmol, 11%) farblose Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.49 (br, 12 H, Ph), 7.02-6.91 (m, 18 H, Ph), 5.26 (br q,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$  Hz, 6 H, CH), 1.88 (br, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 27 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 184.15 (NCN), 149.43 (*i*-Ph), 128.42 (Ph), 127.36 (Ph), 125.88 (Ph), 56.86 (CH), 41.30 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.65 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.26 ( $\text{CH}_3$ ). - EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 931 ( $[\text{M} - \text{Ph}]^+$ , 8), 700 ( $[\text{M} - \text{PETA}]^+$ , 81), 644 ( $[\text{M} - \text{PETA} - t\text{Bu}]^+$ , 65), 598 ( $[\text{M} - \text{PETA} - \text{PhEt}]^+$ , 100), 541 ( $[\text{M} - \text{PETA} - \text{PhEt} - t\text{Bu}]^+$ , 11). - EA: berechnet (%) für  $\text{C}_{63}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{Y}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$  (1057.332 g/mol): C 75.54; H 8.10, N 7.95; gefunden: C 75.79, H 8.17, N 7.99.

### 4.3.6. Funktionalisierte Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe

#### 4.3.6.1. $[\{(\text{S})\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{BH}_4\}]$ (11)

Auf 104 mg (0.445 mmol)  $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_2$  und 280 mg (0.889 mmol) (*S*)-LiPETA werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei 65 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend mit 10 ml Toluol extrahiert. Aus einer heiß gesättigten Toluol Lösung können 120 mg (0.178 mmol, 40%) farblose Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.46 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 8 H, *o*-Ph), 7.26 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.09 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4 H, *p*-Ph), 4.82 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 4 H, CH), 1.64 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (br s, 4 H,  $\text{BH}_4$ ), 1.08 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 186.56 (NCN), 148.11 (*i*-Ph), 128.54 (Ph), 126.95 (Ph), 126.35 (Ph), 55.76 (CH), 41.07 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.24 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.42 ( $\text{CH}_3$ ). -  $^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = -22.85 (qt,  $^1J_{\text{B,H}} = 82$  Hz). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3084 (w), 3060 (w), 3026 (w), 2962 (m), 2928 (w), 2868 (w), 2815 (w), 2488 (w), 2362 (w), 2334 (w), 2282 (w), 1949 (w), 1873 (w), 1805 (w), 1729 (w), 1662 (w), 1633 (w), 1601 (w), 1492 (w), 1477 (w), 1448 (w), 1430 (w), 1400 (w), 1362 (w), 1310 (w), 1176 (w), 1155 (w), 1074 (w), 1027 (w), 967 (w), 943 (w), 909 (w), 840 (w), 758 (m), 698 (s), 670 (w), 612 (w), 588 (w), 536 (w), 509 (w), 477 (w), 416 (w). - EA: berechnet



(%) für  $C_{42}H_{58}BN_4Sc$  (674.704 g/mol): C 74.77; H 8.66, N 8.30; gefunden: C 73.25, H 8.52, N 8.17.

#### 4.3.6.2. [{(S)-PETA}<sub>2</sub>Lu{BH<sub>4</sub>}] (12)

Auf 162 mg (0.373 mmol)  $Lu(BH_4)_3(thf)_3$  und 234 mg (0.746 mmol) (S)-LiPETA werden 10 ml THF kondensiert und über Nacht bei 65 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend mit 10 ml Toluol extrahiert. Aus einer heiß gesättigten Toluol Lösung können 95 mg (0.118 mmol, 32%) farblose Kristalle erhalten werden.

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ (ppm) = 7.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 8 H, *o*-Ph), 7.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, *p*-Ph), 5.00 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 4 H, CH), 2.60 (br s, 4 H, BH<sub>4</sub>), 1.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ (ppm) = 184.87 (NCN), 148.39 (*i*-Ph), 128.55 (Ph), 126.86 (Ph), 126.41 (Ph), 55.21 (CH), 41.82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.42 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.83 (CH<sub>3</sub>). - <sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ (ppm) = -23.57 (qt, <sup>1</sup>J<sub>B,H</sub> = 79 Hz). - EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 804 ([M]<sup>+</sup>, 9), 789 ([M - BH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 17), 699 ([M - PhEt]<sup>+</sup>, 77), 555 ([M - BH<sub>4</sub> - PhEt - 2 *t*Bu - Me]<sup>+</sup>, 28), 497 ([M - PETA]<sup>+</sup>, 91), 378 (28), 293 ([PETA - Me]<sup>+</sup>, 46), 203 ([PETA - PhEt]<sup>+</sup>, 100). - IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3060 (w), 3027 (w), 2964 (m), 2926 (w), 2868 (w), 2815 (w), 2486 (w), 2361 (w), 2332 (w), 2249 (w), 1948 (w), 1874 (w), 1805 (w), 1751 (w), 1658 (w), 1632 (w), 1601 (w), 1585 (w), 1491 (w), 1448 (w), 1401 (w), 1363 (w), 1305 (w), 1252 (w), 1185 (w), 1156 (w), 1069 (w), 1025 (w), 907 (w), 841 (w), 756 (m), 697 (s), 670 (w), 610 (w), 586 (w), 537 (w). - EA: berechnet (%) für  $C_{42}H_{58}BN_4Lu$  (804.715 g/mol): C 62.69; H 7.26, N 6.96; gefunden: C 61.67, H 6.89, N 6.73.

#### 4.3.6.3. [{(S)-PETA}<sub>2</sub>Y{BTSA}] (13)

Auf 428 mg (0.579 mmol) ((S)-PETA)<sub>2</sub>YCl und 115 mg (0.579 mmol) KBTSA (sublimiert) werden 10 ml Toluol kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt mit einer Ausbeute von 410 mg (0.474 mmol, 82%) als farbloses Pulver erhalten. Einkristalle können aus einer gesättigten Heptan Lösung erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.45 - 7.44 (m, 4 H, Ph), 7.28 - 7.27 (m, 4 H, Ph), 7.13 - 6.92 (m, 12 H, Ph), 5.07 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 4 H, CH), 1.66 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.16 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.53 (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 183.38 (d,  $^2J_{\text{C,Y}} = 1.5$  Hz, NCN), 149.06 (*i*-Ph), 147.24 (*i*-Ph), 127.28 (Ph), 126.90 (Ph), 126.76 (Ph), 126.45 (Ph), 126.10 (Ph), 56.24 (CH), 54.85 (CH), 41.24 (d,  $^3J_{\text{C,Y}} = 3.9$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.87 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.00 ( $\text{CH}_3$ ), 26.81 ( $\text{CH}_3$ ), 5.92 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). - EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 863 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 848 ( $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 3), 703 ( $[\text{M} - \text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 12), 556 ( $[\text{M} - \text{PETA}]^+$ , 91), 368 (22), 308 ( $[\text{HPETA}]^+$ , 88), 293 ( $[\text{HPETA} - \text{Me}]^+$ , 47), 236 ( $[\text{HPETA} - \text{Me} - t\text{Bu}]^+$ , 56), 203 ( $[\text{HPETA} - \text{PhEt}]^+$ , 96), 189 ( $[\text{HPETA} - \text{PhEt} - \text{Me}]^+$ , 66), 146 ( $[\text{HPETA} - \text{PhEt} - t\text{Bu}]^+$ , 96), 130 ( $[\text{PETA} - \text{PhEt} - t\text{Bu} - \text{Me}]^+$ , 73), 120 ( $[\text{PhEtNH}]^+$ , 100), 105 ( $[\text{PhEt}]^+$ , 99). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3483 (w), 3061 (w), 3024 (w), 2964 (s), 1945 (w), 1886 (w), 1805 (w), 1771 (w), 1633 (m), 1602 (w), 1491 (m), 1446 (w), 1422 (m), 1403 (vs), 1362 (m), 1319 (w), 1296 (s), 1273 (w), 1242 (m), 1187 (m), 1142 (m), 1065 (w), 1027 (w), 1011 (w), 947 (vs), 910 (w), 874 (m), 845 (w), 826 (s), 794 (w), 779 (w), 751 (s), 723 (w), 698 (vs), 667 (m), 613 (m), 588 (w), 526 (w), 493 (w), 456 (w), 397 (w), 377 (s). - EA: berechnet (%) für  $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Y}$  (864.196 g/mol): C 66.71; H 8.40, N 8.10; gefunden: C 65.74, H 7.73, N 7.86.

#### 4.3.6.4. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}$ ] (14)

Auf 239 mg (0.344 mmol)  $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{ScCl}$  und 68 mg (0.344 mmol)  $\text{KCH}(\text{TMS})_2$  werden 10 ml Toluol kondensiert und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die Verbindung mit einer Ausbeute von 164 mg (0.200 mmol, 58%) als farbloses Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 353 K):  $\delta$  (ppm) = 7.35 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 8 H, *o*-Ph), 7.14 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.04 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4 H, *p*-Ph), 5.08 (br, 4 H, CH), 1.66 (br, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.17 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.16 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.27 (s, 1 H,  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 353 K):  $\delta$  (ppm) = 148.66 (*i*-Ph), 128.79 (Ph), 127.83 (Ph), 126.77 (Ph), 56.93 (CH), 41.56 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.61 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.37 ( $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 28.33 ( $\text{CH}_3$ ), 6.76 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.54 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). Das quartäre NCN-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.



- EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 804 ( $[M - CH_3]^+$ , 5), 659 ( $[M - CH(SiMe_3)_2]^+$ , 100), 601 ( $[M - CH(SiMe_3)_2 - tBu]^+$ , 33), 555 ( $[M - CH(SiMe_3)_2 - PhEt]^+$ , 20), 533 (19), 527 ( $[M - CH(SiMe_3)_2 - PhEt - 2 CH_3]^+$ , 15), 497 ( $[M - CH(SiMe_3)_2 - PhEt - tBu]^+$ , 9), 451 ( $[M - CH(SiMe_3)_2 - tBu - PhEt - 3 CH_3]^+$ , 13), 425 ( $[M - CH(SiMe_3)_2 - PhEt - 2 tBu - CH_3]^+$ , 15), 412 ( $[M - CH(SiMe_3)_2 - PhEt - 2 tBu - 2 CH_3]^+$ , 39). - IR (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3483 (w), 3060 (w), 3025 (w), 2960 (s), 2925 (w), 1945 (w), 1871 (w), 1804 (w), 1632 (s), 1602 (w), 1558 (w), 1490 (m), 1477 (w), 1447 (m), 1401 (m), 1365 (w), 1322 (w), 1299 (m), 1274 (w), 1250 (m), 1188 (m), 1146 (w), 1066 (w), 1026 (m), 909 (w), 837 (s), 754 (m), 725 (w), 697 (s), 662 (w), 589 (w), 459 (w), 401 (w). - EA: berechnet (%) für  $C_{49}H_{73}N_4Si_2Sc$  (819.258 g/mol): C 71.84; H 8.98, N 6.84; gefunden: C 70.97, H 8.52, N 6.75.

#### 4.3.6.5. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2Y\{CH(TMS)_2\}$ ] (15)

Auf 257 mg (0.348 mmol)  $(S)\text{-PETA}_2YCl$  und 69 mg (0.348 mmol)  $KCH(TMS)_2$  werden 10 ml Toluol kondensiert und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die Verbindung mit einer Ausbeute von 200 mg (0.232 mmol, 67%) als farbloses Pulver erhalten.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $D_8$ -THF, 353 K):  $\delta$  (ppm) = 7.34 (d,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 8 H, *o*-Ph), 7.18 (t,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.08 (t,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 4 H, *p*-Ph), 5.06 (q,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 4 H, CH), 1.52 (d,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 12 H,  $CH_3$ ), 1.19 (s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ), 0.12 (s, 9 H,  $Si(CH_3)_3$ ), 0.11 (s, 9 H,  $Si(CH_3)_3$ ), -1.22 (d,  $^2J_{H,Y} = 2.4$  Hz, 1 H,  $CH(SiMe_3)_2$ ). -  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz,  $D_8$ -THF, 353 K):  $\delta$  (ppm) = 185.21 (d,  $^2J_{C,Y} = 1.7$  Hz, NCN), 184.36 (d,  $^2J_{C,Y} = 1.3$  Hz, NCN), 152.53 (*i*-Ph), 148.88 (*i*-Ph), 128.96 (Ph), 128.79 (Ph), 127.65 (Ph), 127.25 (Ph), 126.93 (Ph), 126.39 (Ph), 56.31 (CH), 42.14 (d,  $^3J_{C,Y} = 3.7$  Hz,  $C(CH_3)_3$ ), 31.50 ( $C(CH_3)_3$ ), 31.44 (d,  $^1J_{C,Y} = 53.0$  Hz,  $CH(SiMe_3)_2$ ), 28.24 ( $CH_3$ ), 6.54 ( $Si(CH_3)_3$ ), 6.26 ( $Si(CH_3)_3$ ). - IR (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3484 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2959 (s), 2923 (w), 1945 (w), 1872 (w), 1804 (w), 1632 (s), 1478 (s), 1447 (m), 1398 (w), 1366 (m), 1297 (w), 1251 (s), 1193 (m), 1053 (m), 1022 (w), 938 (w), 908 (w), 841 (s), 756 (s), 697 (s), 541 (m). - EA: berechnet (%) für  $C_{49}H_{73}N_4Si_2Y$  (863.208 g/mol): C 68.18; H 8.52, N 6.49; gefunden: C 68.60, H 8.26, N 6.42.



#### 4.3.6.6. [{(S)-PETA}<sub>2</sub>Lu{CH(TMS)<sub>2</sub>}] (16)

Auf 348 mg (0.421 mmol) ((S)-PETA)<sub>2</sub>LuCl und 84 mg (0.421 mmol) KCH(TMS)<sub>2</sub> werden 10 ml Toluol kondensiert und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die Verbindung als farblores Pulver mit einer Ausbeute von 260 mg (0.274 mmol, 65%) erhalten. Einkristalle können aus einer gesättigten Pentan Lösung erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>8</sub>-THF, 353 K): δ (ppm) = 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 8 H, *o*-Ph), 7.16 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 4 H, *p*-Ph), 5.20 (br, 4 H, CH), 1.51 (br, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.14 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.13 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -1.16 (s, 1 H, CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, D<sub>8</sub>-THF, 353 K): δ (ppm) = 148.76 (*i*-Ph), 128.87 (Ph), 127.73 (Ph), 126.88 (Ph), 56.26 (CH), 44.29 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.57 (CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.54 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.11 (CH<sub>3</sub>), 6.86 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.52 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Das quartäre NCN-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 789 ([M - CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 61), 731 ([M - CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - *t*Bu]<sup>+</sup>, 26), 602 ([Lu + PETA + PhEtN]<sup>+</sup>, 32), 577 (100), 564 (49), 551 (92), 536 (76), 523 (83), 508 (50), 495 (46). - IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3483 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2962 (s), 2922 (w), 2869 (w), 1944 (w), 1870 (w), 1793 (w), 1653 (w), 1632 (s), 1602 (w), 1583 (w), 1559 (w), 1490 (w), 1476 (s), 1448 (m), 1397 (w), 1363 (m), 1340 (w), 1278 (w), 1251 (m), 1191 (m), 1065 (w), 1026 (m), 938 (w), 908 (w), 842 (s), 756 (s), 697 (vs), 668 (w), 636 (w), 614 (w), 543 (m), 465 (w), 365 (w), 356 (w). - EA: berechnet (%) für C<sub>49</sub>H<sub>73</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Lu (949.269 g/mol): C 62.00; H 7.75, N 5.90; gefunden: C 61.81, H 7.59, N 5.86.

#### 4.3.7. Darstellung der Pyrrolyl-Komplexe

##### 4.3.7.1. [{(S)-BPEP}<sub>3</sub>La] (17)

Auf 185 mg (0.356 mmol) LaI<sub>3</sub> und 392 mg (1.067 mmol) (S)-KBPEP werden 10 ml THF kondensiert und für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und dann mit 10 ml Toluol extrahiert. Nach dem Filtrieren wird von dem klaren gelben Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mit 10 ml Pentan gewaschen. Aus einer heißen Toluol Lösung können 162 mg (0.144 mmol, 41%) Kristalle erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.96 (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Imino}}$ ), 7.71 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Imino}}$ ), 7.29-7.25 (m, 2 H, Ph), 7.18-7.05 (m, 20 H, Ph), 6.90-6.87 (m, 8 H, Ph), 6.32 (s, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$ ), 6.28 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$ ), 4.32 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 4 H, NCH), 4.17 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2 H, NCH), 1.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 160.06 ( $\text{NC}_{\text{Imino}}$ ), 149.51 (*i*-Ph), 145.74 (*i*-Ph), 142.95 (2,5- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 142.69 (2,5- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 133.26 (Ph), 129.33 (Ph), 128.79 (Ph), 128.70 (Ph), 127.15 (Ph), 127.04 (Ph), 115.36 (3,4- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 114.45 (3,4- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 69.88 (NCH), 61.29 (NCH), 25.28 ( $\text{CH}_3$ ), 22.14 ( $\text{CH}_3$ ). - EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 1123 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 991 ( $[\text{M} - \text{PhEtNCH}]^+$ , 3), 795 ( $[\text{M} - \text{BPEP}]^+$ , 100), 689 ( $[\text{M} - \text{BPEP} - \text{PhEt}]^+$ , 7), 329 ( $[\text{HBPEP}]^+$ , 94), 250 ( $[\text{BPEP} - \text{Ph}]^+$ , 54), 224 ( $[\text{HBPEP} - \text{PhEt}]^+$ , 92), 207 ( $[\text{BPEP} - \text{PhEtN}]^+$ , 83), 121 ( $[\text{PhEtNH}_2]^+$ , 43), 105 ( $[\text{PhEt}]^+$ , 96). - IR (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3083 (w), 3059 (w), 3027 (w), 2967 (m), 2929 (w), 2869 (w), 2672 (w), 1579 (vs), 1541 (w), 1522 (w), 1507 (w), 1492 (m), 1450 (m), 1413 (s), 1369 (w), 1340 (s), 1278 (s), 1191 (s), 1079 (s), 1057 (w), 1044 (vs), 1031 (w), 967 (w), 913 (s), 822 (m), 796 (w), 746 (s), 695 (vs), 669 (w), 623 (m), 616 (m), 533 (m), 465 (w), 419 (w), 375 (w), 362 (w). - EA: berechnet (%) für  $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{N}_9\text{La}\cdot\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$  (1170.265 g/mol): C 71.33; H 6.03, N 10.77; gefunden: C 71.65, H 5.89, N 10.93.

#### 4.3.7.2. [ $\{(\text{S})\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2$ ] (18)

Auf 128 mg (0.478 mmol)  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  und 315 mg (0.957 mmol) (S)-HBPEP werden 15 ml Toluol kondensiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 15 ml Pentan gewaschen. Aus einer heiß gesättigten Heptan Lösung können 260 mg (0.311 mmol, 65%) orangefarbene Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 233 K):  $\delta$  (ppm) = 8.58 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Imino}}$ ), 7.67 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Imino}}$ ), 7.28-7.26 (m, 8 H, Ph), 7.19-7.11 (m, 4 H, Ph), 7.05-7.00 (m, 4 H, Ph), 6.81-6.78 (m, 4 H, Ph), 6.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$ ), 6.25 (br, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Pyrrol}}$ ), 4.95 (br, 2 H, NCH), 3.75 (br q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2 H, NCH), 2.54 (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ , 233 K):  $\delta$  (ppm) = 159.07 ( $\text{NC}_{\text{Imino}}$ ), 158.66 ( $\text{NC}_{\text{Imino}}$ ), 146.78 (*i*-Ph), 145.10 (*i*-Ph), 142.67 (2,5- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 142.11 (2,5- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 129.09 (Ph), 128.86 (Ph), 127.80 (Ph), 127.46 (Ph), 127.29 (Ph), 117.52 (3,4- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ), 113.87 (3,4- $\text{C}_{\text{Pyrrol}}$ ),



61.59 (NCH), 45.71 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 39.55 (NCH), 30.52 (CH<sub>3</sub>), 23.28 (CH<sub>3</sub>). Die Signale im aromatischen Bereich im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum überlagern sich teilweise, wodurch nicht alle aromatischen Kohlenstoffatome detektiert werden können. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 790 ([M - NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 26), 785 (100), 746 ([M - 2 NMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 36), 684 (80), 669 ([M - 2 NMe<sub>2</sub> - Ph]<sup>+</sup>, 11), 643 (16), 641 ([M - 2 NMe<sub>2</sub> - PhEt]<sup>+</sup>, 12), 629 (15), 627 ([M - 2 NMe<sub>2</sub> - PhEtN]<sup>+</sup>, 9), 613 ([M - 2 NMe<sub>2</sub> - PhEtNCH]<sup>+</sup>, 13), 524 ([M - 2 NMe<sub>2</sub> - PhEtNCH - Ph - Me]<sup>+</sup>, 12). - IR (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3449 (w), 3083 (w), 3059 (w), 3027 (w), 2969 (m), 2928 (w), 2851 (w), 2808 (w), 2763 (w), 1626 (m), 1579 (s), 1507 (w), 1492 (m), 1450 (m), 1416 (m), 1338 (m), 1274 (m), 1236 (w), 1199 (m), 1140 (w), 1117 (w), 1075 (w), 1050 (m), 1014 (w), 961 (w), 935 (w), 909 (w), 811 (w), 795 (w), 754 (s), 697 (vs), 639 (w), 625 (m), 542 (m), 527 (m), 422 (w), 399 (w), 388 (w), 375 (w), 363 (w), 356 (w). - EA: berechnet (%) für C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>Zr (836.236 g/mol): C 68.94; H 6.75, N 13.40; gefunden: C 67.86, H 6.30, N 12.83.

## 4.4. Experimente zur Hydroaminierung

In einer Glovebox wurden der Katalysator und Ferrocen in ein NMR-Röhrchen eingewogen. Anschließend wurde C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (≈ 0.5 ml) aufkondensiert und die Reaktionsmischung bei -196 °C eingefroren. Die flüssigen Amine wurden im Gegenstrom zugegeben und die fertige Probe im Vakuum abgeschmolzen. Direkt vor der ersten Messung im NMR-Messgerät (*t*<sub>0</sub>) wurde die Probe aufgetaut und so lange geschüttelt, bis alle Feststoffe in Lösung gingen. Zur Katalyse bei höheren Temperaturen wurde das Proberöhrchen in einen auf 40 °C vorgeheizten Trockenschrank gestellt. Das Verhältnis zwischen Substrat und Produkt wurde durch Integration der jeweiligen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum berechnet. Die Substrate 2,2-Diphenylpent-4-enylamin (**20a**), [<sup>185</sup>] C-(1-allyl-cyclohexyl)-methylamin (**21a**), [<sup>185</sup>] 2,2-Dimethylpent-4-enylamin (**22a**), [<sup>185</sup>] 2,2-Dimethylhex-5-enylamin (**23a**), [<sup>35</sup>] 2,2-Diphenylhex-5-enylamin (**24a**), [<sup>191</sup>] und [1-(Pent-2-ynyl)-cyclohexyl]methanamin (**25a**) [<sup>29</sup>], 5-Phenyl-4-pentyn-1-amin (**26a**) [<sup>186</sup>] wurden in Zusammenarbeit mit Larissa Hartenstein nach literaturbekannten Synthesen hergestellt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (**20b**), [<sup>185</sup>] 3-Ethyl-2-aza-spiro[4.5]decan (**21b**), [<sup>185</sup>] 2,4,4-Trimethylpyrrolidin (**22b**), [<sup>185</sup>] 2,5,5-Trimethylpiperidin (**23b**), [<sup>35</sup>] 2-Phenyl-





4,4-diphenylpiperidin (**24b**),<sup>[191]</sup> und 3-Propyl-2-azaspiro[4.5]dec-2-en (**25b**)<sup>[29]</sup> 2-Benzyl-1-pyrrolin (**26b**)<sup>[186]</sup> stimmen mit der Literatur überein.

#### 4.4.1. Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie

Die zyklisierten Amine (0.1 – 0.2 mmol, 1 Äquivalent) wurden in CDCl<sub>3</sub> gelöst, mit zwei Äquivalenten Triethylamin und 1.2 Äquivalenten enantiomerenreinem (S)-(+)- $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluoromethylphenylacetyl-chlorid (Mosher-Chlorid) versetzt und für 1 Stunde gerührt. Die Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen abfiltriert und der Enantiomerenüberschuss mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie bei 60 – 70°C durch Integration der Signale der beiden Diastereomeren bestimmt.<sup>[35]</sup>

Signale der Mosher-Amide im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von:

- **20b** bei 70°C:  $\delta$  (ppm) = -69.2 (*S*-Isomer), -70.3 (*R*-Isomer).
- **21b** bei 70°C:  $\delta$  (ppm) = -69.7 (*S*-Isomer), -70.5 (*R*-Isomer).
- **22b** bei 60°C:  $\delta$  (ppm) = -69.7 (*S*-Isomer), -70.6 (*R*-Isomer).

Für **23b** und **24b** liegen die Signale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zu nahe beieinander, weshalb das Spektrum nicht ausgewertet werden kann und die Enantiomerenüberschüsse nur mittels chiraler HPLC-Analyse bestimmt wurden.

#### 4.4.2. Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels chiraler HPLC

Die zyklisierten Amine (0.1 – 0.2 mmol, 1 Äquivalent) wurden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit drei Äquivalenten Triethylamin und einem Äquivalent 1-Naphthoylchlorid versetzt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Laufmittelgemisch der HPLC-Säule gelöst. Die HPLC-Bedingungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.<sup>[37]</sup>

Tabelle 4.1.: HPLC Bedingungen zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse<sup>a</sup>

Eintrag	Verbindung	Durchflussgeschw. [ml/min]	Retentionszeit [min]	Kat.	ee [%]
1	 <b>20b</b>	1.00	7.3 ( <i>S</i> )	<b>13</b>	15 ( <i>S</i> )
2				<b>14</b>	46 ( <i>S</i> )
3				<b>15</b>	23 ( <i>S</i> )
4				<b>16</b>	52 ( <i>S</i> )
5	 <b>21b</b>	1.00	6.5 ( <i>S</i> )	<b>14</b>	33 ( <i>S</i> )
6				<b>15</b>	17 ( <i>S</i> )
7				<b>16</b>	36 ( <i>S</i> )
8	 <b>22b</b>	1.00	6.4 ( <i>S</i> )	<b>14</b>	17 ( <i>S</i> )
9				<b>15</b>	17 ( <i>S</i> )
10				<b>16</b>	45 ( <i>S</i> )
11	 <b>23b</b>	1.00	8.3 ( <i>R</i> )	<b>14</b>	rac <sup>b</sup>
12				<b>15</b>	rac <sup>b</sup>
13				<b>16</b>	11 ( <i>R</i> ) <sup>b</sup>
14	 <b>24b</b>	0.75	10.4 ( <i>R</i> )	<b>14</b>	rac
15				<b>15</b>	5 ( <i>R</i> )
16				<b>16</b>	n.b. <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Regis (*R,R*)- $\beta$ -Gem1 Säule (i.d. = 4.6 mm, Länge = 250 mm, Partikelgröße = 5 mm); Eluentenverhältnis Hexan:*i*PrOH 75:25; Injektionsvolumen: 1  $\mu$ l; Temperatur der Säule 25 °C.

<sup>b</sup> Temperatur der Säule 10 °C. <sup>c</sup> Es konnten keine reproduzierbaren Werte bestimmt werden.



## 4.5. Kristallographischer Anhang

### 4.5.1. Allgemeine Überlegungen

Die Bestimmung der Reflexlagen und -intensitäten erfolgte in der vorliegenden Arbeit auf Diffraktometern der Firma *STOE* vom Typ IPDS-2 und Stadivari. Diese Geräte arbeiten mit einer Mo-Anode (Mo-K $\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und einem nachgeschalteten Graphitmonochromator als Strahlungsquelle. Die zu messenden Kristalle wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops unter Mineralöl ausgesucht, anschließend mit etwas Öl auf einem Glasfaden angebracht und in einem kalten Stickstoffstrom auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Kristallstrukturanalyse umfasst folgende Schritte:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500 - 1000 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion und Korrekturen nach Umrechnung der Reflexintensitäten durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur.
4. Die Strukturbestimmung wurde mit den Programmen SHELXS,<sup>[192]</sup> SHELXL<sup>[193]</sup> und Olex2<sup>[194]</sup> auf einem *Intel Core i3* PC durchgeführt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mittels direkter oder Patterson-Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen sowie einer Optimierung der Atomparameter durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix.
5. Zur Erstellung von Molekülbildern wurde das Programm *Diamond 3.2k*<sup>[195]</sup> verwendet.



### 4.5.2. (S)-HBPEP

Summenformel	$C_{22}H_{23}N_3$
Molare Masse [g/mol]	329.43
Kristallsystem	Orthorhombisch
$a$ [Å]	21.290(4)
$b$ [Å]	5.8203(12)
$c$ [Å]	7.5281(15)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	932.9(3)
Messtemperatur [K]	200
Raumgruppe	$P2_12_12$ (Nr. 18)
$Z$	2
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	0.070
Gemessene Reflexe	11192
Unabhängige Reflexe	2503
$R_{int}$	0.0722
$R1$	0.0523
$wR2$	0.0916
GooF	0.949
Flack Parameter	2.5(10)

### 4.5.3. (S)-HTHNP

Summenformel	$C_{26}H_{27}N_3$
Molare Masse [g/mol]	381.50
Kristallsystem	Monoklin
$a$ [Å]	23.8208(14)
$b$ [Å]	5.9615(4)
$c$ [Å]	7.3215(4)
$\beta$ [°]	93.455(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1037.82(11)
Messtemperatur [K]	100
Raumgruppe	$C2$ (Nr. 5)
$Z$	2
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	0.072
Gemessene Reflexe	9441
Unabhängige Reflexe	1940
$R_{int}$	0.0174
$R1$	0.0289
$wR2$	0.0732
GooF	1.098
Flack Parameter	0.9(6)



#### 4.5.4. [ $\{(S)\text{-PETA}\}\text{LaI}_4\text{Li}_2(\text{thf})_4$ ] (1)

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{I}_4\text{LaLi}_2\text{N}_2\text{O}_4$
Molare Masse [g/mol]	1256.25
Kristallsystem	Orthorhombisch
$a$ [Å]	11.335(2)
$b$ [Å]	11.464(2)
$c$ [Å]	36.073(7)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4688(2)
Messtemperatur [K]	150
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
$Z$	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	3.580
Gemessene Reflexe	126421
Unabhängige Reflexe	8813
$R_{int}$	0.1087
$R1$	0.0862
$wR2$	0.2082
GooF	1.200
Flack Parameter	0.130(10)

#### 4.5.5. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{ScCl}$ ] (2)

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{ClN}_4\text{Sc}$
Molare Masse [g/mol]	695.30
Kristallsystem	Orthorhombisch
$a$ [Å]	12.457(3)
$b$ [Å]	16.576(3)
$c$ [Å]	18.588(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3838.1(13)
Messtemperatur [K]	150
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr.19)
$Z$	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	0.295
Gemessene Reflexe	13397
Unabhängige Reflexe	7451
$R_{int}$	0.1139
$R1$	0.0411
$wR2$	0.0760
GooF	0.474
Flack Parameter	0.01(6)



#### 4.5.6. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y-}\mu\text{-Cl}]_2$ (3)

Summenformel	$\text{C}_{98}\text{H}_{124}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Y}_2$
Molare Masse [g/mol]	1662.76
Kristallsystem	Triklin
$a$ [Å]	10.872(2)
$b$ [Å]	14.581(3)
$c$ [Å]	15.613(3)
$\alpha$ [°]	93.54(3)
$\beta$ [°]	106.27(3)
$\gamma$ [°]	107.20(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2241.0(9)
Messtemperatur [K]	150
Raumgruppe	$P1$ (Nr. 1)
$Z$	1
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	1.397
Gemessene Reflexe	144197
Unabhängige Reflexe	23148
$R_{int}$	0.0877
$R1$	0.0382
$wR2$	0.0942
Goof	1.023
Flack Parameter	-0.005(3)

#### 4.5.7. $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Nd-}\mu\text{-Cl}]_2$ (4)

Summenformel	$\text{C}_{98}\text{H}_{124}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Nd}_2$
Molare Masse [g/mol]	1773.42
Kristallsystem	Triklin
$a$ [Å]	10.959(2)
$b$ [Å]	14.707(3)
$c$ [Å]	15.843(3)
$\alpha$ [°]	93.12(3)
$\beta$ [°]	106.48(3)
$\gamma$ [°]	107.38(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2309.4(9)
Messtemperatur [K]	200
Raumgruppe	$P1$ (Nr. 1)
$Z$	1
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	1.217
Gemessene Reflexe	112561
Unabhängige Reflexe	23812
$R_{int}$	0.0365
$R1$	0.0243
$wR2$	0.0618
Goof	0.993
Flack Parameter	-0.021(4)



#### 4.5.8. $[\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Y-}\mu\text{-Cl}]_2$ (5)

Summenformel	$\text{C}_{92}\text{H}_{140}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Y}_2$
Molare Masse [g/mol]	1606.83
Kristallsystem	Tetragonal
$a$ [Å]	19.711(3)
$b$ [Å]	19.711(3)
$c$ [Å]	49.462(10)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	19218(7)
Messtemperatur [K]	150
Raumgruppe	$I4_122$ (Nr. 98)
$Z$	8
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	1.301
Gemessene Reflexe	87896
Unabhängige Reflexe	9031
$R_{int}$	0.2019
$R1$	0.0817
$wR2$	0.2343
Goof	0.987
Flack Parameter	-0.007(8)

#### 4.5.9. $[\{(R)\text{-CEBA}\}_2\text{Lu-}\mu\text{-Cl}]_2$ (6)

Summenformel	$\text{C}_{92}\text{H}_{140}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Lu}_2$
Molare Masse [g/mol]	1778.95
Kristallsystem	Tetragonal
$a$ [Å]	19.810(3)
$b$ [Å]	19.810(3)
$c$ [Å]	49.433(10)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	19400(7)
Messtemperatur [K]	190
Raumgruppe	$I4_122$ (Nr. 98)
$Z$	8
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	2.122
Gemessene Reflexe	261852
Unabhängige Reflexe	9055
$R_{int}$	0.0849
$R1$	0.0366
$wR2$	0.0898
Goof	0.937
Flack Parameter	-0.002(4)



#### 4.5.10. [ $\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{YCl(thf)}$ ] (8)

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{ClN}_4\text{OY}$
Molare Masse [ $\text{g/mol}$ ]	727.20
Kristallsystem	Orthorhombisch
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	11.517(2)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	18.376(4)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	35.199(7)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	7449(3)
Messtemperatur [K]	100
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr.19)
Z	8
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $1/\text{mm}$ ]	1.673
Gemessene Reflexe	33406
Unabhängige Reflexe	14570
$R_{int}$	0.1729
R1	0.0508
wR2	0.1486
Goof	0.497
Flack Parameter	-0.022(12)

#### 4.5.11. [ $\{(S)\text{-PEAA}\}_2\text{LuCl(thf)}$ ] (9)

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{ClN}_4\text{OLu}$
Molare Masse [ $\text{g/mol}$ ]	813.26
Kristallsystem	Orthorhombisch
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	13.710(3)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	14.265(3)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	19.252(4)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	3765.2(13)
Messtemperatur [K]	100
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr.19)
Z	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $1/\text{mm}$ ]	2.728
Gemessene Reflexe	29208
Unabhängige Reflexe	7403
$R_{int}$	0.0476
R1	0.0220
wR2	0.0427
Goof	0.778
Flack Parameter	-0.013(6)





#### 4.5.12. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}$ ] (10)

Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{89}\text{N}_6\text{Y}$
Molare Masse [g/mol]	1103.38
Kristallsystem	Trigonal
$a$ [Å]	13.307(2)
$b$ [Å]	13.307(2)
$c$ [Å]	29.404(6)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4509(2)
Messtemperatur [K]	150
Raumgruppe	$P3_2$ (Nr.145)
$Z$	3
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	1.016
Gemessene Reflexe	41260
Unabhängige Reflexe	11625
$R_{int}$	0.0605
$R1$	0.0700
$wR2$	0.1973
GooF	1.022
Flack Parameter	0.066(4)

#### 4.5.13. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Sc}\{\text{BH}_4\}$ ] (11)

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{BN}_4\text{Sc}$
Molare Masse [g/mol]	674.69
Kristallsystem	Orthorhombisch
$a$ [Å]	12.357(3)
$b$ [Å]	16.691(3)
$c$ [Å]	18.862(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3890.1(14)
Messtemperatur [K]	100
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr.19)
$Z$	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	0.223
Gemessene Reflexe	16792
Unabhängige Reflexe	7652
$R_{int}$	0.0539
$R1$	0.0360
$wR2$	0.0661
GooF	0.896
Flack Parameter	0.01(2)



#### 4.5.14. [{(S)-PETA}<sub>2</sub>Lu{BH<sub>4</sub>}] (12)

Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>58</sub> BN <sub>4</sub> Lu
Molare Masse [g/mol]	804.70
Kristallsystem	Orthorhombisch
<i>a</i> [Å]	12.3938(3)
<i>b</i> [Å]	16.8392(5)
<i>c</i> [Å]	18.8514(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3934.3(2)
Messtemperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr.19)
<i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	2.542
Gemessene Reflexe	18022
Unabhängige Reflexe	7731
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0408
<i>R</i> 1	0.0279
<i>wR</i> 2	0.0651
Goof	0.987
Flack Parameter	-0.005(8)

#### 4.5.15. [{(S)-PETA}<sub>2</sub>Y{BTSA}] (13)

Summenformel	C <sub>55</sub> H <sub>88</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Y
Molare Masse [g/mol]	964.39
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	16.600(3)
<i>b</i> [Å]	11.548(2)
<i>c</i> [Å]	28.962(6)
$\beta$ [°]	94.46(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5535(2)
Messtemperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr.4)
<i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	1.135
Gemessene Reflexe	46424
Unabhängige Reflexe	21384
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0892
<i>R</i> 1	0.0455
<i>wR</i> 2	0.1053
Goof	0.789
Flack Parameter	-0.016(4)



#### 4.5.16. [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{CH}(\text{TMS})_2\}$ ] (16)

Summenformel	$\text{C}_{103}\text{H}_{158}\text{N}_8\text{Si}_4\text{Lu}_2$
Molare Masse [g/mol]	1970.66
Kristallsystem	Monoklin
$a$ [Å]	21.734(4)
$b$ [Å]	11.487(2)
$c$ [Å]	43.540(9)
$\beta$ [°]	104.41(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	10528(4)
Messtemperatur [K]	200
Raumgruppe	$I2$ (Nr. 5)
$Z$	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	1.956
Gemessene Reflexe	102741
Unabhängige Reflexe	20503
$R_{int}$	0.1181
$R1$	0.0472
$wR2$	0.0845
Goof	0.850
Flack Parameter	-0.017(7)

#### 4.5.17. [ $\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}$ ] (17)

Summenformel	$\text{C}_{167}\text{H}_{172}\text{N}_{18}\text{La}_2$
Molare Masse [g/mol]	2708.03
Kristallsystem	Triklin
$a$ [Å]	11.328(2)
$b$ [Å]	15.262(3)
$c$ [Å]	22.150(4)
$\alpha$ [°]	74.14(3)
$\beta$ [°]	84.70(3)
$\gamma$ [°]	85.28(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3661.2(14)
Messtemperatur [K]	200
Raumgruppe	$P1$ (Nr. 1)
$Z$	1
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	0.633
Gemessene Reflexe	131635
Unabhängige Reflexe	27742
$R_{int}$	0.0573
$R1$	0.0308
$wR2$	0.0644
Goof	0.927
Flack Parameter	-0.028(4)

**4.5.18. [{(S)-BPEP}<sub>2</sub>Zr{NMe<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (18)**

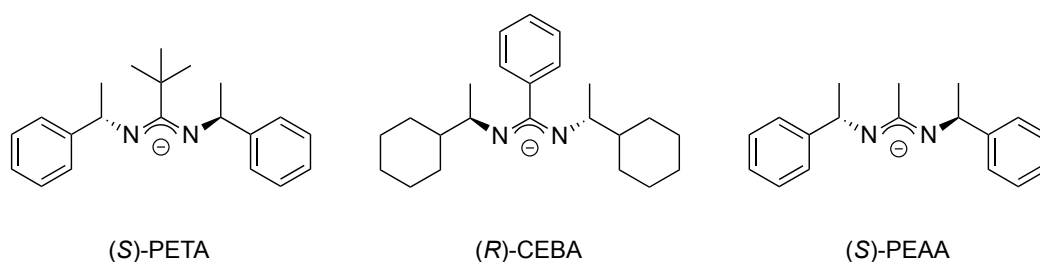
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> Zr
Molare Masse [g/mol]	836.22
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	11.871(2)
<i>b</i> [Å]	17.385(4)
<i>c</i> [Å]	11.997(2)
$\beta$ [°]	117.82(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2189.6(9)
Messtemperatur [K]	150
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr.4)
<i>Z</i>	2
Absorptionskoeffizient $\mu$ [1/mm]	0.294
Gemessene Reflexe	30011
Unabhängige Reflexe	8619
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0606
<i>R</i> 1	0.0226
w <i>R</i> 2	0.0493
GooF	0.963
Flack Parameter	-0.023(13)



## 5. Zusammenfassung

### 5.1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue chirale Amidinat-Liganden synthetisiert und es konnten neue Mono-, Bis- und Trisamidinat-Komplexe der Lanthanoide dargestellt werden. Die dafür verwendeten Amidinat-Liganden unterscheiden sich in ihrem jeweiligen sterischen Anspruch. Neben unterschiedlichen chiralen Seitengruppen ((*S*)-1-Phenylethylamin und (*R*)-1-Cyclohexylethylamin) konnte auch der Substituent an der zentralen NCN-Einheit (*tert*-Butyl, Phenyl, Methyl) variiert werden (Schema 5.1).

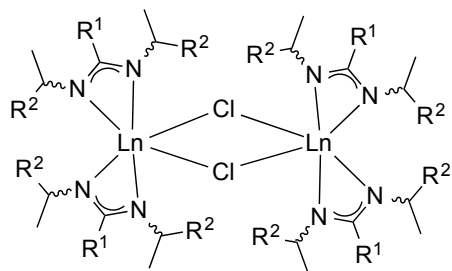


**Schema 5.1.:** In dieser Arbeit als Liganden verwendete chirale Amidinate.

Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Synthese der Bisamidinat-Komplexe. Mit dem (*S*)-PETA-Liganden, der eine *tert*-Butyl-Gruppe an der zentralen NCN-Einheit trägt, konnten für die Lanthanoide Scandium, Yttrium und Neodym Bisamidinat-Chloro-Komplexe erhalten werden. Dabei zeigte sich der Einfluss des Metallradius auf das Koordinationsverhalten. Für Scandium (**2**) wurde in der Festkörperstruktur ein monomerer Komplex erhalten, wohingegen für Yttrium (**3**) und Neodym (**4**) die Koordinationssphäre am Metallatom über Dimerisierung abgesättigt wurde. Für die Bisamidinat-Chloro-Komplexe mit dem (*R*)-CEBA-Liganden wurde für Yttrium (**5**) und Lutetium (**6**) ebenfalls eine Dimerisierung in der Festkörperstruktur beobachtet. Im Gegensatz dazu trägt der (*S*)-PEAA-Ligand eine sterisch viel kleinere Methyl-Gruppe an der zentralen NCN-Einheit. Für Yttrium (**8**) und Lutetium (**9**) wurden in den Festkörperstrukturen monomere Verbindungen erhalten und die Koordinationssphäre des Metallatoms wurde durch die Koordination eines THF-Moleküls abgesättigt

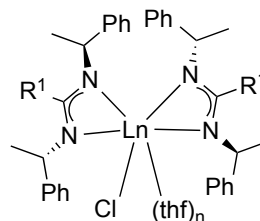


(Schema 5.2). Für Yttrium konnte mit dem (*S*)-PETA-Liganden ein homoleptischer Trisamidinat-Komplex  $[\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}]$  (**10**) erhalten werden.



$R^1 = \textit{t}\text{Bu}$ ;  $R^2 = \text{Ph}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**3**),  $\text{Nd}$  (**4**)

$R^1 = \text{Ph}$ ;  $R^2 = \text{Cy}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**5**),  $\text{Lu}$  (**6**)



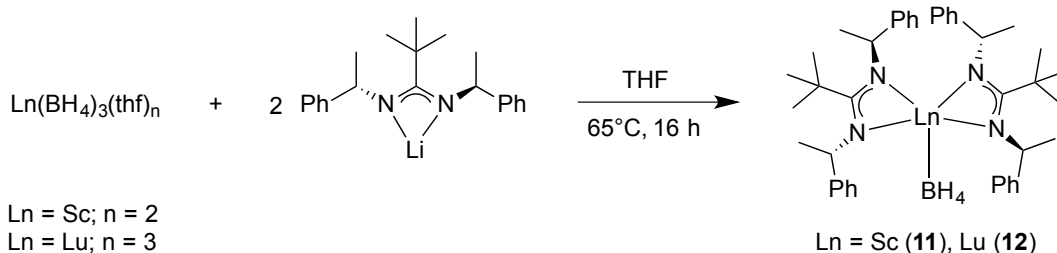
$R^1 = \textit{t}\text{Bu}$ ;  $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**2**);  $n = 0$

$R^1 = \text{Me}$ ;  $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**7**);  $n = 0$

$R^1 = \text{Me}$ ;  $\text{Ln} = \text{Y}$  (**8**),  $\text{Lu}$  (**9**);  $n = 1$

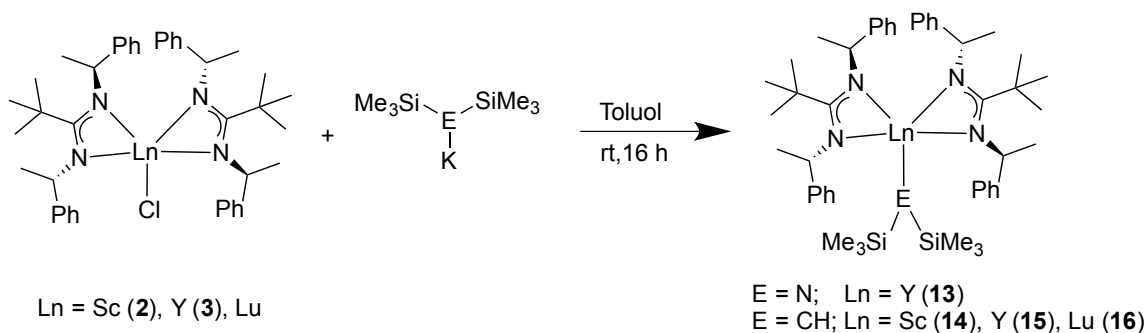
**Schema 5.2.:** Dargestellte Bisamidinat-Lanthanoid-Komplexe.

Zur Anwendung der Lanthanoid-Verbindungen als Katalysatoren wurden die Chloro-Liganden in den Bisamidinat-Komplexen durch Borhydrid-, Amid- und Alkyl-Gruppen ersetzt. Für katalysierte Polymerisationsreaktionen haben sich Verbindungen mit einer Borhydrid-Gruppe als geeignete Initiatoren erwiesen. In dieser Arbeit konnten für Scandium und Lutetium mit dem (*S*)-PETA-Liganden die Bisamidinat-Komplexe  $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{BH}_4\}]$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**11**),  $\text{Lu}$  (**12**)) dargestellt werden (Schema 5.3). Die Untersuchung der katalytischen Aktivität in der Polymerisation von *rac*-Lactid steht noch aus.



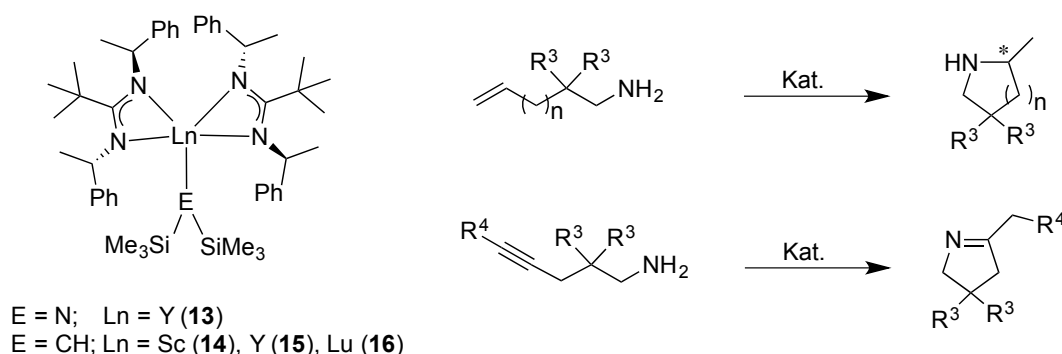
**Schema 5.3.:** Synthese der Borhydrid-Lanthanoid-Komplexe.

Für Yttrium konnte der Amid-Komplex  $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**13**) mittels Salzmetathese dargestellt und als Katalysator in der intramolekularen Hydroaminierung untersucht werden. Um die katalytische Aktivität weiter zu erhöhen, wurden Lanthanoid-Alkyl-Komplexe  $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**14**),  $\text{Y}$  (**15**),  $\text{Lu}$  (**16**)) dargestellt und für **16** konnte die Struktur im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden (Schema 5.4).



**Schema 5.4.:** Synthese der Bisamidinat-Lanthanoid-Amid- und Alkyl-Verbindungen.

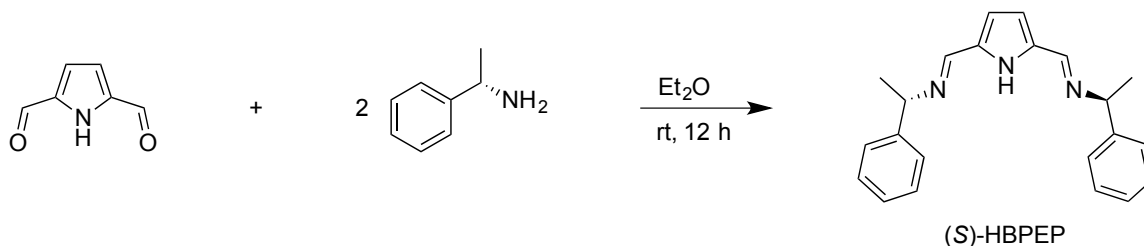
Diese Verbindungen wurden als Katalysatoren in der intramolekularen Hydroaminierung eingesetzt und die Ergebnisse mit den bereits publizierten Werten für den (S)-PEBA-Liganden verglichen. Durch die Verwendung von Metallen unterschiedlicher Atomradien konnte deren Einfluss auf die katalytische Aktivität und die Selektivität untersucht werden. Die Lanthanoid-Alkyle erwiesen sich als sehr reaktive Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung und alle untersuchten Aminoalkene und -alkine wurden selektiv und unter milden Reaktionsbedingungen (20–40°C) zur ihren entsprechenden Produkten zyklisiert (Schema 5.5). Für alle Reaktionen wurden sehr gute bis quantitative Umsätze und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 48% (S) erreicht. Die Lutetium-Alkyl-Verbindung (16) zeigte die größte Reaktivität und Selektivität bei den hier untersuchten Substraten.



**Schema 5.5.:** Verwendete Katalysatoren in der enantioselectiven intramolekularen Hydroaminierung.

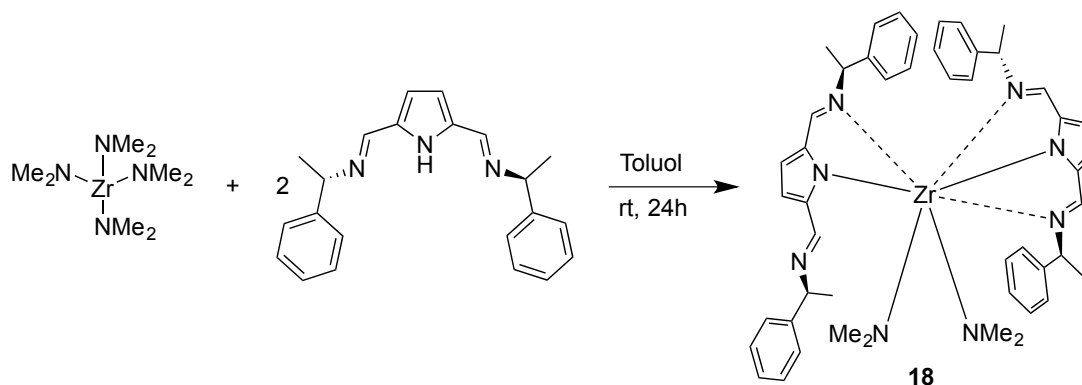
Als weiteres chirales Ligandensystem wurden durch Kondensation von 2,5-Diformylpyrrol mit den chiralen Aminen (S)-1-Phenylethylamin und (S)-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-amin neue Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden (S)-HBPEP und (S)-HTHNP dargestellt (Schema 5.6).





Schema 5.6.: Synthese von (S)-HBPEP.

Mit dem Kaliumsalz (S)-KBPEP konnte mittels Salzmetathese ein homoleptischer Lanthan-Komplex  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}]$  (**17**) dargestellt werden. In der Festkörperstruktur wird für jeden der drei Bis(iminomethyl)pyrrolyl-Liganden eine  $\eta^3$ -Koordination an das Lanthanatom beobachtet. Mit Zirconium konnte mittels Amineliminierung von (S)-HBPEP mit Tetrakis(dimethylamido)zirconium  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$  (**18**) dargestellt werden (Schema 5.7). In der Festkörperstruktur wird für einen Pyrrolyl-Liganden eine  $\eta^3$ -Koordination und für den anderen Pyrrolyl-Liganden eine  $\eta^2$ -Koordination an das Zirconiumatom beobachtet. Bei der Anwendung als Katalysator in der intramolekularen Hydroaminierung wurde für **18** eine geringe Aktivität beobachtet.

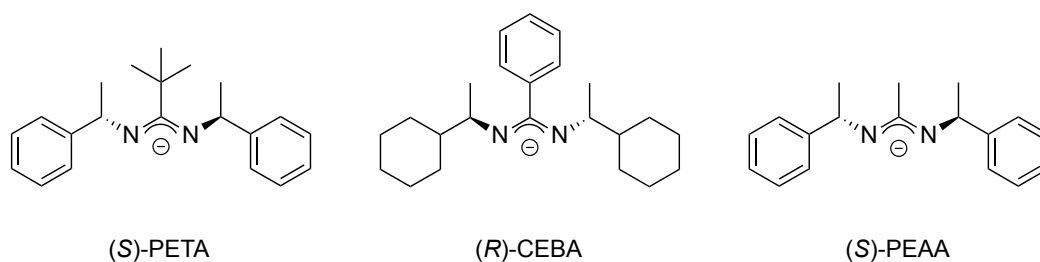


Schema 5.7.: Synthese des Pyrrolyl-Komplexes  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$  (**18**).



## 5.2. Summary

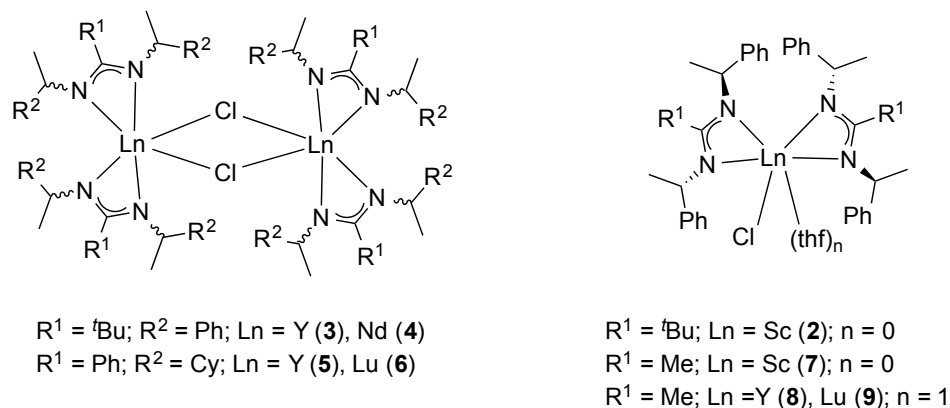
In the present work, new chiral amidinate ligands were synthesised and new mono-, bis- and tris(amidinate) complexes of the lanthanoids were obtained and fully characterised. The amidinate ligands have varying bulky substituents and in addition to their different chiral side groups ((*S*)-1-phenylethylamine and (*R*)-1-cyclohexylethylamine) the substituent at the central NCN unit (*tert*-butyl, phenyl, methyl) could be modified (Scheme 5.8).



**Scheme 5.8.:** Applied chiral amidinates as ligands.

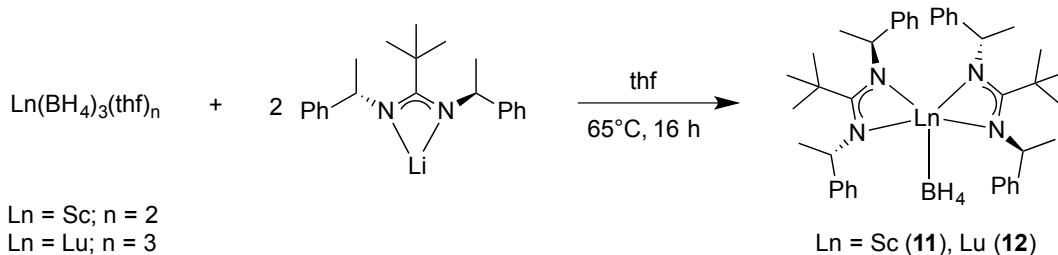
One key aspect was the synthesis of bis(amidinate) complexes that can be further functionalised with a suitable leaving group, and thus can be investigated with respect to their catalytic activity. The (*S*)-PETA ligand, being substituted with a *tert*-butyl group at the central NCN unit, was used in the synthesis of bis(amidinate) chloro complexes of scandium, yttrium and neodymium, and the influence of the metal radius on the coordination mode was investigated. With scandium (**2**), the solid-state structure is monomeric, whereas for yttrium (**3**) and neodymium (**4**), the coordination sphere at the metal center is filled by dimerisation. Yttrium (**5**) and lutetium (**6**) bis(amidinate) chloro complexes with the (*R*)-CEBA ligand also have dimeric structures in the solid state. This is in contrast to complexes with the (*S*)-PEAA ligand, which bears the much smaller methyl group at the central NCN unit. For the yttrium (**8**) and lutetium (**9**) complexes monomeric structures were obtained in the solid state and the coordination sphere at the metal center is filled by one coordinating thf molecule (Scheme 5.9). The (*S*)-PETA ligand was also used to synthesise a homoleptic tris(amidinate) complex [ $\{(S)\text{-PETA}\}_3\text{Y}$ ] (**10**).

To investigate the catalytic activity of the lanthanoid complexes, the chloro ligands of the bis(amidinate) complexes were substituted by borohydride, amide and alkyl groups. Complexes with a borohydride group are known to be suitable initiators of



**Scheme 5.9.:** Synthesis of lanthanoid bis(amidinate) complexes.

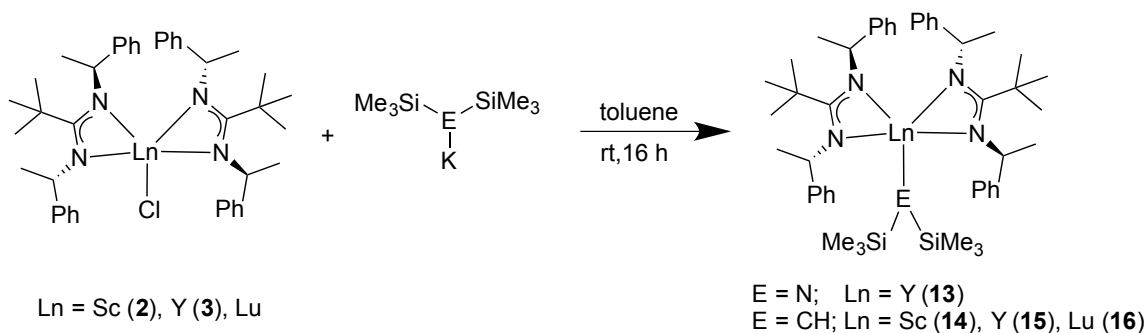
polymerisation reactions. In the present work, bis(amidinate) complexes with the (*S*)-PETA ligand [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{BH}_4\}$ ] ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**11**),  $\text{Lu}$  (**12**)) were synthesised (Scheme 5.10) and their catalytic activity in the polymerisation of *rac*-lactide is to be investigated.



**Scheme 5.10.:** Synthesis of lanthanoid borohydride complexes.

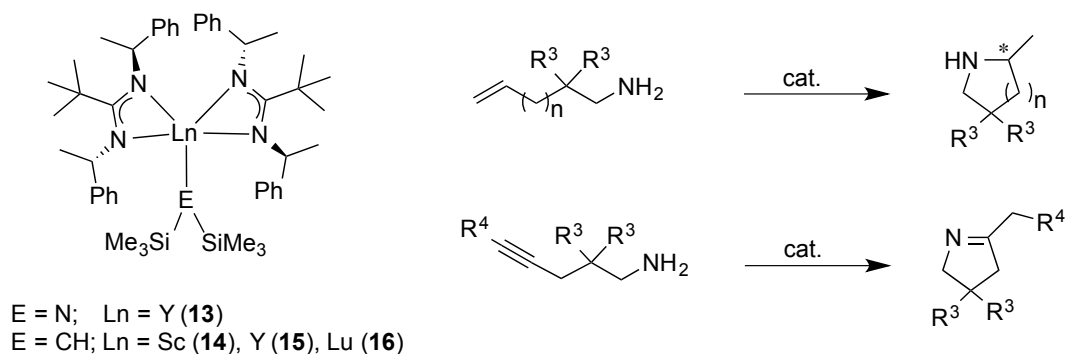
The yttrium amide complex [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ] (**13**) was accessible by way of salt metathesis reaction and was applied as a catalyst in hydroamination. To increase the catalytic activity, lanthanoid alkyl complexes [ $\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ] ( $\text{Ln} = \text{Sc}$  (**14**),  $\text{Y}$  (**15**),  $\text{Lu}$  (**16**)) were synthesised and for **16** the solid-state structure was obtained (Scheme 5.11).

These complexes were applied as catalysts in the intramolecular hydroamination and were compared with the results already published for lanthanoid catalysts with the (*S*)-PEBA ligand. The impact on the catalytic activity and selectivity could be investigated using rare earth metals with different ionic radii. All synthesised lanthanoid alkyl compounds proved to be very reactive catalysts for intramolecular hydroamination and all investigated aminoalkenes and aminoalkynes were converted into their corresponding cyclic products under mild reaction conditions (20–40°C).



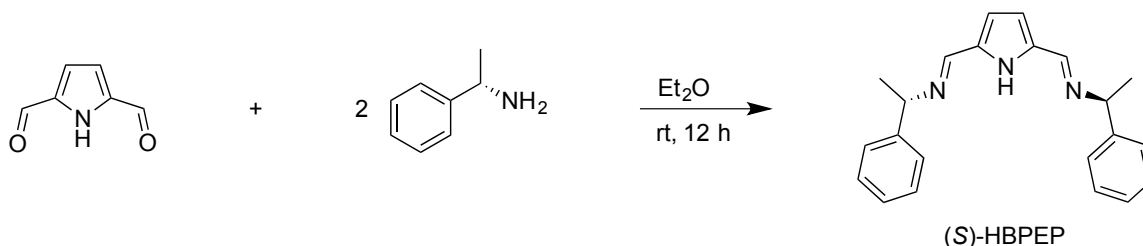
**Scheme 5.11.:** Synthesis of lanthanoid bis(amidinate) amide and alkyl complexes.

Very good to quantitative conversion was obtained for all catalytic reactions and enantiomeric excess was up to 48% (*S*). For the investigated substrates, the lutetium alkyl complex (**16**) showed the highest reactivity and selectivity (Scheme 5.12).



**Scheme 5.12.:** Synthesised catalysts and their use in enantioselective intramolecular hydroamination.

As additional chiral ligand systems, new bis(iminomethyl)pyrrole molecules were synthesised by condensation of the chiral amines (*S*)-1-phenylethylamine or (*S*)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-amine with 2,5-diformylpyrrole (Scheme 5.13).

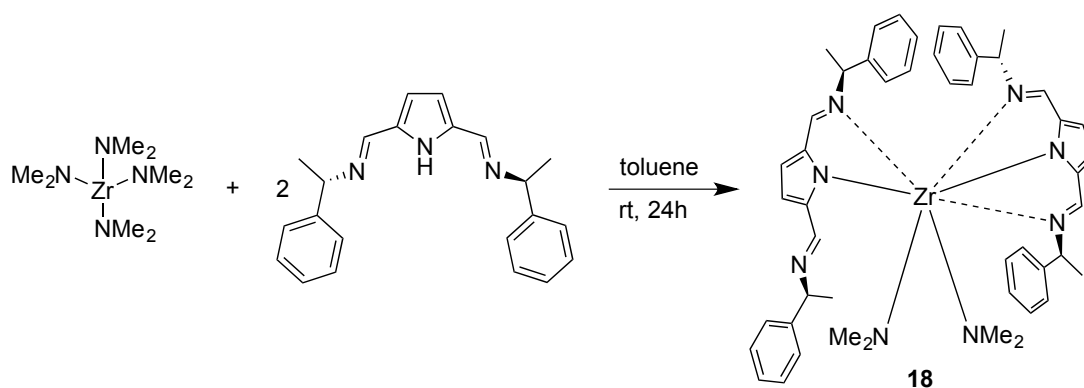


**Scheme 5.13.:** Synthesis of (*S*)-HBPEP.

The homoleptic lanthanum complex [ $\{(S)\text{-BPEP}\}_3\text{La}$ ] (**17**) was synthesised by way of salt metathesis reaction of the potassium salt (*S*)-KBPEP. In the solid-state structure,



all three bis(iminomethyl)pyrrolyl ligands coordinate in an  $\eta^3$  fashion to the lanthanum atom. With zirconium,  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$  (**18**) was obtained from the amine elimination reaction of (S)-HBPEP with  $[\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_4]$  (Scheme 5.14). In the solid-state structure, one pyrrolyl ligand coordinates in an  $\eta^3$  and the other ligand in an  $\eta^2$  fashion to the zirconium atom. Low catalytic activity in intramolecular hydroamination was observed for **18**.



**Scheme 5.14.:** Synthesis of pyrrolyl complex  $[\{(S)\text{-BPEP}\}_2\text{Zr}\{\text{NMe}_2\}_2]$  (**18**).



# Literaturverzeichnis

- [1] N. G. Connelly, *Nomenclature of inorganic chemistry : IUPAC recommendations 2005*, RSC, Cambridge, **2005**.
- [2] K. Hans Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217.
- [3] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Bd. 7, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [4] G. Schilling, *chemiemore* **2011**, *3*, 36.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, Inorganic Chemistry, Wiley, Hoboken, NJ, **2006**, includes bibliographical references and index.
- [7] J. Suyver, A. Meijerink, *Chemisch2Weekblad* **2002**, (98), 12.
- [8] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford chemistry primers; 76, Oxford University Press, **1999**.
- [9] R. Anwender, *Rare Earth Elements in Homogeneous Catalysis*, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [10] F. Edelmann, *Lanthanide metallocenes in homogeneous catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Bd. 179 von *Topics in Current Chemistry*, **1996**.
- [11] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2515.
- [12] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *261*, 73.
- [13] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [14] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42.
- [15] H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 474.
- [16] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- [17] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119.
- [18] M. R. MacDonald, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15914.
- [19] M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420.
- [20] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857.
- [21] G. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3550.
- [22] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337.



- [23] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471.
- [24] P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708.
- [25] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673.
- [26] T. E. Müller, K. C. Hultzsich, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795.
- [27] F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104.
- [28] P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157.
- [29] M. Rastätter, A. Zulys, P. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3606.
- [30] B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluc, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Advances in Silicon Science, Springer, Netherlands, **2009**.
- [31] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1.
- [32] J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397.
- [33] H. C. Aspinall, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1807.
- [34] I. Aillaud, C. Olier, Y. Chapurina, J. Collin, E. Schulz, R. Guillot, J. Hannedouche, A. Trifonov, *Organometallics* **2011**, *30*, 3378.
- [35] D. V. Gribkov, K. C. Hultzsich, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748.
- [36] J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1737.
- [37] S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768.
- [38] J. Collin, J.-C. Daran, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2003**, (24), 3048.
- [39] J. Collin, J.-C. Daran, O. Jacquet, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3455.
- [40] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4115.
- [41] W. J. Evans, *Organometallic Lanthanide Chemistry*, Academic Press, Bd. Volume 24, **1985**.
- [42] F. T. Edelmann, *Scandium, Yttrium, and the Lanthanide and Actinide Elements, Excluding their Zero Oxidation State Complexes*, Elsevier, Oxford, **1995**.
- [43] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- [44] M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1.
- [45] 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.
- [46] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
- [47] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726.



- [48] M. Booi, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 3246.
- [49] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 134.
- [50] J. Cheng, H. Wang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2230.
- [51] F. T. Edelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2466.
- [52] F. T. Edelman, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851.
- [53] W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 131.
- [54] F. T. Edelman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253.
- [55] P. W. Roesky, *Chem. Ber.* **130**, 859.
- [56] S. Dehnen, M. R. Burgstein, P. W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (14), 2425.
- [57] P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 335.
- [58] H. W. Gorlitzer, M. Spiegler, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, (24), 4287.
- [59] L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, *18*, 2947.
- [60] P. Blech, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, (11), 3557.
- [61] S. Hajela, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 45.
- [62] D. P. Long, P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12453.
- [63] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, *Organometallics* **2001**, *20*, 3510.
- [64] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, D. J. Berg, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 137.
- [65] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, (8), 985.
- [66] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelman, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 21.
- [67] M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelman, H.-D. Amberger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2171.
- [68] C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F. T. Edelman, U. Pegelow, G. V. Shalimoff, N. M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 69.
- [69] F. T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403, steric cyclopentadienyl equivalents.
- [70] P. Dröse, A. R. Crozier, S. Lashkari, J. Gottfriedsen, S. Blaurock, C. G. Hrib, C. Maichle-Mössmer, C. Schädle, R. Anwander, F. T. Edelman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14046.
- [71] S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.* **2003**, (4), 522.
- [72] S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3454.





- [73] S. Bambirra, F. Perazzolo, S. J. Boot, T. J. J. Sciarone, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 704.
- [74] J. Hong, L. Zhang, K. Wang, Z. Chen, L. Wu, X. Zhou, *Organometallics* **2013**, *32*, 7312.
- [75] S. Bambirra, M. W. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9182.
- [76] S. Bambirra, H. Tsurugi, D. van Leusen, B. Hessen, *Dalton Trans.* **2006**, (9), 1157.
- [77] L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642.
- [78] F. T. Edelmann, F. H. Anthony, J. F. Mark, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183.
- [79] Y. Yamaguchi, K. Yamanishi, M. Kondo, N. Tsukada, *Organometallics* **2013**, *32*, 4837.
- [80] M. V. Butovskii, O. L. Tok, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6469.
- [81] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 351.
- [82] R. T. Boéré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161.
- [83] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7657.
- [84] P. Benndorf, C. Preuß, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1150.
- [85] L. A. Koterwas, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, *18*, 4183.
- [86] C. Averbuj, E. Tish, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8640.
- [87] J. Li, S. Huang, L. Weng, D. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3003.
- [88] T. S. Brunner, L. Hartenstein, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 32.
- [89] H. Brunner, J. Lukassek, G. Agrifoglio, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 63.
- [90] H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal, M. W. Creswick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 641.
- [91] A. Bertogg, A. Togni, *Organometallics* **2006**, *25*, 622.
- [92] H. Brunner, G. Agrifoglio, *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 275.
- [93] E. Nelkenbaum, M. Kapon, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3154.
- [94] P. Benndorf, J. Jenter, L. Zielke, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2574.
- [95] P. Benndorf, J. Kratsch, L. Hartenstein, C. M. Preuss, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14454.
- [96] J. Kratsch, M. Kuzdrowska, M. Schmid, N. Kazeminejad, C. Kaub, P. Oña-Burgos, S. M. Guillaume, P. W. Roesky, *Organometallics* **2013**, *32*, 1230.



- [97] R. Miller, K. Olsson, *Acta Chem. Scand.* **1981**, B 35, 303.
- [98] Y. Matsuo, H. Tsurugi, T. Yamagata, K. Tani, K. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1965.
- [99] H. Tsurugi, Y. Matsuo, T. Yamagata, K. Mashima, *Organometallics* **2004**, 23, 2797.
- [100] D. M. Dawson, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 459.
- [101] B. A. Salisbury, J. F. Young, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, 72, 637.
- [102] K. Mashima, H. Tsurugi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4414.
- [103] C. Cui, A. Shafir, C. L. Reeder, J. Arnold, *Organometallics* **2003**, 22, 3357.
- [104] N. Meyer, M. Kuzdrowska, P. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 1475.
- [105] J. Jenter, N. Meyer, P. Roesky, S. K. H. Thiele, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5472.
- [106] T. Li, J. Jenter, P. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2148.
- [107] J. Jenter, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2010**, 29, 4410.
- [108] J. Jenter, R. Köppe, P. W. Roesky, *Organometallics* **2011**, 30, 1404.
- [109] N. Meyer, J. Jenter, P. W. Roesky, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2009**, (31), 4693.
- [110] G. C. Van Stein, G. Van Koten, H. Passenier, O. Steinebach, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89, 79.
- [111] X.-F. Shan, D.-H. Wang, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Tetrahedron* **2008**, 64, 5577.
- [112] Q. Wang, L. Xiang, H. Song, G. Zi, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4319.
- [113] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, WILEY-VCH, Weinheim, Bergstr, **2008**.
- [114] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6., überarb. Aufl., Teubner Studienbücher Chemie, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [115] J.-J. Brunet, D. Neibecker, *Catalytic Hydroamination of Unsaturated Carbon-Carbon Bonds*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**, 91.
- [116] H.-J. Knölker, S. Agarwal, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1173.
- [117] R. W. Bates, Y. Lu, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9460.
- [118] R. W. Bates, M. R. Dewey, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3706.
- [119] T. T. H. Trinh, K. H. Nguyen, P. de Aguiar Amaral, N. Gouault, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2042.
- [120] M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3983.
- [121] J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1993**, 71, 23.



- [122] R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc. Trans.* **1915**, 107, 1080.
- [123] M. E. Jung, G. Piizzi, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1735.
- [124] R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1407.
- [125] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3079.
- [126] K. C. Hultsch, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1819.
- [127] J. Seayad, A. Tillack, C. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 795.
- [128] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke, *Amines, Aliphatic*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, **2000**.
- [129] P. F. Vogt, J. J. Gerulis, *Amines, Aromatic*, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, **2000**.
- [130] S. Inoue, H. Takaya, K. Tani, S. Otsuka, T. Sato, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4897.
- [131] B. Schäfer, *Chemie in unserer Zeit* **2013**, 47, 137.
- [132] M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4108.
- [133] M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 275.
- [134] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241.
- [135] S. Hong, A. M. Kawaoka, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15878.
- [136] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9558.
- [137] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8103.
- [138] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 935.
- [139] D. V. Gribkov, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5542.
- [140] A. Reznichenko, K. Hultsch, *Early Transition Metal (Group 3–5, Lanthanides and Actinides) and Main Group Metal (Group 1, 2, and 13) Catalyzed Hydroamination*, Springer Berlin Heidelberg, Bd. 43 von *Topics in Organometallic Chemistry*, Kap. 22, **2013**, 51–114.
- [141] L. Huang, M. Arndt, K. Gooßen, H. Heydt, L. J. Gooßen, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 2596.
- [142] T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675.
- [143] R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4555.
- [144] A. L. Reznichenko, H. N. Nguyen, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8984.
- [145] M. R. Gagne, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, 11, 2003.
- [146] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A. L. Rheingold, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10212.



- [147] K. Hultzsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 367.
- [148] D. V. Gribkov, K. C. Hultzsch, *Chem. Commun.* **2004**, (6), 730.
- [149] A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Organometallics* **2007**, 26, 1729.
- [150] T. Ogata, A. Ujihara, S. Tsuchida, T. Shimizu, A. Kaneshige, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6648.
- [151] X. Shen, S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 564.
- [152] X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultzsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 394.
- [153] K. Manna, S. Xu, A. D. Sadow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1865.
- [154] T. Brunner, *Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* **2011**.
- [155] S.-i. Ogata, A. Mochizuki, M.-a. Kakimoto, Y. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 2171.
- [156] P. Benndorf, *Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* **2010**.
- [157] J. Kratsch, *Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* **2012**.
- [158] T. Elkin, N. V. Kulkarni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, L. J. W. Shimon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2013**, 32, 6337.
- [159] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie : 102 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [160] R. R. Hiatt, M.-J. Shaio, F. Georges, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3265.
- [161] R. Appel, R. Kleinstück, K.-d. Ziehn, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1335.
- [162] R. J. Baker, C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 65.
- [163] N. E. Borisova, T. G. Gulevich, M. D. Reshetova, V. A. Knizhnikov, *Synth. Commun.* **2012**, 43, 345.
- [164] C. J. Schaverien, *Organometallic Chemistry of the Lanthanides*, Academic Press, Bd. Volume 36, **1994**.
- [165] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [166] J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, (14), 2890.
- [167] G. W. F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [168] F. Bonnet, C. Da Costa Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux, *Chem. Commun.* **2009**, (23), 3380.
- [169] J. Jenter, G. Eickerling, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2756.
- [170] Z. Jian, W. Zhao, X. Liu, X. Chen, T. Tang, D. Cui, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6871.
- [171] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, (5), 206.



- [172] J. Jenter, P. Roesky, N. Ajellal, S. Guillaume, N. Susperregui, L. Maron, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4629.
- [173] G. G. Skvortsov, A. O. Tolpyguin, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (11), 1655.
- [174] J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 814.
- [175] I. V. Basalov, D. M. Lyubov, G. K. Fukin, A. S. Shavyrin, A. A. Trifonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3444.
- [176] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, (21), 2268.
- [177] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 26.
- [178] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491.
- [179] H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, M. B. Hossain, D. Van der Helm, *Organometallics* **1986**, *5*, 1296.
- [180] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3894.
- [181] R. K. Thomson, M. J. Monreal, J. D. Masuda, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3966.
- [182] G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, I. L. Fedushkin, G. K. Fukin, G. A. Domrachev, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, G. Pavia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2097.
- [183] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- [184] S. Harder, *Organometallics* **2005**, *24*, 373.
- [185] P. H. Martinez, K. C. Hultsch, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, (21), 2221.
- [186] Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9295.
- [187] M. D. Taylor, C. P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387.
- [188] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654.
- [189] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, (10), 1021.
- [190] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5.
- [191] M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670.
- [192] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen* **1997**.
- [193] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen* **1997**.
- [194] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [195] K. Brandenburg, *DIAMOND3.2g, Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact GbR, Bonn* **2011**.



# Anhang

## A. Abkürzungen

ATR	abgeschwächte Totalreflexion
br	verbreitert (broad)
bzw.	beziehungsweise
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
h	Stunden (hours)
HBPEP	<i>N,N'</i> -(Pyrrol)bis(methanylyliden)bis(1-phenylethylamin)
HCEBA	<i>N,N'</i> -Bis-(1-cyclohexylethyl)benzamidin
HMQC (NMR)	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPEAA	<i>N,N'</i> -Bis-(1-phenylethyl)acetamidin
HPEBA	<i>N,N'</i> -Bis-(1-phenylethyl)benzamidin
HPETA	<i>N,N'</i> -Bis-(1-phenylethyl) <i>tert</i> -butylamidin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (high performance liquid chromatography)
HTHNP	<i>N,N'</i> -(Pyrrol)bis(methanylyliden)bis(1,2,3,4-tetrahydro- naphthalen-1-amin)
<i>i</i> -	<i>ipso</i> -
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
KZ	Koordinationszahl
<i>m</i> -	<i>meta</i> -
m (IR)	mittel (medium)
m (NMR)	Multipllett
Me	Methyl



MHz	Megahertz
min	Minuten
$M_n$	Molekulargewichtsverteilung
MS	Massenspektrometrie
<i>n-</i>	<i>normal-</i>
n.b.	nicht bestimmt
NMR	kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
<i>o-</i>	<i>ortho-</i>
<i>p-</i>	<i>para-</i>
PDI	Polydispersitätsindex
PEC	Bis-1-(phenylethyl)carbodiimid
ppm	parts per million
q	quartett
quant	quantitativ
RT	Raumtemperatur
s (IR)	stark (strong)
s (NMR)	Singulett
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem
vs	sehr stark (very strong)
w	schwach (weak)
Z	Ordnungszahl
z.B.	zum Beispiel



## B. Lebenslauf

**Name:** Tobias Stephan Brunner

**Geburtsdatum:** 25.09.1985

**Geburtsort:** Karlsruhe

**Familienstand:** ledig

### Schulbildung:

09/1992 - 07/1996 Grundschule, Linkenheim-Hochstetten

09/1996 - 06/2005 Humboldt Gymnasium, Karlsruhe

### Zivildienst:

10/2005 - 06/2006 Altenpflegeheim Stiftung Geschwister Nees,  
Linkenheim-Hochstetten

### Studium:

10/2006 - 10/2011 Chemiestudium am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

10/2008 Vordiplom

04/2011 - 10/2011 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie (KIT)  
Arbeitskreis Prof. Dr. Peter W. Roesky  
Thema: "Chirale Metallkomplexe"

10/2011 Abschluss: Diplom Chemiker

03/2012 - 07/2015 Promotion am Institut für Anorganische Chemie (KIT)  
Arbeitskreis Prof. Dr. Peter W. Roesky

03/2012 - 07/2015 Mitglied der Helmholtz Research School Energy-Related Catalysis

### Stipendien:

03/2012 – 10/2012 Helmholtz Research School Energy-Related Catalysis

11/2012 – 10/2014 Chemiefonds Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie





## C. Poster und Vorträge

### Poster

*Enantiomeric pure Zirconium and Hafnium Benzamidinate Complexes as Catalysts for Hydroamination*

Tobias S. Brunner, Larissa Hartenstein, Peter W. Roesky

*Energy-Related Catalysis Today and Tomorrow: From Fundamentals to Applications*

528. Wilhelm und Else Heraeus Seminar, Bad Honeff, 2013.

*Chiral Benzamidinate Ligands in Rare-Earth-Metal Coordination Chemistry as Catalysts in Hydroamination*

Tobias S. Brunner, P. Benndorf, J. Kratsch, L. Hartenstein, Peter W. Roesky

Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg, 2013.

*Chiral Lanthanide Amidinate Complexes in Catalysis*

Tobias S. Brunner, Jochen Kratsch, Paul Benndorf, Peter W. Roesky

15. Tage der Seltenen Erden „Terraes Rarae“, Stuttgart, 2013.

*Chiral Benzamidinate Ligands in Rare-Earth-Metal Coordination Chemistry*

Tobias S. Brunner, P. Benndorf, J. Kratsch, L. Hartenstein, Peter W. Roesky

EUFEN4 - European f-Element Network, Lissabon, 2015.

*Chiral Benzamidinate Ligands in Rare-Earth-Metal Coordination Chemistry and as Catalysts in Hydroamination*

Tobias S. Brunner, P. Benndorf, J. Kratsch, L. Hartenstein, Peter W. Roesky

Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg, 2015.

*Chiral Benzamidinate Ligands in Rare-Earth-Metal Coordination Chemistry*

Tobias S. Brunner, P. Benndorf, J. Kratsch, L. Hartenstein, Peter W. Roesky

International Conference on f-Elements, Oxford, 2015.

**Vortrag**

*Enantiomerenreine Zirconium und Hafnium Benzamidinat Komplexe*

Tobias S. Brunner

Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie der Universitäten Hannover, Karlsruhe, Leipzig, Marburg, Münster, Regensburg und Würzburg, Hirschegg, **2013**.



## D. Publikationen

T. S. Brunner, L. Hartenstein, P. W. Roesky

Synthesis of enantiomeric pure Zirconium and Hafnium Benzamidinate Complexes

*J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 32.

M. A. Gotthardt, R. Schoch, T. S. Brunner, M. Bauer, W. Kleist

Design of Highly Porous Single-Site Catalysts through Two-Step Postsynthetic Modification of Mixed-Linker MIL-53(Al)

*ChemPlusChem* **2015**, *80*, 188.

M. A. Gotthardt, S. Grosjean, T. S. Brunner, J. Kotzel, A. M. Ganzler, S. Wolf, S. Bräse, W. Kleist

Synthesis and post-synthetic modification of amine-, alkyne-, azide- and nitro-functionalized metal–organic frameworks based on DUT-5

*Dalton Trans.* **2015**, *44*, 16802.



# Danksagung

Danke an ...

- ... meine Familie für ihre unermüdliche Unterstützung im Studium und bei der Promotion.
- ... Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky für die interessante Themenstellung und die Unterstützung während der Promotion.
- ... die Helmholtz Research School Energy-Related Catalysis und den Fonds der Chemischen Industrie für die Stipendien und die zahlreichen Möglichkeiten zur Weiterbildung.
- ... meinen Mitbewohner Manuel Zamora für die angenehme WG-Atmosphäre mit den zahlreichen Ablenkungsmanövern und der aufmunternden Unterstützung.
- ... meine Laborkollegen Paul, Larissa, Seb und Sophia für die sehr angenehme Zeit im Labor und auch außerhalb. Außerdem Danke an Franzi, Tessa, Jochen und Tanja für die abwechslungsreichen Pausen von der Laborarbeit.
- ... die gesamte Arbeitsgruppe Roesky mit allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern, besonders Sibylle Schneider, Dr. Michael Gamer, Dr. Ralf Köppe, Monika Kayas und Angie Pendl.
- ... meine Vertiefungsstudenten Nicolai Knöffel und Katharina Gugau für das große Engagement und die tollen Ergebnisse während der Praktika.
- ... alle Festangestellten des Instituts für Anorganische Chemie und besonders Frank Rieß, Werner Kastner und dem Team der Werkstatt, Kalam Munshi, Gabriele Leichle und ganz besonders Frau Berberich für die Unterstützung bei den zahlreichen NMR-Messungen.
- ... alle Kooperationspartner, vor allem in der Technischen Chemie, für die interessante und fruchtbare Zusammenarbeit.
- ... die Lerngruppe mit Julian Bär, Lennart Brütsch, Meike Gotthardt, Els Müller, Judith Schäfer, Roland Schoch, Tessa Wagner und Barbara Witt für die tolle Zeit in Karlsruhe während dem Studium und der Promotion mit den vielen gemeinsamen Aktionen.
- ... alle Korrekturleser meiner Doktorarbeit.
- ... meine Marathon-Laufschuhe die so einige Kilometer aushalten mussten.
- ... das Badminton Team mit Lennart, Judith, Julian und Simon für den sportlichen Ausgleich.
- ... Ewa Holt, die eine ganz besondere Person in meinem Leben ist.





