Table of Contents

List of Abbreviations ..... **v**

Compound Index ..... **vi**

1 Introduction **1**

1.1 History and Synthesis of the nacnac Ligand 1
1.2 Group 13 Metal Diketiminato Complexes 4
1.3 Low-Valent Group 13 Species – Metallylenes 8
1.4 Related Bridged Bisheterocycles 14
1.5 Scope of This Thesis 23

2 Results and Discussion **25**

2.1 Symmetrically Substituted Bisheterocyclo Methanes 25
2.1.1 Ligand Syntheses 25
2.1.2 Syntheses of the Group 13 Metal Complexes 27
2.1.3 Structural Comparison of the Neutral Ligands 29
2.1.4 Structural Comparison of the Metal Complexes 37
2.1.5 NMR Spectroscopic Investigations 51
2.1.6 Conclusion 59
2.2 Bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methane derivatives 61
2.2.1 Ligand Syntheses 61
2.2.2 Syntheses of the Group 13 Metal Complexes 69
*2.2.3 Structural Comparison of **21**, **22** and **23*** 69
*2.2.4 Structural Comparison of **24** – **26*** 74
2.2.5 Reduction Attempts 77
2.2.6 Conclusion 85
2.3 Asymmetrically Substituted Bisheterocyclo Methanes 87
2.3.1 Ligand Syntheses 87
2.3.2 Structural Comparison of the Neutral Ligands 88
2.3.3 Syntheses of the Group 13 Metal Complexes 94
2.3.4 Structural Comparison of the Metal Complexes 95
2.3.5 NMR Spectroscopic Investigations 98
2.4 Lithiated Bisheterocyclo Methanides 105
2.4.1 Syntheses of the Lithium Compounds 105
2.4.2 NMR Spectroscopic Investigations 107
2.5 Bisheterocyclo Amines 111
2.5.1 Ligand Syntheses 111
2.5.2 Structural Comparison of the Neutral Ligands 112
*2.5.3 Hydrogen Bonding Properties of **41** – **43*** 117
2.5.4 Syntheses of the Aluminium Complexes 124
2.5.5 Structural Comparison of the Metal Complexes 125
2.5.6 Syntheses and Bonding Properties of Lithiated Species 130

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.5.7 NMR Spectroscopic Investigations 133
2.5.8 Conclusion 138
2.6 Excursus: Fluorescence Studies on Bisheterocyclo Methanides 141
2.7 Excursus: Phosphorus Containing Bisheterocyclo Methanes 151
2.7.1 Outline of Phospholes 151
2.7.2 Synthesis of the Precursors 155
2.7.3 Coupling Attempts 157

3 Summary and Outlook 159

4 Experimental Information 165

4.1 General Working Procedure 165
4.2 Applied Analytical Methods 165
4.2.1 Mass Spectrometry 165
4.2.2 Elemental Analyses 165
4.2.3 NMR Spectroscopy 165
4.2.4 Fluorescence Analyses 166
4.2.5 X-Ray Diffraction 166
4.3 Synthesis and Characterization 169
*4.3.1 Ethylbisimidate dihydrochloride (**3**)* 169
*4.3.2 Bis-(benzoxazol-2-yl)-methane (**4**)* 169
*4.3.3 Bis-(benzothiazol-2-yl)-methane (**5**)* 170
*4.3.4 Bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methane (**19**)* 171
*4.3.5 Dimethylaluminium-bis-(N-methylimidazol-2-yl)-methanide (**6**)* 173
*4.3.6 Dimethylaluminium-bis-(N-methylbenzimidazol-2-yl)-methanide (**7**)* 174
*4.3.7 Dimethylaluminium-bis-(benzoxazol-2-yl)-methanide (**8**)* 175
*4.3.8 Dimethylaluminium-bis-(benzothiazol-2-yl)-methanide (**9**)* 175
*4.3.9 Dimethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**21**)* 176
*4.3.10 Chloromethylaluminium-bis-(benzoxazol-2-yl)-methanide (**10**)* 177
*4.3.11 Chloromethylaluminium-bis-(benzothiazol-2-yl)-methanide (**11**)* 178
*4.3.12 Chloromethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**24**)* 178
*4.3.13 Trimethylgallium (**12**)* 179
*4.3.14 Dimethylgallium-bis-(benzoxazol-2-yl)-methanide (**13**)* 180
*4.3.15 Dimethylgallium-bis-(benzothiazol-2-yl)-methanide (**14**)* 180
*4.3.16 Dimethylgallium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**22**)* 181
*4.3.17 Dimethylindium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**23**)* 182
*4.3.18 Lithium-bis-(benzoxazol-2-yl)-methanide (**17**)* 182
*4.3.19 Lithium-bis-(benzothiazol-2-yl)-methanide (**18**)* 183
*4.3.20 Lithium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**30**)* 184
*4.3.21 Benzothiazol-2-yl-acetonitrile (**31**)* 184
*4.3.22 (Benzothiazol-2-yl)-(benzoxazol-2'-yl)-methane (**32**)* 185

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

*4.3.23 (Benzothiazol-2-yl)-(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-methane (**34**)* .187
*4.3.24 Dimethylaluminium-(benzothiazol-2-yl)-(benzoxazol-2'-yl)-methanide (**35**)* 188
*4.3.25 Dimethylaluminium-(benzothiazol-2-yl)-(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-methane (**36**)* 189
*4.3.26 Dimethylgallium-(benzothiazol-2-yl)-(benzoxazol-2'-yl)-methanide (**37**)* 190
*4.3.27 Lithium-(benzothiazol-2-yl)-(benzoxazol-2'-yl)-methanide (**38**)* ...190
*4.3.28 Lithium-(benzothiazol-2-yl)-(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-methanide (**39**)* 191
*4.3.29 Iodomethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**25**)*.....192
*4.3.30 Iodoethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**26**)*.....193
*4.3.31 μ-Hydroxido-di-(ethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide) iodide (**29**)* 194
4.3.32 (4-Methylbenzoxazol-2-yl)-(4'-methylbenzoxazolium-2'-yl)-methane triiodide(27).....195
*4.3.33 1,1,2,2-Tetrakis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-ethane (**28**)* 195
*4.3.34 Bis-(benzoxazol-2-yl)-amine (**40**)* 196
*4.3.35 Bis-(benzothiazol-2-yl)-amine (**41**)*.....197
*4.3.36 Bis-(4-methylbenzothiazol-2-yl)-amine (**42**)*.....197
*4.3.37 Bis-(4-methoxybenzothiazol-2-yl)-amine (**43**)* 198
*4.3.38 Dimethylaluminium-bis-(benzothiazol-2-yl)-amide (**44**)* 199
*4.3.39 Dimethylaluminium-bis-(4-methylbenzothiazol-2-yl)-amide (**45**)* .200
*4.3.40 Dimethylaluminium-bis-(4-methoxybenzothiazol-2-yl)-amide trimethylaluminium (**46**)* 201
*4.3.41 Lithium-bis-(benzothiazol-2-yl)-amide (**47**)*.....201
*4.3.42 Lithium-bis-(4-methylbenzothiazol-2-yl)-amide (**48**)*.....202
*4.3.43 Diethyl-(phenyl)-phosphate (**49**)*.....203
*4.3.44 Diethyl-(2-hydroxyphenyl)-phosphonate (**50**)* 203
*4.3.45 2-Phosphinophenol (**51**)*.....204
*4.3.46 2-Bromo-N-methylaniline (**52**)*.....205
*4.3.47 Diethyl-(2-methylaminophenyl)-phosphonate (**53**)*.....206
*4.3.48 N-Methyl-2-phosphinoaniline (**54**)* 207

5 Supplement.....209

5.1 Crystallographic information 209
*5.1.1 Bis-(benzoxazol-2-yl)-methane (**4**)*.....209
*5.1.2 Bis-(benzothiazol-2-yl)-methane (**5**)* 210
*5.1.3 Bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methane (**19**)*.....211
*5.1.4 4-Methylbenzoxazol-2-yl-carboxamide (**20**)*.....212
*5.1.5 Dimethylaluminium-bis-(N-methylimidazol-2-yl)-methanide (**6**)* ..213

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

*5.1.6 Dimethylaluminium-bis-(benzoxazol-2-yl)-methanide (**8**)*.....214
*5.1.7 Dimethylaluminium-bis-(benzothiazol-2-yl)-methanide (**9**)* 215
*5.1.8 Dimethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**21**)*.....216
*5.1.9 Chloromethylaluminium-bis-(benzoxazol-2-yl)-methanide (**10**)* ...217
*5.1.10 Chloromethylaluminium-bis-(benzothiazol-2-yl)-methanide (**11**)*.218
*5.1.11 Chloromethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**24**)* 219
*5.1.12 Dimethylgallium-bis-(benzoxazol-2-yl)-methanide (**13**)*.....220
*5.1.13 Dimethylgallium-bis-(benzothiazol-2-yl)-methanide (**14**)* 221
*5.1.14 Dimethylgallium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**22**)*..222
*5.1.15 Dimethylindium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**23**)*...223
*5.1.16 Benzothiazol-2-yl-benzoxazol-2'-yl-methane (**32**)*.....224
*5.1.17 2-(Benzothiazol-2-yl)-N-(2'-hydroxyphenyl)-acetamide (**33**)*.....225
*5.1.18 Benzothiazol-2-yl-N-methylbenzimidazol-2'-yl-methane (**34**)*.....226
*5.1.19 Dimethylaluminium-benzothiazol-2-yl-benzoxazol-2'-yl-methanide (**35**)* 227
*5.1.20 Dimethylaluminium-benzothiazol-2-yl-N-methylbenzimidazol-2'-yl-methanide (**36**)* 228
*5.1.21 Dimethylgallium-benzothiazol-2-yl-benzoxazol-2'-yl-methanide (**37**)*.....229
*5.1.22 Lithium-benzothiazol-2-yl-N-methylbenzimidazol-2'-yl-methanide (**39**)* 230
*5.1.23 Iodomethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**25**)*.....231
*5.1.24 Iodoethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide (**26**)*.....232
*5.1.25 μ-Hydroxido-di-(ethylaluminium-bis-(4-methylbenzoxazol-2-yl)-methanide) iodide (**29**)* 233
*5.1.26 (Z)-2-(4'-methylbenzoxazol-2'-(3'H)-ylidene)-4-methylbenzoxazolium triiodide (**27**)*.....234
*5.1.27 1,1,2,2-Tetrakis-(4'-methylbenzoxazol-2'-yl)-ethane (**28**)* 235
*5.1.28 Bis-(benzothiazol-2-yl)-amine (**41**)*.....*236*
*5.1.29 Bis-(4-methylbenzothiazol-2-yl)-amine (**42**)*.....237
*5.1.30 Bis-(4-methoxybenzothiazol-2-yl)-amine (**43**)* 238
*5.1.31 Dimethylaluminium-bis-(benzothiazol-2-yl)-amide (**44**)* 239
*5.1.32 Dimethylaluminium-bis-(4-methylbenzothiazol-2-yl)-amide (**45**)* .*240*
*5.1.33 Trimethylaluminium dimethylaluminium-bis-(4-methoxybenzothiazol-2-yl)-amide (**46**)*.....241
*5.1.34 Lithium-bis-(4-methylbenzothiazol-2-yl)-amide (**48**)*.....242

6 References.....243

7 Curriculum Vitae.....253

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.