

# Aluminium- und Yttrium-Initiatoren für die koordinative Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Wigand Braune  
geb. in Lampertheim

Mainz 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1998 bis Januar 2003 im Arbeitskreis von [REDACTED] am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz angefertigt.

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 20. November 2003

████████████████████

möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen für die Betreuung meiner Promotion, die großzügige Unterstützung und die wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Der Bayer AG danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des gemeinsamen Projektes „Neue Metall-Katalysatoren für die ringöffnende Polymerisation von Propylenoxid“. Dabei danke ich ██████████ für die zahlreichen Diskussionen und Ratschläge.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die tatkräftige Hilfe in allen Belangen des Laboralltags: Kais hervorragende Einführung in das Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen war die Unfallversicherung meiner Komplexe. Zudem danke ich ihm für die Durchsicht von Kapitel 1. des Manuskriptes. Peter ██████ danke ich besonders für das ungezählte Ausräumen der KOH- / HCl-Bäder (eine Tätigkeit, die sich immer besonders gut für den folgenden Tag anbot) und seine anregenden Bildschirmschoner und Monatskalender. Ihm und Zork möchte ich auch für die sehr gute Korrektur des Manuskriptes danken. Darragh von der grünen Insel danke ich für den besonderen Spaß im Kaffeeraum „Hey Meister, yesterday... you slipped up!“. Klaus ██████ danke ich für die Durchführung zahlreicher GPC-Messungen, Michael für die Organisation zahlreicher GPC-Messungen und MALDI-TOF-Spektren im Arbeitskreis von ██████████, sowie Thomas „Paul“ ██████ für die Bestimmung der Kristallstrukturen. Alexander, Conny, Frank, Klaus ██████, ██████████, Paco, Piet-Jan, Thomas ██████, Tom ██████, Valentine, Valérie und allen anderen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises sei hier nochmals für die schöne Zeit gedankt.

██████████ möchte ich für die geduldige Hilfe bei der Aufnahme einiger NMR-Spektren und der Interpretation kniffliger Resonanzen danken. Weiterhin danke ich ██████████ und seinen Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises von ██████████ danke ich für die vielen lustigen Stunden zu jeder Tageszeit. Geht noch eins?

Besonders möchte ich meiner Mutter für den langjährigen Rückhalt danken, den sie mir gegeben hat. Derselbe besondere Dank gilt Bine für ihre Geduld und liebevolle Unterstützung auf der langen Zielgeraden.



---

<b>A. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Koordinative Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Problemstellung .....</b>	<b>9</b>
<b>B. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>11</b>
<b>1. Synthese, Struktur und PO-Polymerisationseigenschaften von Yttriumamiden</b>	<b>11</b>
1.1 Synthese homoleptischer Yttriumamide .....	11
1.1.1 Allgemeines .....	11
1.1.2 Amidoliganden .....	16
1.1.3 Vorstufen zu den Yttriumamiden .....	18
1.1.4 Yttriumamide.....	21
1.1.4.1 Komplexe der N,N-Bis(alkylsilyl)amido-Liganden .....	21
1.1.4.2 Komplexe des N,N-(Phenyl)(alkylsilyl)amido-Liganden .....	27
1.1.4.3 Tris[N,N-{2-(N,N-dimethylamino)ethyl}(trimethylsilyl)amido]yttrium ( <b>15</b> )	31
1.1.4.4 Komplexe im Phenylring substituierter N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden .....	32
1.1.4.5 <i>trans</i> -Bis(tetrahydrofuran)tris {N,N-bis(dimethylsilyl)amido} lanthan ( <b>17</b> )....	37
1.2 Polymerisation von Propylenoxid.....	38
1.2.1 Allgemeines .....	38
1.2.2 Polymerisation von PO durch homoleptische Yttriumamide .....	41
<b>2. Synthese, Struktur und PO-Polymerisationseigenschaften von Aluminiumkomplexen.....</b>	<b>51</b>
2.1 Synthese von Aluminiumkomplexen verbrückter Bisphenolatoliganden.....	51
2.1.1 Allgemeines .....	51
2.1.2 Verbrückte Bisphenolatoliganden .....	62
2.1.3 Aluminiumkomplexe methylenverbrückter Bisphenolatoliganden.....	64
2.1.3.1 Aluminiumkomplexe des mbmp- und mmcp-Liganden.....	64

---

Alkylkomplexe .....	64
Chlorokomplexe .....	69
Alkoholatokomplexe .....	70
Lewis-Base-Addukte .....	71
2.1.3.2 Aluminate des mbmp- und mmcp-Liganden.....	72
Allgemeines.....	72
Chloroaluminate .....	74
Alkoholatoaluminate .....	77
2.1.4 Aluminiumkomplexe thioverbrückter Bisphenolatoliganden .....	90
2.1.4.1 Aluminiumkomplexe des tbmp- und tbbp-Liganden .....	90
Allgemeines.....	90
Alkylkomplexe .....	92
Chlorokomplexe .....	101
Alkoholatokomplexe .....	103
Hydridokomplexe .....	111
Bis(ligand)komplexe .....	112
Lewis-Base-Addukte .....	116
Epoxid-Addukte .....	119
2.1.4.2 Aluminate des tbmp- und tbbp-Liganden.....	122
2.2 Polymerisation von Propylenoxid.....	127
2.2.1 Allgemeines.....	127
2.2.2 Polymerisation von PO durch neutrale Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden.....	130
2.2.3 Polymerisation von PO durch Aluminate verbrückter Bisphenolatoliganden in Kombination mit neutralen Lewis-Säure-Vorläufern....	135
<b>C. Zusammenfassung.....</b>	<b>148</b>
<b>D. Experimenteller Teil .....</b>	<b>155</b>

---

<b>1. Allgemeine Arbeitstechnik.....</b>	<b>155</b>
1.1 Allgemeines .....	155
1.2 Lösungsmittel und Reagenzien .....	155
<b>2. Analytik und Charakterisierung.....</b>	<b>157</b>
2.1 NMR-Spektroskopie .....	157
2.2 Elementaranalysen .....	158
2.3 Kristallstrukturanalysen .....	158
2.4 Massenspektrometrie .....	158
2.5 Gelpermeationschromatographie .....	159
<b>3. Arbeitsvorschriften für Seltenerdamide.....</b>	<b>160</b>
3.1 Synthese der Liganden .....	160
3.1.1 Amido-Liganden.....	160
Amidolithium-Verbindungen .....	160
N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amin ( <b>1</b> ) .....	160
N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amin ( <b>2</b> ).....	161
2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan ( <b>6</b> ) .....	161
N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilylethan-1,2-diamin ( <b>7</b> ).....	162
4-(N,N-Dimethylamino)phenylamidolithium.....	163
N,N- {4-(N,N-Dimethylamino)phenyl} (dimethylsilyl)amin ( <b>3</b> ).....	163
N,N- {4-(N,N-Dimethylamino)phenyl} (dimethylsilyl)amidolithium .....	163
N,N-(4-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amin ( <b>4</b> ) .....	164
N,N-(2-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amin ( <b>5</b> ) .....	164
3.1.2 Alkyl-Liganden.....	165
Trimethylsilylmethylolithium.....	165
3.2 Yttrium-Vorstufen.....	165
YCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3,5</sub> ( <b>8</b> ) .....	165

	<i>trans</i> -Bis(tetrahydrofuran)tris(trimethylsilylmethyl)yttrium ( <b>9</b> ).....	166
3.3	Seltenerdamide.....	166
3.3.1	Yttriumamide.....	166
	<i>trans</i> -Bis(tetrahydrofuran)tris {N,N-bis(dimethylsilyl)amido} yttrium ( <b>11</b> ).....	166
	Tris {N,N-bis(trimethylsilyl)amido} yttrium ( <b>10</b> ) .....	167
	<i>trans</i> -Bis(tetrahydrofuran)tris {N,N-(phenyl)(dimethylsilyl)amido} yttrium ( <b>14</b> ). .....	167
	(Tetrahydrofuran)tris {N,N-(phenyl)(trimethylsilyl)amido} yttrium ( <b>13</b> ).....	168
	Tris[N,N-{2-(N,N-dimethylamino)ethyl} (trimethylsilyl)amido]yttrium ( <b>15</b> ).....	169
	Y { $\overline{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2}$ } <sub>3</sub> ( $\mu$ -Cl)Li(THF) <sub>3</sub> ( <b>12</b> ) .....	169
	Reaktion von YCl <sub>3</sub> mit drei Äquivalenten $\overline{\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{N}}\text{Li}$ .....	170
	Bis(tetrahydrofuran)tris[N,N-{4-(N,N-dimethylamino)phenyl} (dimethylsilyl)amido]yttrium ( <b>16</b> ).....	170
3.3.2	Lanthanamide .....	171
	<i>trans</i> -Bis(tetrahydrofuran)tris {N,N-bis(dimethylsilyl)amido} lanthan ( <b>17</b> ).....	171
<b>4.</b>	<b>Arbeitsvorschriften für Aluminiumbisphenolate.....</b>	<b>172</b>
4.1	Synthese der Liganden.....	172
	2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol) ( <b>20</b> ).....	172
	2,2'-Thiobis(4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol) ( <b>21</b> ) .....	172
	Kaliumisopropanolat .....	173
4.2	(tbp) <sub>2</sub> AlMe ( <b>22</b> ) .....	173
4.3	Synthese von Aluminiumkomplexen methylenverbrückter Bisphenolatoliganden. .....	174
4.3.1	Neutrale mbmp-Aluminiumkomplexe.....	174
	[(mbmp)AlMe] <sub>2</sub> ( <b>23</b> ) .....	174
	[(mbmp)AlCl] <sub>2</sub> ( <b>25</b> ).....	175
	(mbmp)AlCl(Et <sub>2</sub> O) ( <b>28</b> ) .....	175
	[(mbmp)Al( $\mu$ -OiPr)] <sub>2</sub> ( <b>26</b> ).....	176
	(mbmp)Al(OiPr)(OPPh <sub>3</sub> ) ( <b>40</b> ) .....	177



---

4.3.2	Anionische mbmp-Aluminiumkomplexe .....	178
	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)AlMeCl] ( <b>32</b> ).....	178
	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)AlCl <sub>2</sub> ] ( <b>30</b> ).....	178
	[PPh <sub>4</sub> ][(mbmp)AlCl <sub>2</sub> ] ( <b>31</b> ).....	179
	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)AlMe(OEt)] ( <b>33</b> ) .....	180
	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)AlMe(O <i>i</i> Pr)] ( <b>34</b> ) .....	180
	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] ( <b>36</b> ) .....	181
	[Cs][mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] ( <b>41</b> ) .....	182
	[N(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] ( <b>39</b> ) .....	183
	[NMe <sub>3</sub> Ph][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] ( <b>38</b> ) .....	184
4.3.3	Neutrale mmcp-Aluminiumkomplexe .....	185
	[(mmcp)AlMe] <sub>2</sub> ( <b>24</b> ).....	185
	(mmcp)AlMe(Et <sub>2</sub> O) ( <b>29</b> ) .....	186
	[(mmcp)Al(μ-O <i>i</i> Pr)] <sub>2</sub> ( <b>27</b> ) .....	187
4.3.4	Anionische mmcp-Aluminiumkomplexe.....	188
	[NEt <sub>4</sub> ][mmcp)AlMe(O <i>i</i> Pr)] ( <b>35</b> ).....	188
	[NEt <sub>4</sub> ][mmcp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] ( <b>37</b> ).....	189
4.4	Synthese von Aluminiumkomplexen thioverbrückter Bisphenolatoliganden .....	190
4.4.1	Neutrale tbmp-Aluminiumkomplexe.....	190
	(tbmp)(μ-tbmp)Al <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> ( <b>42</b> ) .....	190
	(tbmp)AlMe(Et <sub>2</sub> O) ( <b>54</b> ) .....	191
	(tbmp)AlMe(THF) ( <b>55</b> ) .....	191
	(tbmp)AlMe(PO) ( <b>62</b> ).....	192
	(tbmp)AlMe(CHO) ( <b>63</b> ) .....	192
	(tbmp)(μ-tbmp)Al <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> ( <b>43</b> ) .....	193
	(tbmp)AlEt(Et <sub>2</sub> O) ( <b>56</b> ).....	194
	(tbmp)AlEt(THF) ( <b>57</b> ) .....	194

„(tbmp)AlCl“ (45) .....	195
(tbmp)AlCl(Et <sub>2</sub> O) (58) .....	195
(tbmp)AlCl(THF) (59) .....	196
[(tbmp)Al(μ-OiPr)] <sub>2</sub> (47).....	196
[(tbmp)Al(μ-OnBu)] <sub>2</sub> (50).....	198
[(tbmp)Al(μ-OfBu)] <sub>2</sub> (49).....	198
[(tbmp)Al(μ-H)] <sub>2</sub> (51) .....	199
(tbmp)(tbmpH)Al (52).....	200
4.4.2 Anionische tbmp-Aluminiumkomplexe .....	200
[NEt <sub>4</sub> ][(tbmp)AlCl <sub>2</sub> ] (65) .....	200
[PPh <sub>4</sub> ][(tbmp)AlCl <sub>2</sub> ] (66) .....	201
[K(THF) <sub>x&lt;1</sub> ][(tbmp)Al(OiPr) <sub>2</sub> ] (69) .....	201
[NEt <sub>3</sub> H][(tbmp) <sub>2</sub> Al] (67) .....	202
4.4.3 Neutrale tbbp-Aluminiumkomplexe .....	203
„(tbbp)AlMe“ (44).....	203
(tbbp)AlMe(Et <sub>2</sub> O) (60).....	203
(tbbp)AlMe(CHO) (64) .....	204
„(tbbp)AlCl“ (46) .....	204
(tbbp)AlCl(Et <sub>2</sub> O) (61) .....	205
[(tbbp)Al(μ-OiPr)] <sub>2</sub> (48).....	205
„(tbbp)(tbbpH)Al“ (53) .....	206
4.4.4 Anionische tbbp-Aluminiumkomplexe .....	207
[K(THF) <sub>x&lt;1</sub> ][(tbbp)Al(OiPr) <sub>2</sub> ] (70) .....	207
[Et <sub>3</sub> NH][(tbbp) <sub>2</sub> Al] (68) .....	207
<b>5. Polymerisation von Propylenoxid .....</b>	<b>208</b>
5.1 Initiierung durch homoleptische Yttriumamide.....	208

---

5.2	Initiierung durch Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden .....	209
<b>E.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>210</b>
<b>F.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>226</b>

---

**Liste der verwendeten Abkürzungen**

acac	Acetylacetonato
AcenH <sub>2</sub>	N,N'-1,2-Ethylenbis{(2-hydroxyphenyl)-1-ethylimin}
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol (Butylhydroxytoluol)
BINOL	2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl
br	breit
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CHO	Cyclohexenoxid
$\delta$	chemische Verschiebung (in ppm)
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenergie
$\Delta H_D$	Dissoziationsenthalpie
d	Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
Et	Ethyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
Hal	Halogenid
<i>i</i> Pr	Isopropyl
I	Initiator
<sup>n</sup> <i>J</i>	Kopplungskonstante (n = Zahl der die Kopplung vermittelnden Bindungen)
Kat	Kation
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Ln	Seltenerdmetall (Sc, Y, La - Lu)
m	Multiplett
<i>m</i>	<i>meso</i> -Diade
M	Metall
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time Of Flight
mbmp	2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
Me	Methyl
mmcp	2,2'-Methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenolato}
<i>M<sub>n</sub></i>	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
<i>M<sub>w</sub></i>	Massenmittel des Molekulargewichtes

---

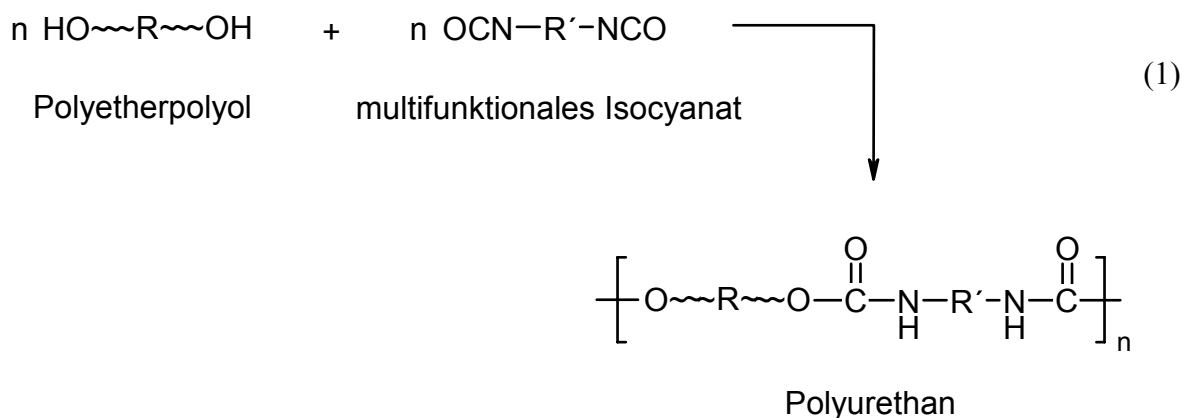
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
Ph	Phenyl
PO	Propylenoxid
ppm	parts per million
<i>r</i>	<i>rac</i> -Diade
R	allgemein für Alkylrest
s	Singulett
SaleanH <sub>4</sub>	N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)ethylendiamin
Salean <i>t</i> BuH <sub>4</sub>	N,N'-Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxybenzyl)ethylendiamin
SalenH <sub>2</sub>	N,N'-1,2-Ethylenbis{(2-hydroxyphenyl)methylimin}
Salen <i>t</i> BuH <sub>2</sub>	N,N'-1,2-Ethylenbis{(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxyphenyl)methylimin}
t	Triplett
tbmp	2,2'-Thiobis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolato)
tbbp	2,2'-Thiobis(4,6-di- <i>tert</i> -butylphenolato)
THF	Tetrahydrofuran



## A. Einleitung

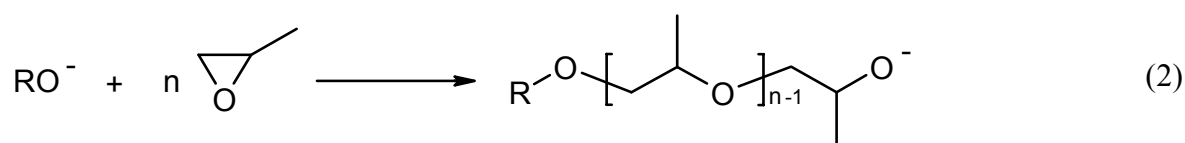
### 1. Koordinative Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid

Propylenoxid (PO) ist mit einer weltweiten Produktion von 4.5 Millionen Tonnen ein bedeutsames Zwischenprodukt der petrochemischen Industrie.<sup>[1]</sup> Zu zwei Dritteln wird es durch Ringöffnungspolymerisation zu Polyetherpolyolen umgesetzt,<sup>[2]</sup> die teilweise in kosmetischen Produkten, als Schaumregulatoren, Emulgatoren, Schmiermittel, Lösungsmittel oder Tenside Verwendung finden.<sup>[3]</sup> Die wichtigste Anwendung der Polyetherpolyole ist die weitere Umsetzung zu Polyurethanen, in der niedermolekulare Polyole (Molgewichte unter  $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit endständigen Hydroxylfunktionen als OH-Komponenten mit multifunktionalen Isocyanaten Polyadditionsreaktionen eingehen (Gl. 1). In der industriellen Polyurethansynthese werden die Polyetherpolyole zusammen mit kurzkettigen Diolen wie 1,4-Butandiol oder Ethylenglycol umgesetzt.<sup>[4]</sup> Als Isocyanat-Komponente dient eine Vielzahl von Verbindungen, beispielsweise Toluol-2,4-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, wobei die beiden zuletzt genannten für lichtstabile Polyurethane verwendet werden. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Polyurethane lassen sich über die Kettenlänge der Polyetherpolyole und über die Anzahl der Verzweigungen und Kreuzverbindungen beeinflussen und variieren von harten Schäumen und Kunststoffen bis zu weichen Schaumstoffen und Elastomeren.

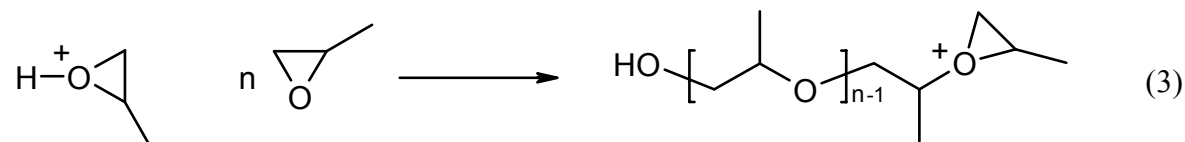


Die ringöffnende Polymerisation von PO kann anionisch (Basen-katalysiert), kationisch (Säure-katalysiert) und koordinativ erfolgen. Der koordinative Mechanismus kombiniert die Eigenschaften der beiden ersten, da ihm eine Koordination des Epoxid-Sauerstoff am Lewis-sauren Metallzentrum gefolgt von einem Angriff des Alkoxids zugrunde liegt.<sup>[5]</sup>

Das Kettenwachstum der *anionischen Polymerisation* verläuft nach Gl. 2. Die dadurch erreichbaren Molgewichte liegen unter  $6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Großtechnisch wird das Alkalialkoholat  $\text{RO}^-\text{M}^+$  in einer vorgelagerten Reaktion aus dem Hydroxid und dem entsprechenden Alkohol erhalten, wobei typischerweise KOH zum Einsatz kommt. Zum Erreichen hoher Funktionalitäten werden als Initiatoren Di- oder Triole verwendet. Der ringöffnende Angriff des Alkoholats erfolgt fast ausschließlich am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoff (regioselektive Polymerisation), wobei im Polymer die vier möglichen Kopf-Schwanz-Triaden rein statistisch mit gleicher Häufigkeit vorkommen.<sup>[6]</sup> In einer Nebenreaktion deprotoniert der stark basische Initiator die Methylgruppe des PO, wodurch sich Allylalkohol bildet. Der Allylalkohol konkurriert mit dem ursprünglichen Initiator und führt zu endständig ungesättigten Polyethern (Monoolbildung). Ein weiterer Nachteil der bis heute industriell durchgeführten KOH-Katalyse ist der im Polymer verbleibende basische Katalysator, welcher vor der weiteren Umsetzung mit Isocyanaten aufwendig entfernt werden muß (Salzanfall).

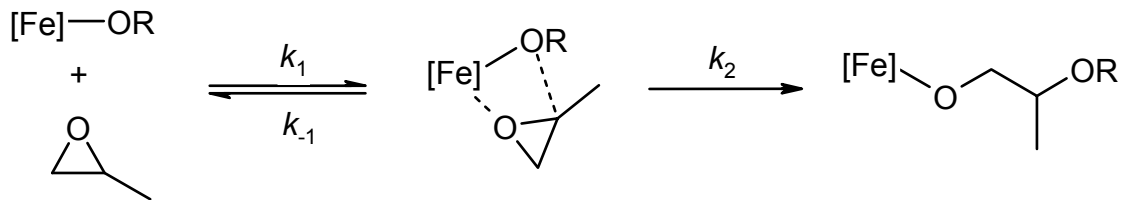


Durch *saure Katalyse* lassen sich die schnellsten Reaktionen an Epoxiden erreichen. Die Lewis-basische Etherbindung wird durch Brönsted-Säuren (HA) oder Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{BF}_3$  aktiviert und so das Kettenwachstum entsprechend Gl. 3 vorangetrieben.<sup>[7]</sup> Die dabei zu erzielenden Molgewichte liegen unter denen der anionischen Polymerisation, da die wachsende Polymerkette eine Reihe von Nebenreaktionen eingehen kann. Die bekannteste ist die Bildung zyklischer Oligomere. Sie ist auf eine intramolekulare Ringerweiterung („backbiting“) zurückzuführen, in der ein Sauerstoffatom der Polymerkette das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Oxoniumions attackiert.<sup>[8]</sup> Die Regioselektivität der kationischen Polymerisation fällt im Vergleich zur anionischen wesentlich geringer aus. Die rein kationische Ringöffnung von PO verläuft am primären und am sekundären Kohlenstoff mit vergleichbarer Leichtigkeit.<sup>[9]</sup> Kettenübertragungsreaktionen vom Polymer über Alkyltausch verbreitern die Molekulargewichtsverteilung.<sup>[8a]</sup>





Der erste Bericht über *koordinative Polymerisation* von PO erfolgte im Jahr 1955 mit einer Erfindung von PRUITT und BAGGETT in einem durch DOW CHEMICAL CO. angemeldeten Patent.<sup>[10,11]</sup> Es beschrieb die Darstellung von hochmolekularem, sowohl kristallinem als auch amorphem Polypropylenoxid (PPO) durch das Reaktionsprodukt von  $\text{FeCl}_3$  und PO. Mechanistisch wurde zum damaligen Zeitpunkt noch eine Ringöffnung am sekundären Kohlenstoff unter Beteiligung von einem Metallzentrum vorgeschlagen.<sup>[12]</sup>



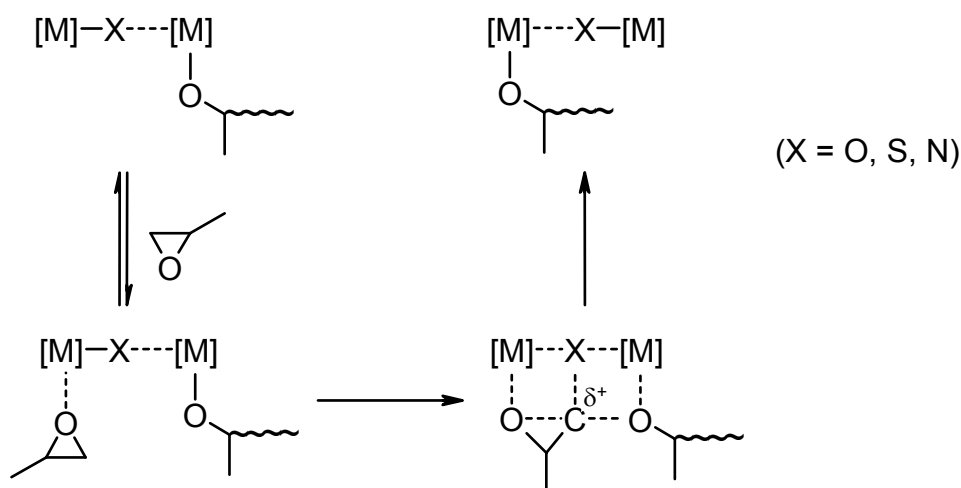
**Schema 1.** Von PRICE und OSGAN 1956 vorgeschlagener Mechanismus der Ringöffnungspolymerisation von PO durch  $\text{FeCl}_3/\text{PO}$ .<sup>[12]</sup>

In den folgenden Jahren wurde für viele Initiatorsysteme Aktivität in der Polymerisation von PO gefunden:  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{ZnCl}_2$ ,<sup>[13]</sup>  $\text{ZnEt}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnEt}_2/\text{ROH}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ),<sup>[14]</sup>  $\text{AlMe}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[15]</sup> und  $\text{AlR}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Acetylaceton}$  ( $\text{R} = \text{Et}, i\text{Bu}$ ).<sup>[16]</sup> Typisches Merkmal dieser Systeme ist die Erzeugung hoher Anteile isotaktischen Polymers, das sich bei 0 °C aus Aceton auskristallisieren läßt. Die so ermittelten kristallinen Anteile variieren stark in Abhängigkeit vom jeweiligen Initiator. Für das durch  $\text{ZnEt}_2/\text{MeOH}$  erhaltene PPO wurde beispielsweise ein kristalliner Anteil von 76 % bestimmt (PO in gleichem Volumen Benzol gelöst, 2.46 mol-% Katalysator, 30 °C, 3 d, 94 % Umsatz),<sup>[14b]</sup> wobei kristalline Anteile von über 30 % eher die Ausnahme darstellen. Die verbleibenden, nicht-kristallinen Anteile sind hochmolekulare (gummiartige) und niedermolekulare (ölige) ataktische Polyether. Die erste enantioselektive Polymerisation zu optisch aktivem PPO aus racemischem PO wurde 1962 mit einem System aus  $\text{ZnEt}_2$  und einem optisch aktiven Alkohol wie (+)-Borneol oder (-)-Menthol durchgeführt.<sup>[17]</sup>

Der Mechanismus einer Ringöffnung am asymmetrischen Kohlenstoff unter *cis*-Angriff wurde von PRICE<sup>[18]</sup> 1966 und von VANDENBERG<sup>[16b]</sup> 1969 widerlegt: PRICE polymerisierte *cis*- und *trans*-Dideuteroethylenoxid mit verschiedenen Initiatorsystemen wie  $\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{PO}$  oder  $\text{KOH}$ . Alle Polymerisationen der beiden Epoxide lieferten jeweils das gleiche Polymer, weshalb der bekannte  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus der  $\text{KOH}$ -initiierten

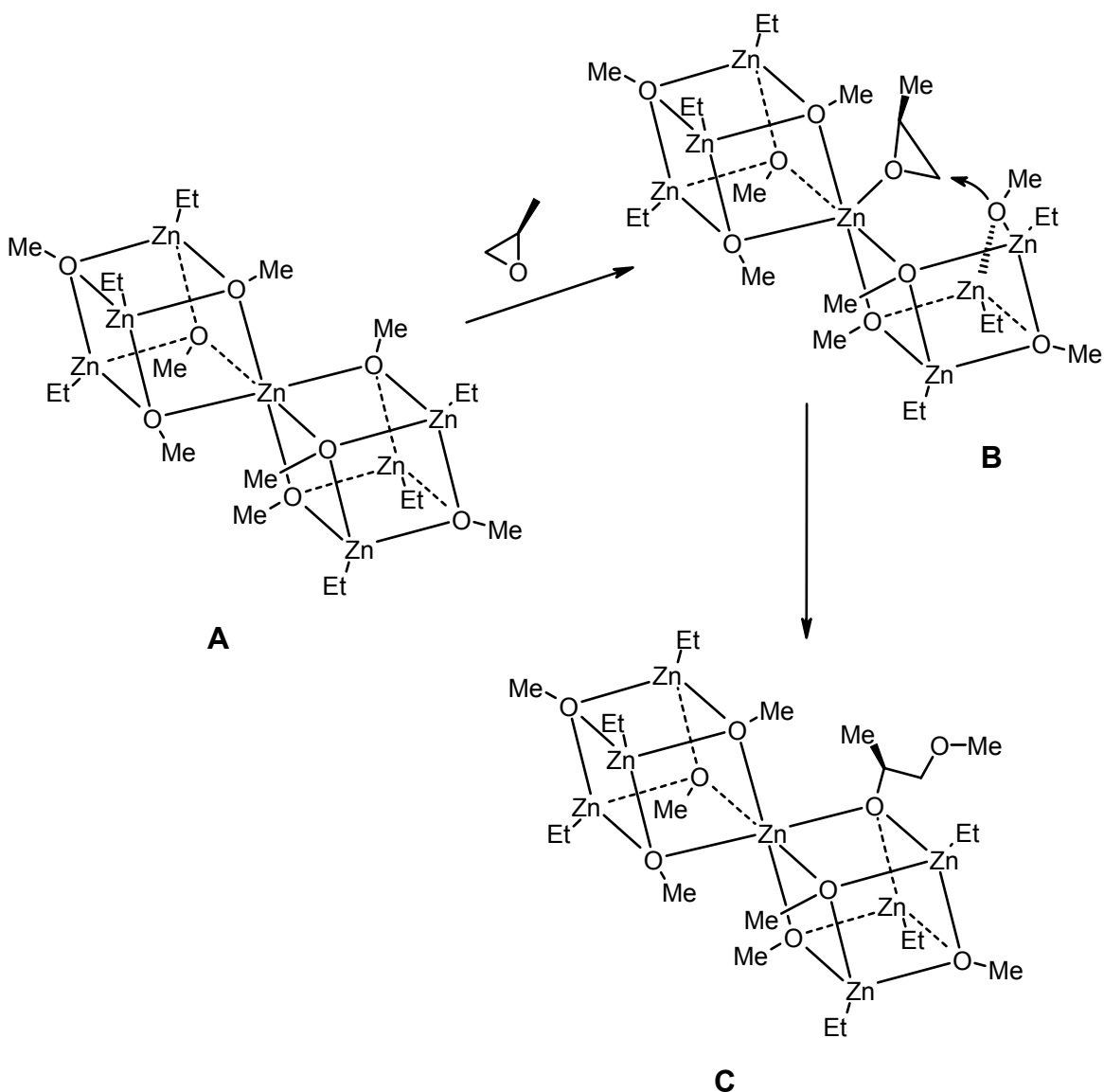
Ringöffnung<sup>[9]</sup> für andere Arten der Ringöffnung verallgemeinert wurde, z.B. anionisch, kationisch oder koordinativ. Drei Jahre später polymerisierte VANDENBERG mit verschiedenen koordinativen Initiatorsystemen, darunter wieder die zuvor von PRICE verwendeten Systeme, *cis*- und *trans*-2,3-Epoxybutan und spaltete die erhaltenen Polyether mit *n*-Amylnatrium oder *n*-Butyllithium zu monomeren, dimeren, trimeren oder höheren Glycol-Fragmenten. So ergab der Polyether des *trans*-2,3-Epoxybutans ausschließlich *meso*-Diol, was nur durch Polymerisation unter Inversion am ringöffnenden Kohlenstoff zu erklären ist. Aus beiden Untersuchungen wurde die Notwendigkeit mehrkerniger aktiver Spezies gefolgert.

Über die gezielte Synthese bimetallischer  $\mu$ -Oxo-Metallalkoxide zur koordinativen Polymerisation von PO wurde im Jahr 1967 berichtet.<sup>[19]</sup> Neben  $(iPrO)_2AlOZnOAl(OiPr)_2$  wurden weitere Komplexe vom Typ „Al-O-M-O-Al“ (M = Zn, Co(II), Fe(II), Mn(II), Cr(III), Ti(IV)) durch Estereliminierung aus  $Al(OiPr)_3$  und den entsprechenden Acetaten im Verhältnis von 2 zu 1 erhalten. Der für die Polymerisation vorgeschlagene Mechanismus entspricht weitgehend den Schlußfolgerungen von PRICE und VANDENBERG und geht von einer Koordination des Monomers an ein (koordinativ ungesättigtes) Metallzentrum aus, während die Polymerkette von einem zweiten Metallzentrum auf das aktivierte Epoxid übertragen wird (Schema 2). Diesen mechanistischen Hypothesen fehlen aber experimentelle Befunde.



**Schema 2.** Bimetallic Koordinations-Additions-Mechanismus nach OSGAN und TEYSSIE.<sup>[19]</sup>

Das bereits 1959 beschriebene Initiatorsystem aus  $\text{ZnEt}_2/\text{MeOH}$ <sup>[14a]</sup> erweckte besondere Aufmerksamkeit, als es gelang, Einkristalle des mehrkernigen Organozink-Komplexes  $[\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOCH}_3)_6]$  kristallografisch zu untersuchen.<sup>[20]</sup> Die Struktur des Komplexes läßt sich als zwei über ein gemeinsames Zn-Atom eckenverknüpfte Würfel beschreiben. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß dieses Strukturelement auch nach Initiierung der ringöffnenden Polymerisation von PO erhalten bleibt, was der Verbindung Modellcharakter für die aktive Spezies in Epoxidpolymerisationen verleiht.<sup>[20c]</sup> Schema 3 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus

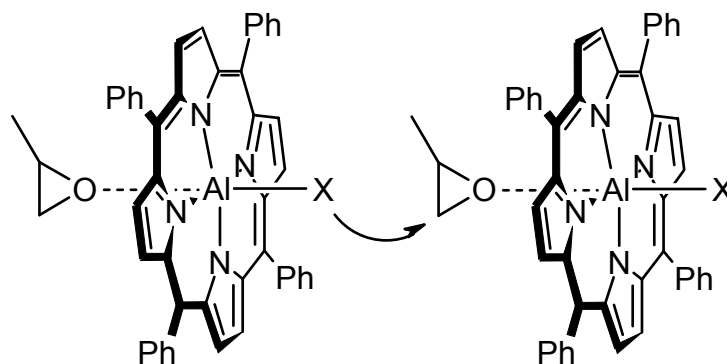


**Schema 3.** Mechanismus für die stereoselektive Polymerisation von PO mit  $[\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOCH}_3)_6]$  nach TSURUTA.<sup>[20]</sup>

für die stereoselektive Polymerisation von PO: Das am zentralen Zink-Atom koordinierte Monomer wird von der zuvor gelösten Methoxy-Gruppe nukleophil angegriffen. Dabei bevorzugt die chirale Umgebung des zentralen Zink-Atoms die Koordination des S(-)-Enantiomers (Schema 3, Komplex B).

Eine vornehmlich in der industriellen Forschung ständig weiterentwickelte Variante dieser (hetero)bimetallischen Systeme sind die erstmals von GENERAL TIRE AND RUBBER COMPANY patentierten Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren.<sup>[21]</sup> Sie haben die allgemeine Zusammensetzung  $M_3^{II} [M^{III} (CN)_6]_2 \times a M^{II} X_2 \times b H_2O \times c \text{ Ligand}$  ( $M^{II} = Zn^{2+}$ ;  $M^{III} = Ir^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$ ; Ligand = Diethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldimethylether, Aceton, Dioxan) und ermöglichen eine schnelle und kontrollierte PO-Polymerisation, wobei ihre Struktur und Wirkungsweise jedoch ungeklärt sind.<sup>[22,23]</sup>

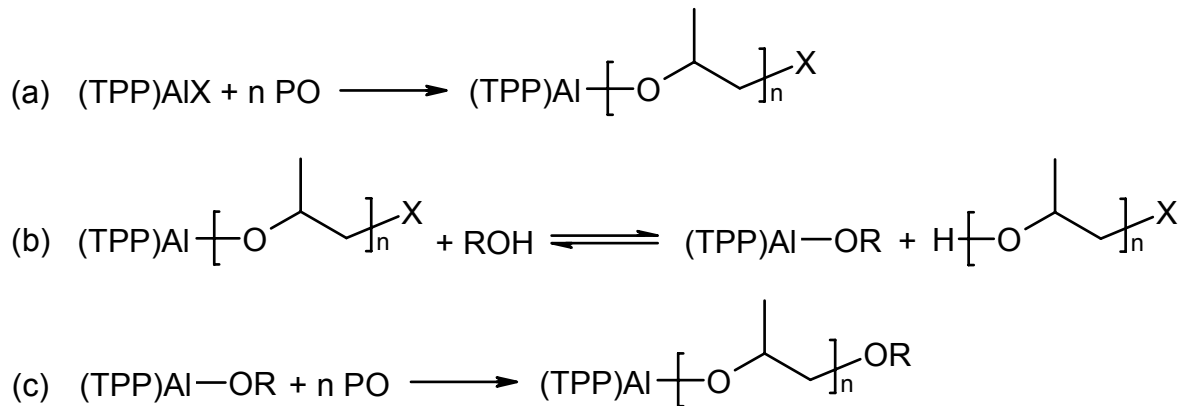
Die bis heute einzigen „single site“-Katalysatoren für die lebende Polymerisation von Epoxiden sind die von INOUE erstmals 1978 beschriebenen Al- und Zn-Porphyrin-Komplexe.<sup>[24-30]</sup> Polymerisation von PO bei Raumtemperatur in  $CH_2Cl_2$  durch (TPP)AlCl (TPP =  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphin) mit einem Verhältnis  $[PO]_0 / [(TPP)AlCl]_0$  von 200 liefert nach 7 h 20 % Umsatz mit  $M_n = 3300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $M_w/M_n = 1.05$ .<sup>[11b]</sup> Auch hier verläuft die Ringöffnung unter Inversion der Konfiguration des Methylenkohlenstoffs, weshalb ein Mechanismus mit linearem Übergangszustand unter gleichzeitiger Teilnahme zweier Metalloporphyrine vorgeschlagen wurde (Abbildung 1).<sup>[25]</sup>



**Abbildung 1.** Die Ringöffnung von PO durch zwei Metalloporphyrine nach INOUE.<sup>[25]</sup>

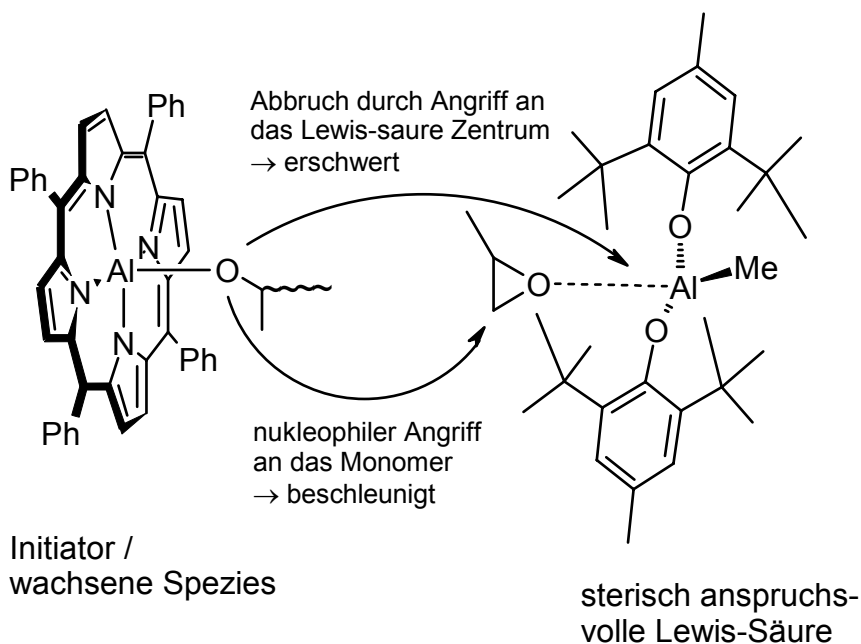
Eine Weiterentwicklung dieser Initiatorklasse erfolgte 1985 durch die Zugabe protischer Kettenüberträger wie Methanol oder Isopropanol.<sup>[26]</sup> Das durch die Übertragung freigesetzte Polymermolekül kann selbst wieder als Kettenüberträger wirken und an der Polymerisation weiter teilnehmen („immortal polymerization“), weshalb die Zahl der

wachsenden Ketten durch die Konzentration sowohl des Initiators als auch des protischen Kettenüberträgers bestimmt wird (Schema 4).



**Schema 4.** Das Prinzip der „immortal polymerization“ nach INOUE. (a) Kettenwachstum durch (TPP)AlX (X = Cl, OR). (b) Reaktivierung des Initiators durch protische Kettenüberträger (Hinreaktion) und erneute Koordination der „schlafenden“ Kette (Rückreaktion). (c) Neues Kettenwachstum durch den reaktivierten Initiator.

Anfang der 1990er wurde als weitere Verfeinerung der Polymerisation durch Al-Porphyrinkomplexe die beschleunigende Wirkung sterisch anspruchsvoller Lewis-Säuren entdeckt.<sup>[27,28,29,30]</sup> Zunächst am Beispiel der Polymerisation von Methylmethacrylat beschrieben, wurde das neue Konzept auch auf die Ringöffnung von Epoxiden übertragen. Im Fall des oben stehenden Polymerisationsbeispiels reicht die Zugabe von 0.5 Äquivalenten Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenolato)methylaluminium (bezogen auf (TPP)AlCl) aus, um die Polymerisation unter sonst gleichbleibenden Bedingungen in nur 3 min zu 86 % Umsatz verlaufen zu lassen, was einer 460-fachen Beschleunigung entspricht.<sup>[11b]</sup> Mechanistisch wird vorgeschlagen, daß die Lewis-Säure das Monomer für den nukleophilen Angriff aktiviert, die sperrigen Liganden gleichzeitig die Reaktion mit dem Initiator unterbinden (Abbildung 2). In Gegenwart sterisch anspruchsvoller Lewis-Säuren gelingt auch die PO-Polymerisation durch Aluminium-Komplexe weiterer vierzähliger Liganden (Porphyrine, Phthalocyanine, Tetraazaannulene, Liganden vom Salen-Typ), deren Polymerisationsgeschwindigkeiten ohne Cokatalysator sehr niedrig ausfallen.<sup>[28]</sup>



**Abbildung 2.** Prinzip der Lewis-Säure beschleunigten Polymerisation von PO nach INOUE.

Aktuelle Forschung erfolgt auf beiden Gebieten der koordinativen Polymerisation von PO: Es werden sowohl mehrkernige, zumeist *in situ* erhaltene Komplexe als auch neue potentielle „single site“-Katalysatoren untersucht. MASON und PERKIN polymerisierten PO mit Alkylaluminiumphosphonaten,<sup>[31]</sup> und LENZ und BARRON et al. berichteten über stereoreguläre Polymerisation durch einen Isobutylaluminumoxan-PO-Komplex.<sup>[32]</sup> Von BAUGH und SISSANO wurden neutrale und kationische Alkylaluminium-Komplexe mehrzähliger N- und O-Donor-Liganden auf ihre ringöffnenden Eigenschaften untersucht,<sup>[33]</sup> CHEN et al. polymerisierten durch Systeme aus Organoboranen oder Aluminiumkomplexen und protischen Cokatalysatoren (Alkohole, Carbonsäuren, Wasser),<sup>[34]</sup> und KURAN et al. setzten (dmca)AlCl<sub>3</sub> (dmca = 25,27-Dimethoxy-*p-tert*-butylcalix[4]aren-26,28-diolato) zur Polymerisation von PO und Cyclohexenoxid und Copolymerisation mit CO<sub>2</sub> ein.<sup>[35]</sup> BERTRAND et al. berichteten über die PO-Polymerisation durch neutrale und kationische vierfach koordinierte Aluminiumkomplexe dreizähliger N-Donor-Liganden.<sup>[36]</sup> ATWOOD et al. testeten verschiedene kationische Aluminiumkomplexe vom Salen-Typ auf ihre Polymerisationseigenschaften,<sup>[37a-d,38]</sup> nachdem SPASSKY et al. einige Jahre zuvor die Ringöffnungspolymerisation von PO durch neutrale Salen-Komplexe beschrieben hatte.<sup>[37f-h]</sup>

## 2. Problemstellung

Der durch DOW CHEMICAL CO. im Jahr 1955 patentierten koordinativen Polymerisation von PO durch  $\text{FeCl}_3/\text{PO}^{[10]}$  folgte ein Vielzahl von Berichten über (hetero)bimetallische Systeme mit katalytischen Eigenschaften in der Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden.<sup>[12-20]</sup> Den Initiator-Systemen war es aber gemein, daß sie durch ihre meist *in situ* zustande kommende mehrkernige Struktur keine für die gezielte Entwicklung neuer Systeme reproduzierbaren Aussagen, wie z. B. Anzahl der wachsenden Polymerketten pro Metallzentrum, erlaubten. Obwohl diesen Initiator-Systemen mit der voranschreitenden Entwicklung von Doppelmetall(DMC)-Katalysatoren<sup>[21-23]</sup> neben akademischer auch große industrielle Bedeutung zukommt, gelang es bis heute nicht, den zugrunde liegenden Mechanismus und die aktive Spezies zu bestimmen.<sup>[39]</sup> Ebenso verhält es sich mit Komplexen, die als potentielle „single site“-Katalysatoren zur koordinativ anionischen Polymerisation von PO eingesetzt wurden: Einzig den von INOUE entwickelten Al-Porphyrin-Komplexen (und davon abgeleiteten Systemen) wurde bislang eine wirklich lebende und kontrolliert verlaufende Polymerisation zugesprochen, und die Struktur der Komplexe kann als gesichert angesehen werden.<sup>[24-30,40]</sup>

Vor diesem Hintergrund ergibt sich die zunächst allgemein formulierte Zielsetzung, synthetischen Zugang zu metallorganischen Verbindungen zu finden, die PO koordinativ polymerisieren und deren Aktivität sich durch gezielte Variation der sterischen oder elektronischen Eigenschaften kontrollieren läßt. Voraussetzung dafür ist die vollständige Charakterisierung der Komplexe und das Verständnis des Polymerisationsmechanismus, wobei letzteres die genaue Analyse der erhaltenen Polymere erfordert.

Zur Bearbeitung der gestellten Aufgabe wird in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf zwei unterschiedliche Initiatorsysteme gelegt: *Homoleptische Yttriumamide* und *Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden*.

### *Homoleptische Yttriumamide*

Mit der Wahl der Seltenerdkomplexe wird in der Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden weitgehend Neuland betreten.<sup>[41,42]</sup> In der Literatur wird diesbezüglich den Lewis-sauren Verbindungen nur im Zusammenspiel mit Cokatalysatoren Aktivität zugesprochen.<sup>[43]</sup>

Amidoliganden eignen sich besonders gut, da sie der Forderung nach einer effektiven sterischen Abschirmung hinreichend nachkommen.<sup>[44]</sup> In den Komplexen der allgemeinen Formel  $Y(NRR')_3(THF)_n$  ist die sterische und elektronische Variation der beiden Amido-Substituenten R und R' geplant, was gleichzeitig die Zahl n der zusätzlich koordinierten Lösungsmittelmoleküle (THF) bestimmt.

Die Ringöffnungspolymerisation von PO soll zunächst nur durch die homoleptischen Yttriumamide erfolgen, um Rückschlüsse auf die reaktive Spezies zu erleichtern. In weiterführenden Experimenten soll der Einfluß von Cokatalysatoren wie zusätzlichen Lewis-Säuren oder protischen Kettenüberträgern auf Molekulargewicht, Effizienz und Polymerisationsgeschwindigkeit getestet werden.

#### *Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden*

In der koordinativen Polymerisation von Epoxiden gehören Aluminiumverbindungen zusammen mit Zink- und Eisenkomplexen zu den Initiatoren der ersten Stunde.<sup>[10-20]</sup>

Zur Synthese der Komplexe der allgemeinen Formel  $(Z_2)Al(X)(L)_n$  soll in dieser Arbeit der Einsatz methylen- und thioverbrückter Bisphenolatoliganden  $Z_2$  erfolgen, welche in *ortho* und *para*-Position (geringfügig) variiert werden. Der Nicht-Chelatligand X wird zwischen Alkyl-, Chloro- und Alkoholatoligand variiert. Die Lewis-sauren Komplexe sollen ohne ( $n = 0$ ) und mit ( $n = 1$ ) koordiniertem Lösungsmittel L dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Durch Koordination eines zweiten anionischen Nicht-Chelatliganden X' sollen die Komplexe in Aluminate der Zusammensetzung  $[(Z_2)Al(X)(X')]^-$  überführt werden.

Auch hier soll die Ringöffnungspolymerisation von PO zunächst nur durch die neutralen Aluminiumkomplexe und die Aluminate erfolgen. Da es sich bei den Komplexen um potentielle „single site“-Katalysatoren handelt, kommt dem Nicht-Chelatliganden die Bedeutung einer Sonde im erhaltenen Polymer zu, die Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Mechanismus und die aktive Spezies erlaubt. Polymeranalytik und die genaue Kenntnis der Komplexstruktur sind folglich von größter Wichtigkeit. Weiterführende Experimente sollen durch gezielte Kombination der Lewis-sauren neutralen Komplexe mit den basischen Aluminaten neue Initiatorsysteme schaffen. Deren Verständnis sollte der Beurteilung allgemein aktivitätsbestimmender Faktoren in der koordinativen ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden dienen



## B. Ergebnisse und Diskussion

### 1. Synthese, Struktur und PO-Polymerisationseigenschaften von Yttriumamiden

#### 1.1 Synthese homoleptischer Yttriumamide

##### 1.1.1 Allgemeines

Durch Salzmetathese wurde 1935 von DERMER und FERNELIUS Tetrakis(diphenylamido)titan als das erste Übergangsmetall-Dialkylamid dargestellt.<sup>[45]</sup> Erste dreifach koordinierte, homoleptische Seltenerdmetallamide wurden bereits vor 30 Jahren nach dem gleichen Reaktionsschema erhalten: Die Umsetzung von wasserfreiem  $\text{LaCl}_3$  in THF mit 3 Äquivalenten  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  und anschließende Kristallisation aus *n*-Pentan lieferte das dreifachkoordinierte Lanthanamid  $\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ .<sup>[46a]</sup> Mittlerweile wurde die homologe Reihe der  $\text{Tris}\{\text{N,N-bis}(\text{trimethylsilyl})\text{amido}\}$  seltenerdmetall-Komplexe nahezu vollständig kristallographisch charakterisiert, und das sterisch anspruchsvolle N,N-Bis(trimethylsilyl)amid ist der mit Abstand am häufigsten eingesetzte Ligand in der Seltenerdamid-Chemie.<sup>[46,47,48,49,50]</sup> Dreiviertel der in der Vergangenheit beschriebenen und strukturell charakterisierten, homoleptischen Seltenerdamide wurden unter Einsatz alkylsilyl- und phenylsubstituierter Amidoliganden dargestellt. Tabelle 1 gibt einen Überblick. Einige dieser Liganden führen innerhalb der gesamten Reihe der Seltenerdmetalle zu stabilen dreifach-, vierfach- oder fünffachkoordinierten Verbindungen: Entsprechend dem Prinzip der sterisch ungesättigten / sterisch gesättigten / sterisch übersättigten Organoseltenerdmetall-Komplexe<sup>[51]</sup> haben sich besonders der N,N-Bis(dimethylsilyl)amido-, der N,N-Bis(trimethylsilyl)amido- und der N,N-(Phenyl)-(trimethylsilyl)amido-Ligand bewährt.<sup>[46,52,53]</sup>

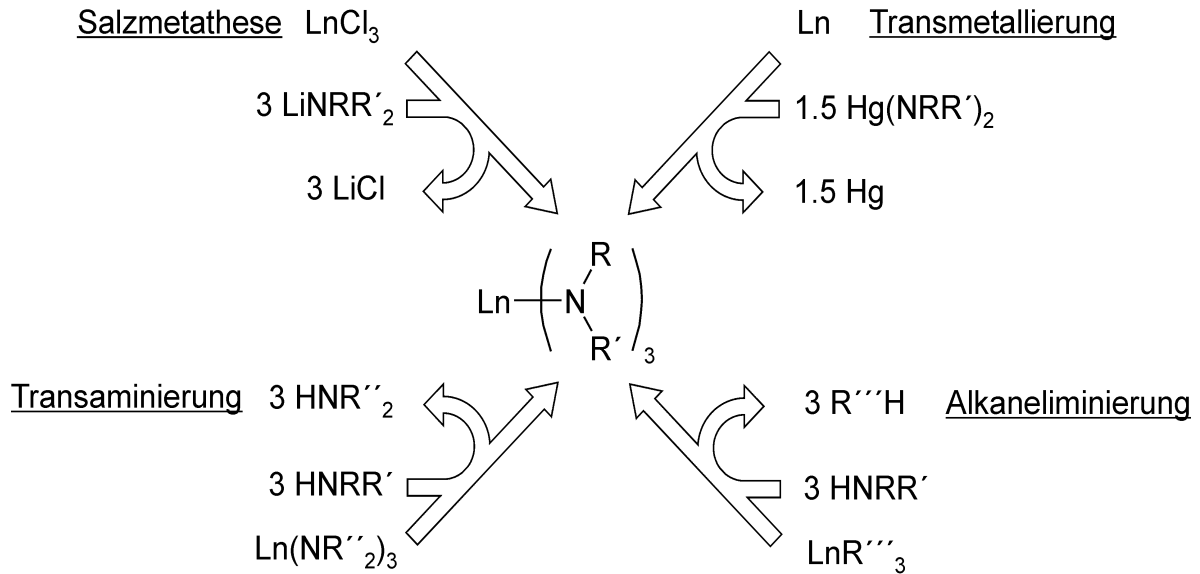
Die richtige Wahl der Amido-Liganden entscheidet, ob die Reaktion zu einem homoleptischen, einkernigen Komplex führen kann, wobei der Charakter des eventuell anfallenden Nebenproduktes, Hauptproduktes oder sogar ausschließlichen Produktes vom Syntheseweg abhängt. Die zumeist unkomplizierte Metallierung der freien Amine und die leicht zugänglichen, heutzutage nahezu lückenlos kommerziell verfügbaren Metallchloride favorisieren die Salzmetathese deutlich gegenüber anderen Alternativen<sup>[54]</sup> wie

Transmetallierung,<sup>[55]</sup> Transaminierung<sup>[56,57,58]</sup> oder Alkaneliminierung.<sup>[59]</sup> In Schema 5 sind die Synthesewege gegenübergestellt.

Verbindung	Ln	Lit.
$\text{Ln}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3(\text{THF})$	Y, La, Nd, Yb	[60]
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_x$	Sc (x=1); Y ( <b>11</b> ), La ( <b>17</b> ), Nd, Sm, Er, Lu (x=2)	[49,52]
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$	Sc, Y ( <b>10</b> ), La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu	[46-50]
$\text{Ln}(\text{NCy}_2)_3^{\text{a)}$	Sm	[61]
$\text{Ln}(\text{NHC}_6\text{H}_3^i\text{Pr-2,6})_3(\text{THF})_x$	Y, Yb (x=2); Nd (x=3)	[56]
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{tBu})\text{SiHMe}_2\}_3$	Er	[62]
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{Ph})\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$	Y ( <b>14</b> )	b)
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{Ph})\text{SiMe}_3\}_3(\text{THF})_x$	Y, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb, Lu (x=1), La (x=2)	[53]
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$	Y ( <b>16</b> )	b)
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{SiMe}_3\}_3(\text{THF})_x$	Sm (x=0, 1)	[57]
$\text{Ln}(\text{NHC}_6\text{F}_5)_3(\text{THF})_3$	Sm	[57a]
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})$	Nd	[57a]
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3\}_3$	Y ( <b>15</b> ), La, Nd, Sm, Eu, Er, Lu	[63], b)
$\text{Ln}\{\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_2\text{O}^t\text{Bu}\}$	Nd	[64]
„at“-Komplexe:		
$\text{Ln}(\overline{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2})_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{L})_3^{\text{c)}$	Y ( <b>12</b> ), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb	[65], b)
$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}(\text{NPh}_2)_4]$	Yb	[66]
$\text{Li}[\text{Ln}(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4]$	Y, Ho, Lu	[67]

<sup>a)</sup> Cy = Cyclohexyl; <sup>b)</sup> diese Arbeit; <sup>c)</sup> (L)<sub>3</sub> = (THF)<sub>3</sub>, (Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> oder (THF)<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)

**Tabelle 1.** Homoleptische Seltenerdamide.

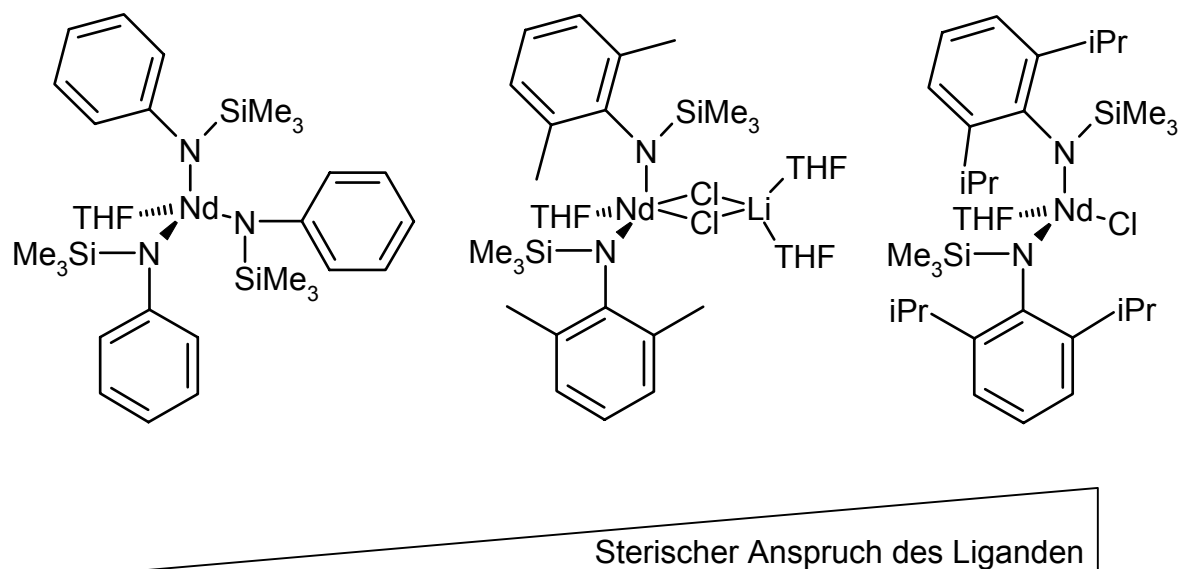


**Schema 5.** Darstellung homoleptischer Seltenerdamide.

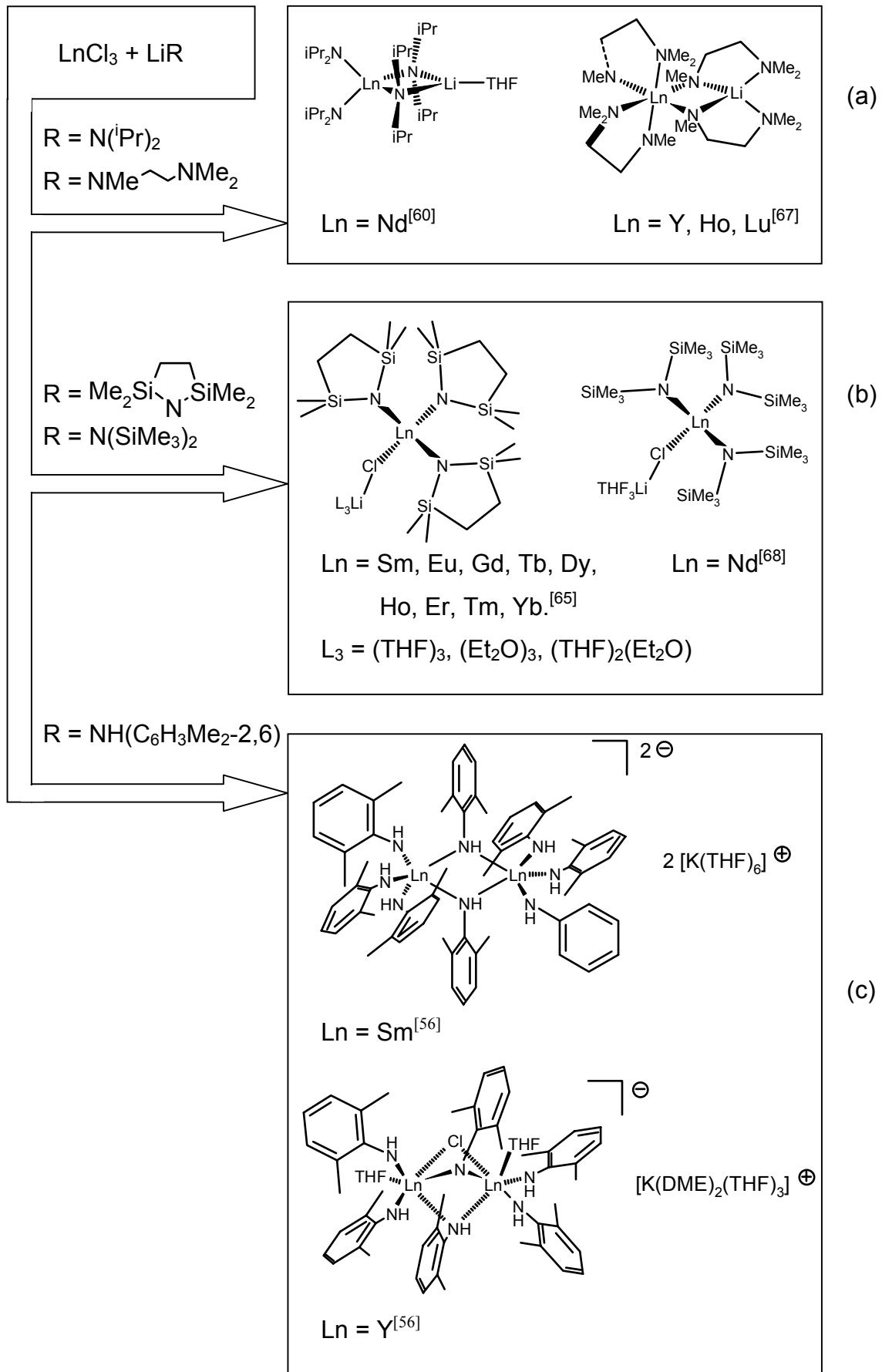
Die vorherrschende Problematik der Salzmetathese liegt in der Bildung von „at“-Komplexen (Schema 6). Die Reaktion von  $\text{NdCl}_3$  mit  $\text{LiN}(\text{}^i\text{Pr})_2$  führt selbst in Gegenwart eines geringen Überschusses an  $\text{NdCl}_3$  zu  $(\text{}^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{Nd}(\mu\text{-N}^i\text{Pr}_2)_2\text{Li}(\text{THF})$ , welches das eigentliche Hauptprodukt darstellt (Schema 6a).<sup>[60c]</sup>  $\text{Nd}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3(\text{THF})$  fällt als Nebenprodukt an. Im Vergleich mit der fünffach koordinierten Silylamido-Verbindung  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$ <sup>[49]</sup> erscheint  $\text{Nd}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3(\text{THF})$  sterisch ungesättigt, was die bevorzugte Bildung des Salzes begründet. Ein zweiter Typ von „at“-Komplex entsteht unter Einbezug des bei der Salzmetathese freiwerdenden Alkalihalogenids, meist  $\text{LiCl}$  (Schema 6b).  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$  wurde bei der Darstellung der homoleptischen Tris{N,N-bis(trimethylsilyl)amido}seltenerdmetall-Komplexe als Verunreinigung nachgewiesen.<sup>[68]</sup> Im Falle des 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-disila-1-azacyclopentanid-Liganden verläuft die versuchte Synthese des einkernigen Seltenerdmetall-Trisamides  $\text{Ln}(\overline{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2})_3$  ausschließlich unter Koordination des Halogenids.<sup>[65]</sup>  $\text{Ln}(\overline{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2})_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{L})_3$  ( $\text{L}_3 = (\text{THF})_3, (\text{Et}_2\text{O})_3, (\text{THF})_2(\text{Et}_2\text{O})$ ) läßt sich auch durch Sublimation nicht halogenidfrei erhalten. Des weiteren wurden bimetallische anionische und dianionische Seltenerdmetallamido-Komplexe mit verbrückenden Amido- bzw. Chloro-Liganden beschrieben (Schema 6c).<sup>[56]</sup>

Im Gegensatz zu sterisch ungesättigten homoleptischen Seltenerdmetallamiden, welche ihre Ligandensphäre (und ihren Elektronenmangel am Seltenerdmetallzentrum) durch Lösungsmittel-Addukt-Bildung oder Bildung von „at“-Komplexen zu sättigen suchen,

führt ein zu hoher sterischer Anspruch des Liganden zu unvollständiger Metathese und damit heteroleptischen Diamidoseltenerdmetallhalogeniden.<sup>[53]</sup> Abbildung 3 zeigt das am Beispiel des N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amido-Liganden und seiner in *ortho*-Position am Phenylring alkylierten Homologen: Nd{N(Ph)SiMe<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF) kristallisiert aus *n*-Pentan vierfach koordiniert als Monoaddukt mit THF aus. Methylierung am Phenylring in 2,6-Position erlaubt nur noch die Bildung von Diamidoneodymchlorid, welches sich wiederum nur als „at“-Komplex erhalten läßt. Der sterische Anspruch des N,N-(2,6-dimethylphenyl)(trimethylsilyl)amido-Liganden reicht nicht aus, um die Ligandensphäre des Komplexes zu sättigen. Weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs durch Einbringen von *iso*-Propylresten in *ortho*-Position am Phenylring führt zum salzfreien, vierfach koordinierten Diamidoneodymchlorid-THF-Addukt.



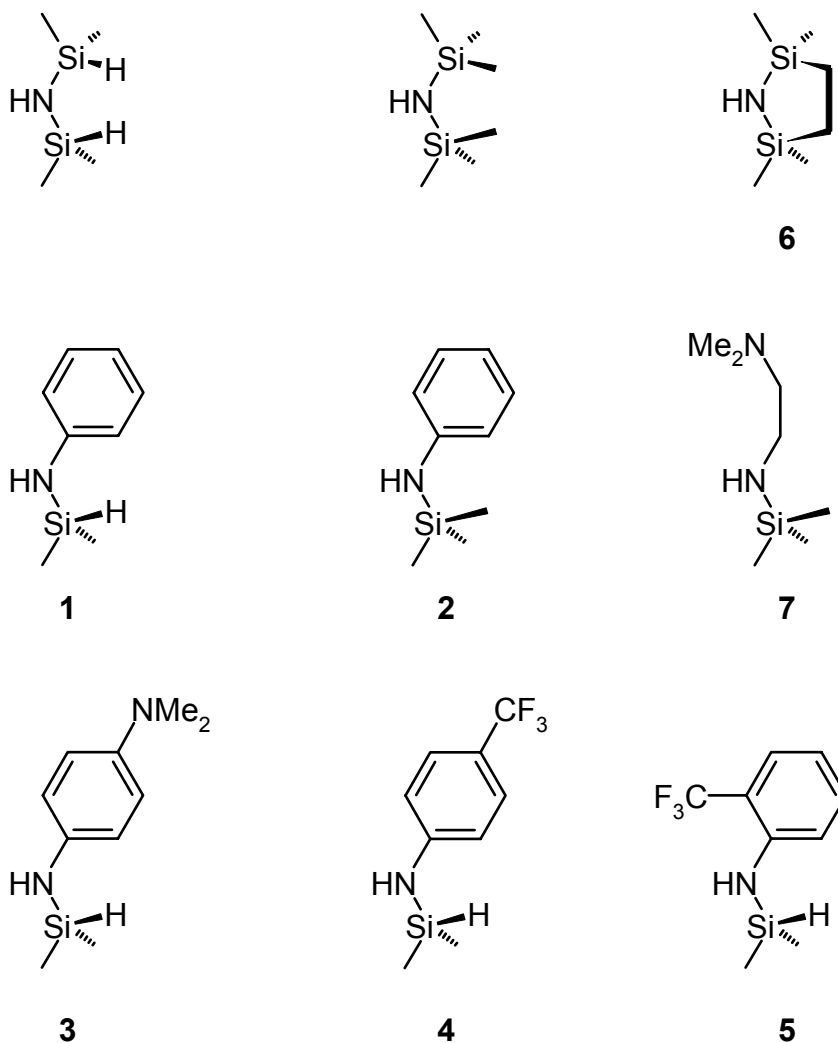
**Abbildung 3.** Nd-Komplexe des N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amido-Liganden und seiner in *ortho*-Position am Phenylring alkylierten Homologen.<sup>[53]</sup>



**Schema 6.** In der Literatur beschriebene „at“-Komplexe homoleptischer Seltenerdamide.

### 1.1.2 Amidoliganden

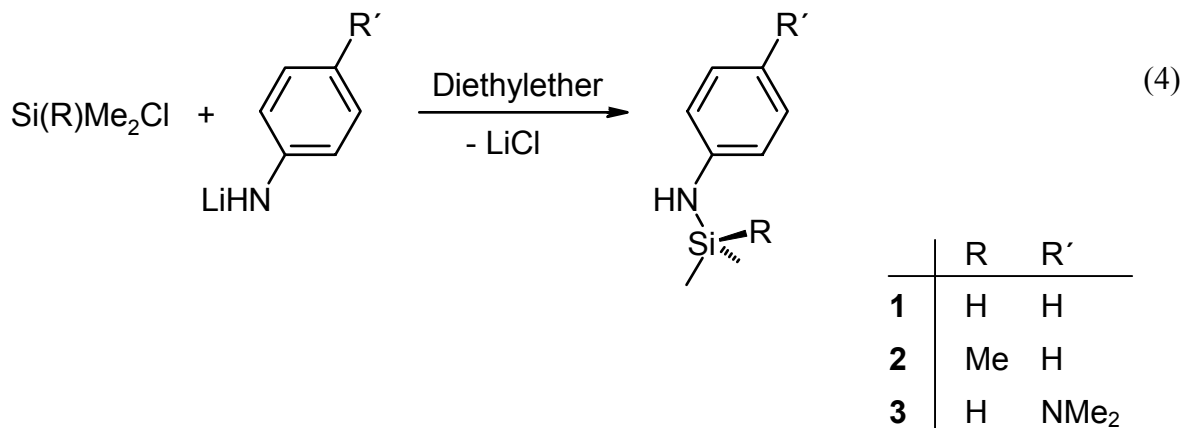
Durch ihren relativ großen effektiven „cone angle“ in Verbindung mit ihrem Elektronendonorcharakter gegenüber dem elektropositiven  $\text{Ln}^{3+}$  Atom wurden ausschließlich Amine mit einem oder zwei Dimethylsilyl- oder Trimethylsilyl-Substituenten zur späteren Komplexierung in Betracht gezogen (Abbildung 4).



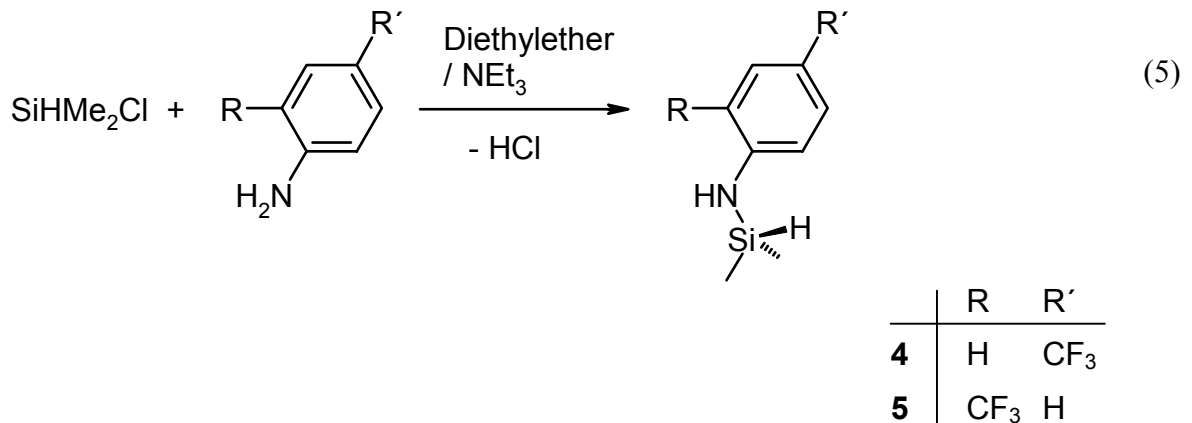
**Abbildung 4.** Zur Komplexierung eingesetzte Amine.

Tetramethyldisilazan und Hexamethyldisilazan finden im Labor als vielseitige Silylierungsreagenzien Anwendung und sind deshalb kommerziell erhältlich.<sup>[69]</sup> N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amin (1), N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amin (2) und N,N-{4-(N,N-Dimethylamino)phenyl}(dimethylsilyl)amin (3) wurden durch Umsetzung der lithiierten

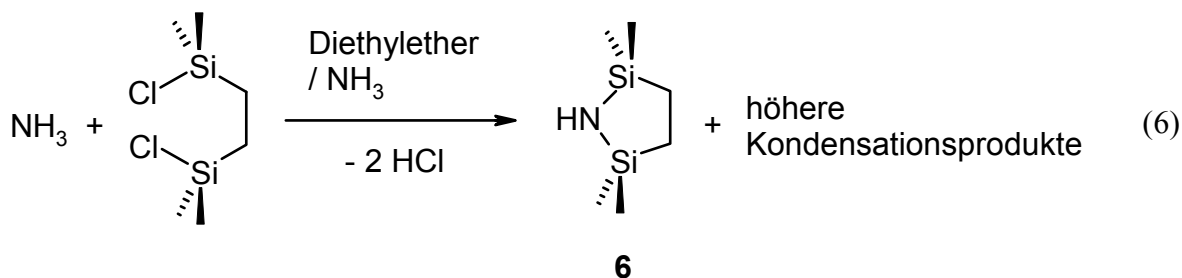
Aniline mit Chlordimethylsilan bzw. Chlortrimethylsilan in Diethylether in Ausbeuten von 50 - 75 % erhalten (Gl. 4).<sup>[53,70]</sup>



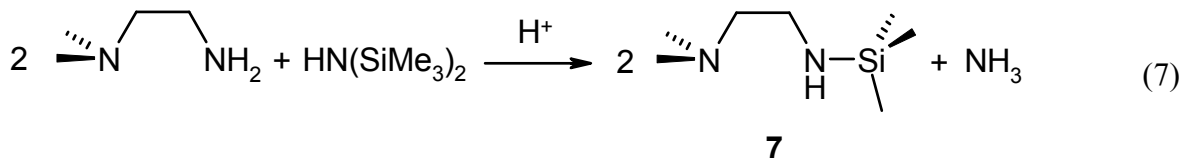
Die 2-Trifluormethyl- und 4-Trifluormethyl-substituierten Aniline ließen sich durch ihre höhere Azidität auch ohne vorausgehende Lithiierung mit Chlordimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin in Ausbeuten von 36 % (2-(Trifluormethyl)anilin) und 58 % (4-(Trifluormethyl)anilin) nach einer Vorschrift von ROESKY und AMBROSIUS einfach silylieren (Gl. 5).<sup>[71]</sup> Die zuvor versuchte Darstellung entsprechend Gl. 4 scheiterte bereits an der Metallierung der Aniline, welche zu einem orange-roten, klebrigen Rückstand führte, der sich mit Chlordimethylsilan nicht weiter umsetzen ließ.



Wie die Amine **4** und **5** ließ sich 2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan (**6**) ohne vorausgehende Lithiierung aus 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)ethan und Ammoniak nach BANEY und HABERLAND kondensieren (Gl. 6).<sup>[72]</sup> Die treibende Kraft dieser Reaktion ist der Ringschluß, was aber leider neben dem gewünschten Fünfring auch größere Cyclosilazane und acyclische Oligo- bzw. Polymere hervorruft und die Ausbeute auf 33 % reduzierte.<sup>[73]</sup>



Die Synthese von N,N-Dimethyl-N'-(trimethylsilyl)ethylendiamin (**7**) wurde entsprechend einer Vorschrift zur Silylierung von Diethylentriamin durchgeführt<sup>[74]</sup> und bereits von DEACON et al. zur Darstellung von **7** angewandt.<sup>[63]</sup> Dabei wird N,N-Dimethylethylendiamin unter saurer Katalyse mit einem leichten molaren Überschuss an Hexamethyldisilazan in Substanz silyliert (Gl. 7). Die dazu analoge Darstellung des sterisch anspruchsloseren N,N-Dimethyl-N'-dimethylsilylethan-1,2-diamin gelang nicht, sondern führte ausschließlich zum zweifach silylierten N,N-Dimethyl-N',N'-bis(dimethylsilyl)ethylendiamin. In diesem Fall ließe sich auf den „unbequemeren“ Weg über vorausgehende Lithiierung des Amins zurückgreifen,<sup>[75]</sup> auf die Durchführung wurde hier aber verzichtet.

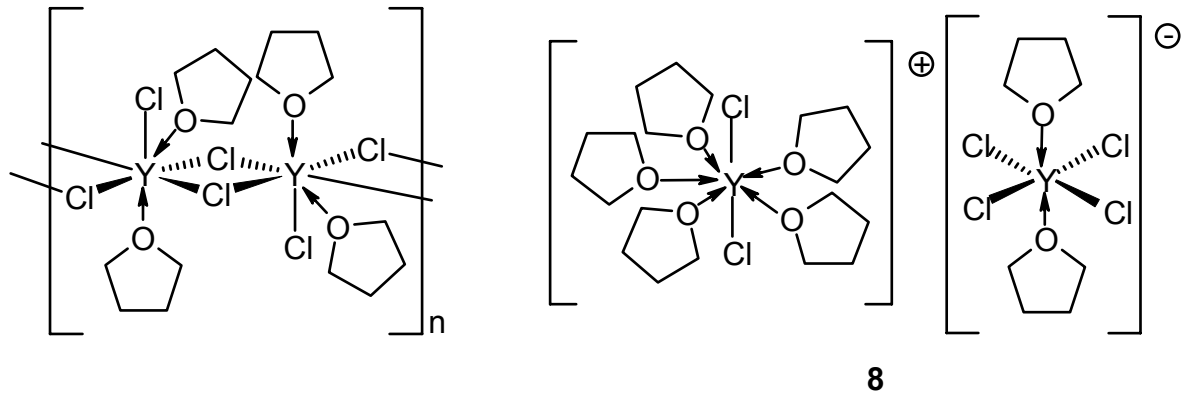


### 1.1.3 Vorstufen zu den Yttriumamiden

Seltenerdmetallhalogenide eignen sich sehr gut als Seltenerdmetallquelle zur direkten Darstellung homoleptischer Amide, Cyclopentadienide und Alkoxide (dabei in erster Linie Phenoxide) und stellen in der Organoseltenerdmetallchemie die gängigsten Ausgangsmaterialien dar. Wasserfreie Seltenerdmetallhalogenide sind jedoch in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln unlöslich und so einer Salzmetathese schwer zugänglich. Ein Ausweg findet sich durch die Reaktionsführung in koordinierenden Lösungsmitteln, z. B. in THF, wobei die eigentlich reagierende Spezies in der solvatisierten Verbindung  $\text{Ln}(\text{Halogenid})_3(\text{THF})_x$  vermutet wird.<sup>[76]</sup> Ebenso läßt sich das Tetrahydrofuranat isolieren und so als reaktivere Verbindung in anderen Lösungsmitteln einsetzen. Diese Addukte besitzen eine reichhaltige Koordinationschemie: Durch



Rückflußkochen von wasserfreiem  $\text{YCl}_3$  in THF und direkter Kristallisation läßt sich z. B.  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  (**8**) gewinnen, das ein Salz von  $[\text{trans-YCl}_2(\text{THF})_5][\text{trans-YCl}_4(\text{THF})_2]$  (**8**) ist.<sup>[77]</sup> Lösen von **8** in Dichlormethan und vollständiges Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert hingegen die polymere Spezies  $[\text{Y}_2(\mu\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{THF})_4]_n$ .<sup>[77]</sup>



**Abbildung 5.**  $[\text{Y}_2(\mu\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{THF})_4]_n$  und **8**.

Im Rahmen dieser Arbeit war es ausreichend,  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  (**8**) unmittelbar vor der weiteren Umsetzung mit den Amidierungsreagenzien darzustellen. Dazu wurde handelsübliches wasserfreies  $\text{YCl}_3$  zwei Stunden unter gelindem Erwärmen auf 50 °C in THF gerührt, anschließend im Vakuum von überschüssigem THF befreit und im Lösungsmittel der Folgereaktion suspendiert. Ein genauer Nachweis der Stöchiometrie des Adduktes erfolgte nicht.

Seltenerdmetallalkyle und -aryle eignen sich hervorragend zur Synthese homoleptischer Seltenerdmetallamide, falls eine unerwünschte Alkalimetallsalzkontamination die Salzmetathese verbietet. Die Synthese ausschließlich  $\sigma$ -gebundener homoleptischer Seltenerd-Komplexe, d. h. frei von stabilisierenden  $\pi$ -Liganden, gestaltet sich durch ihre (gewünschte) Labilität jedoch schwierig und ist nach wie vor eine Herausforderung in der Lantanidchemie.<sup>[78]</sup> Zwar wurde bereits 1938 von  $\text{ScEt}_3(\text{Et}_2\text{O})$  und  $\text{YEt}_3(\text{Et}_2\text{O})$  berichtet, diese Etherate konnten aber nie bestätigt werden und sind als falsch anzusehen.<sup>[79]</sup> Mit  $\text{ScPh}_3$  wurde 1968 der erste  $\sigma$ -gebundene Organyl-Komplex erhalten, seine gänzliche Unlöslichkeit in Benzol und Diethylether und nur geringe Löslichkeit in THF läßt jedoch eine polymere oder zumindest oligomere Struktur vermuten.<sup>[80]</sup> In der darauf folgenden Zeit wurde eine Reihe homoleptischer Alkyle dargestellt und charakterisiert,<sup>[78,81]</sup> wobei in der Synthese solvensfreier Verbindungen erst in jüngster Zeit durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Alkyliganden wie  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  entscheidende Erfolge verbucht werden

konnten. Die Darstellung der Trialkylverbindung  $\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  durch LAPPERT et al. im Jahr 1988 gilt als Meilenstein in der Organoseltenerdmetallchemie.<sup>[59]</sup> In Abhängigkeit von der Art der Alkaneliminierung und dem gewünschten Produkt ist aber ausschließliche Dreifachkoordination unter Solvensausschluß nicht unbedingt erforderlich, und es bietet sich das erstmals 1973 beschriebene Tris(trimethylsilylmethyl)yttrium (**9**)<sup>[82]</sup> zur schonenden, quantitativen und halogenidfreien Umsetzung zum Yttriumtriamid an. Die Darstellung erfolgt am einfachsten durch Salzmetathese in *n*-Pentan bei 0 °C entsprechend Gl. 8.

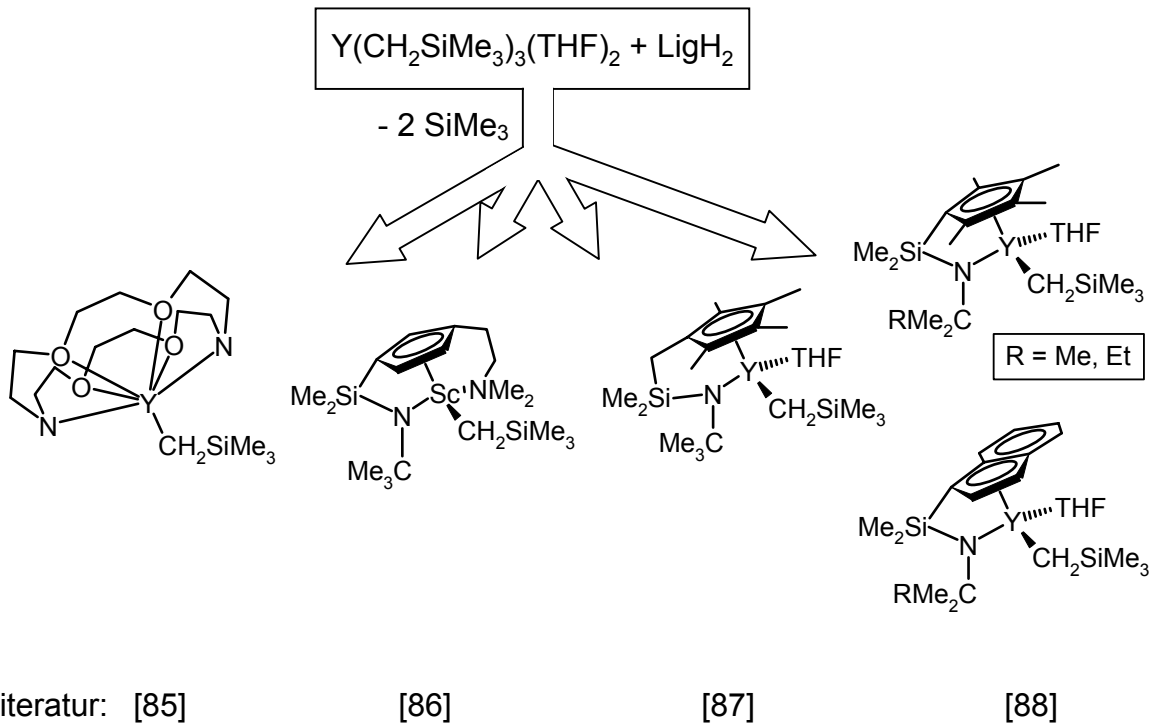


### 9

Bei Umsetzungen dieser Art ist darauf zu achten, daß kein überschüssiges koordinierendes Lösungsmittel die Bildung von „at“-Komplexen fördert, beispielsweise  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ , welches unter Verlust von Tetramethylsilan zu  $\text{Li}[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CHSiMe}_3)]$  zerfällt.<sup>[83]</sup> Solche Kontaminierungen lassen das Produkt nicht mehr kristallisieren und es fällt vielmehr ein farbloser öliger Rückstand an.

Die bei der Alkaneliminierung durch Brönsted-saure Substrate freiwerdenden Alkane lassen sich in der Regel nach beendeter Umsetzung im Vakuum entfernen und konkurrieren nicht mit eventuell koordiniertem Lösungsmittel, da sie keine Donorfunktionalität besitzen. Die Alkaneliminierung findet seltener in der Darstellung homoleptischer Verbindungen ihre Anwendung als vielmehr in der Synthese sogenannter „single site“-Katalysatoren bzw. heteroleptischer Monoalkylkomplexe im Allgemeinen (Schema 7).

Die partielle Alkaneliminierung ohne Einsatz von potentiellen dianionischen Liganden gestaltet sich als äußerst schwierig, da der sterisch ungesättigte Mono- oder Dialkylkomplex einer Ligandenredistribution zu Produktgemischen unterliegt.<sup>[84]</sup> Zusätzlich sind die homoleptischen Seltenerdalkyle aufwendig in ihrer Darstellung und thermisch empfindlich, weshalb die Alkaneliminierung bisher noch nicht zu den attraktivsten Synthesewegen zählte.

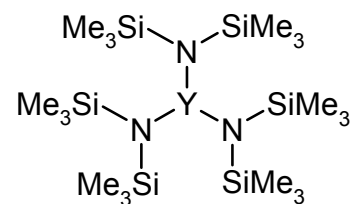


**Schema 7.** Heteroleptische Monoalkylkomplexe durch Alkaneliminierung.

## 1.1.4 Yttriumamide

### 1.1.4.1 Komplexe der N,N-Bis(alkylsilyl)amido-Liganden

Ein Jahr nachdem er das Tris{N,N-bis(trimethylsilyl)amido}scandium beschrieben hatte,<sup>[46b]</sup> führte BRADLEY 1973 den Liganden N,N-Bis(trimethylsilyl)amid auch in die Chemie der schweren Seltenerdmetalle ein.<sup>[46a]</sup> Er synthetisierte die entsprechenden Amide des Yttriums (**10**), Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Holmiums, Ytterbiums und des Lutetiums, welche als die ersten dreifach koordinierten Seltenerdmetallkomplexe anzusehen sind. Aufgrund der Flüchtigkeitsdaten (Sublimationstemperaturen: 75 (Lu) bis 100 (La) °C bei 10<sup>-4</sup> mbar) schlug BRADLEY monomere Strukturen vor, welche noch im gleichen Jahr durch HURSTHOUSE mit den Röntgenstrukturanalysen für die Sc- und Eu-Derivate bestätigt wurden.<sup>[46c]</sup> Weiterhin wurde über die Kristallstrukturen der analogen Dysprosium- und

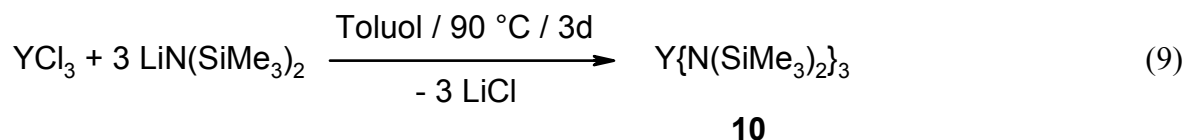


**10**

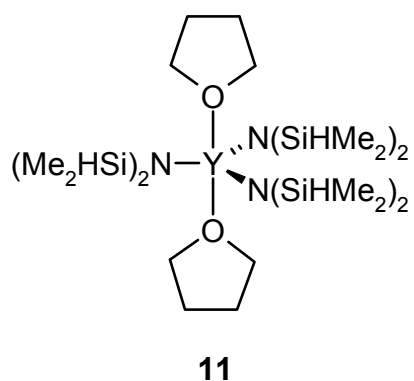
Erbiumamide berichtet.<sup>[49]</sup> Im Gegensatz zu den Hauptgruppen- und d-Übergangsmetallen, deren entsprechende Amide trigonal-planar gebaut sind, besitzt das  $MN_3$  Strukturgerüst der Seltenerdmetallkomplexe im Kristallverbund eine pyramidale Geometrie. Diese interessante Eigenschaft wurde mittlerweile auch für **10** röntgenographisch bestätigt.<sup>[48]</sup>

Das N,N-Bis(trimethylsilyl)amid-Fragment besticht durch seinen sehr hohen sterischen Anspruch und eignet sich so ideal zur Stabilisierung von Komplexen mit niedriger Koordinationszahl und großem Zentralmetall. Dementsprechend nimmt es seither einen festen Platz in der Seltenerdmetallchemie ein.

In BRADLEYS ursprünglicher Synthese wird wasserfreies  $YCl_3$  mit *in situ* aus *n*-BuLi und Hexamethyldisilazan erzeugtem Lithiumbis(trimethylsilyl)amid in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der Extraktion mit *n*-Hexan war eine Sublimation bei 75 bis 100 °C und  $10^{-4}$  mbar notwendig, um verunreinigende „at“-Komplexe wie z. B.  $[Li(THF)_4][Y\{N(SiMe_3)_2\}_3Cl]$  im Falle des Yttriums zu entfernen.<sup>[48]</sup> In dieser Arbeit wurde die Reaktion in Toluol durchgeführt, weshalb die Reaktionsdauer auf 3 Tage und die Temperatur auf 90 °C erhöht werden mußte (Gl. 9).<sup>[89]</sup> Allerdings ließ sich so nach der Extraktion des Produktes mit *n*-Hexan auf eine Sublimation verzichten.



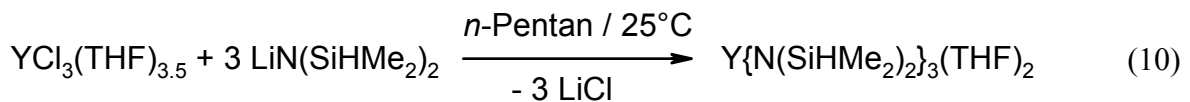
Zur Untersuchung des reaktivitätsbestimmenden Einflusses der Ligandenkonstitution bei Seltenerd-amiden wurden von HERRMANN und ANWANDER 1994 die im Vergleich zu den homoleptischen N,N-Bis(trimethylsilyl)amido-Verbindungen sterisch anspruchsloseren N,N-Bis(dimethylsilyl)amido-Seltenerdverbindungen  $Y\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2$  (**11**) und  $Nd\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2$  dargestellt.<sup>[49]</sup> Allein



die größere Koordinationszahl fünf zeigt bereits, daß der N,N-Bis(dimethylsilyl)amido-Ligand deutlich weniger Raum beansprucht. In ihren Kristallstrukturen besitzen die Amide eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit zwei THF-Liganden in apikalen Positionen, lediglich die Scandium-Verbindung als kleinster Vertreter dieser Reihe ist nicht isotyp:  $Sc\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)$  wird von nur einem THF-Molekül koordiniert und

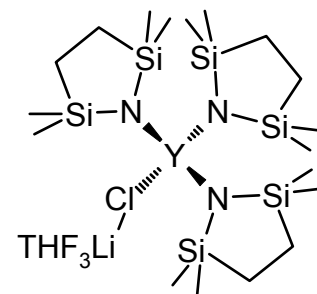
kristallisiert mit verzerrt tetraedrischer Anordnung der Liganden.<sup>[52]</sup> Das Bis-THF-Addukt **11** lässt sich jedoch durch Rückfluxieren in Toluol in das sterisch weniger beladene Mono-THF-Addukt  $Y\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)$  überführen.<sup>[90]</sup> 1994 erstmals als Seltenerd-Vorstufe verwendet, wurde die Amineliminierung am Tris{N,N-bis(dimethylsilyl)amido}-seltenerdmetall von ANWANDER fortan als „erweiterte Silylamid-Route“<sup>[91]</sup> bezeichnet und in der jüngsten Vergangenheit auch in erster Linie von ihm zur Darstellung heteroleptischer Amide eingesetzt.<sup>[49,52,90,92]</sup>

Für die Darstellung von **11** wurde in dieser Arbeit eine modifizierte Vorschrift von ANWANDER verwendet.<sup>[93]</sup> Die Reaktion von  $YCl_3(THF)_{3.5}$  (**8**) mit ca. 2.9 Äquivalenten  $LiN(SiHMe_2)_2$  in *n*-Pentan vermeidet die Bildung von „at“-Komplexen bei gleichzeitig hohen Ausbeuten von 85 % (Gl. 10). Das Produkt lässt sich aus *n*-Pentan bei -70 °C fast quantitativ kristallisieren.



**11**

Um eine Verbindung zu schaffen, welche sich nur marginal von **10** unterscheidet und zusätzlich eine höhere Stabilität in der Si-N-Bindung erwarten lässt, sollte der Ligand 2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan (**6**) eingesetzt werden. Die Ursache der pyramidalen Struktur des  $LnN_3$  Gerüsts von **10** und seiner restlichen isostrukturellen Seltenerdamide wirft nach wie vor Fragen auf. So wurden viele Ursachen diskutiert, eine abschließende



**12**

Beurteilung konnte durch die offensichtliche Überlagerung mehrerer Effekte aber nie erfolgen.<sup>[49]</sup> Sicher begünstigen Kristallpackungseffekte und ladungsinduzierte Dipolwechselwirkungen eine pyramidale Struktur, dagegen würden nichtbindende C-C-Abstoßungen zwischen den Liganden eine planare Struktur favorisieren. Durch das „Zusammenbinden der Arme“ des N,N-Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden werden Kristallpackungseffekte und ladungsinduzierte Dipolwechselwirkungen erschwert, bei gleichzeitiger Erhöhung der nichtbindenden C-C-Abstoßungen zwischen den Liganden. Trotz des auf den ersten Blick nur geringen Unterschieds zwischen den beiden Liganden waren also Erwartungen bezüglich Struktur- und Aktivitätsänderungen berechtigt.

Der cyclische Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentanido-Ligand wurde erstmals 1992 von HERRMANN et al. am Beispiel von Niob- und Tantalaminen in der Übergangsmetall-Komplexchemie eingesetzt.<sup>[73]</sup> In der Chemie der Hauptgruppenelemente ist das durch Transmetallierung erhältliche Tris(tetrahydrofuran)bis(tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentanido)calcium als homologes, neutrales Amid erwähnenswert.<sup>[94]</sup>

Zur Darstellung des homoleptischen Tris(tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentanido)-yttriums wurde zuerst eine zu Gl. 10 analoge Umsetzung durchgeführt. Die dadurch in 50 %-iger Ausbeute erhaltenen farblosen Kristalle zeigen aber in ihren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei Raumtemperatur für den Amido-Liganden zwei Signalsätze im Verhältnis 1:4, welche für das homoleptische und neutrale Amid nicht zu erwarten sind. NMR-Messungen bei variabler Temperatur verschieben das besagte Signalverhältnis signifikant (Abbildung 6), was auf ein Gleichgewicht zwischen „at“-Komplex und neutralem Amid zurückzuführen ist: Während bei 80 °C in Toluol-d<sub>8</sub> Tris(tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentanido)yttrium im dreifachen Überschuß gegenüber  $\text{Y}\{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\}_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$  (**12**) vorliegt, ist bei -40 °C der „at“-Komplex die fast ausschließliche Spezies. Bei Raumtemperatur liegt **12** bereits zu 80 % vor. Das gleiche Phänomen ist bereits für den Triamidoamin-Komplex  $\text{Y}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)\}_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$  beschrieben worden.<sup>[95]</sup> Durch die vierzählige Chelatstruktur besitzt der Ligand einen geringeren sterischen Anspruch, weshalb in diesem Fall der „at“-Komplex bereits bei Raumtemperatur in 22-fachem Überschuß vorliegt.

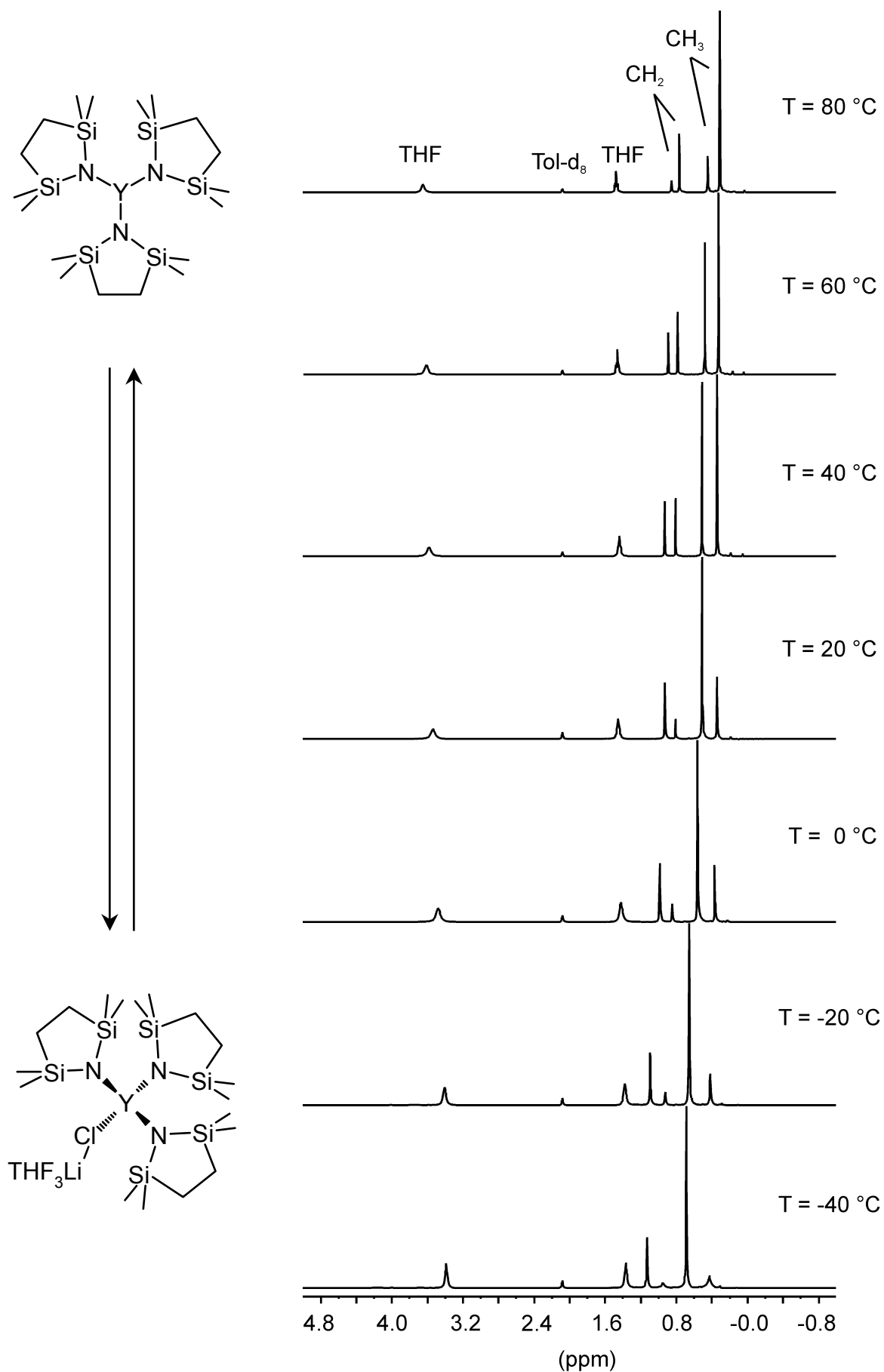
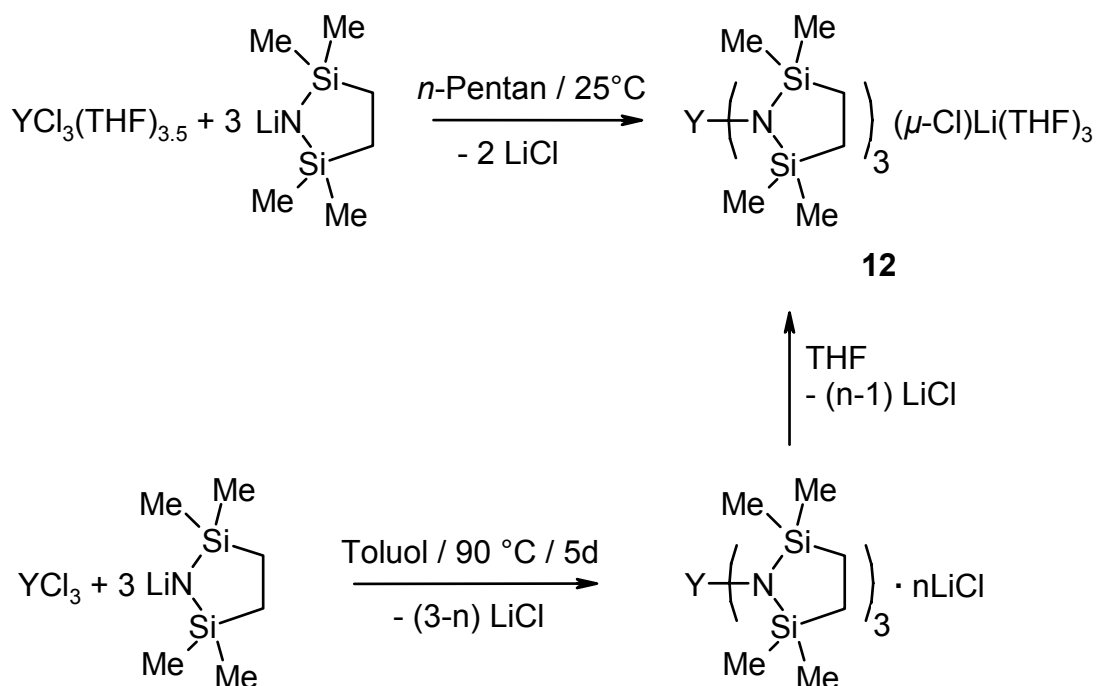


Abbildung 6. Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **12** in Toluol- $\text{d}_8$ .

Der Versuch,  $Y\{\overline{NSiMe_2CH_2CH_2SiMe_2}\}_3$  salzfrei entsprechend Gl. 9 aus Toluol darzustellen, führte zu einem farblosen Feststoff, welcher in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln unlöslich war. Durch Rühren des Rückstandes in THF, Trocknen im Vakuum und Rekristallisation aus Toluol / *n*-Pentan ließ sich wieder der „at“-Komplex **12** erhalten, was beweist, daß auch der Ausschluß koordinierender Lösungsmittel nicht zu salzfreiem  $Y\{\overline{NSiMe_2CH_2CH_2SiMe_2}\}_3$  führte. In Schema 8 sind die Synthesewege nochmals dargestellt.



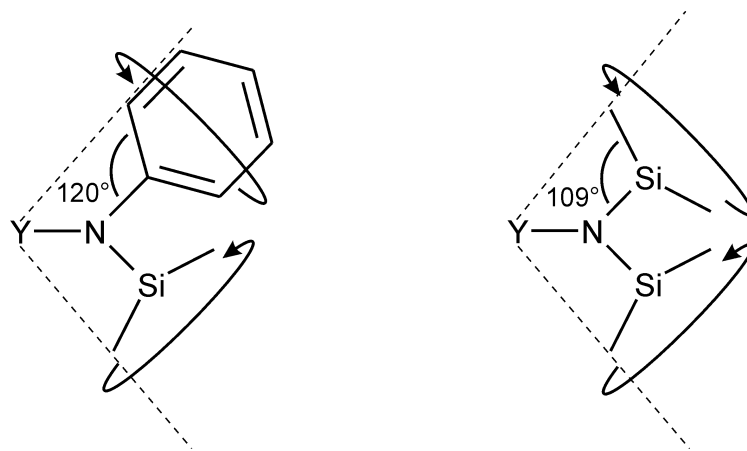
**Schema 8.** Die Darstellung des „at“-Komplexes **12**.

Unabhängig von dieser Arbeit wurden kürzlich die zu **12** isotypen Lanthanid-Komplexe des Samariums, Europiums, Gadoliniums, Terbiums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums, Thuliums und Ytterbiums dargestellt und charakterisiert.<sup>[65]</sup>



### 1.1.4.2 Komplexe des N,N-(Phenyl)(alkylsilyl)amido-Liganden

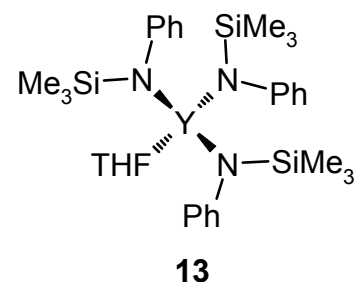
Durch den Austausch jeweils einer  $\text{SiHMe}_2$ - bzw.  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe der N,N-Bis(alkylsilyl)amido-Liganden lassen sich der N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido- und N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amido-Ligand erhalten. Die phenylsubstituierten Amido-Liganden besitzen bei ausschließlicher Betrachtung des „cone angles“ einen etwas geringeren sterischen Anspruch (Abbildung 7), lassen sich aber bei Bedarf durch entsprechende Substitution in *ortho*-Position am Phenylring gezielt und stufenweise sterisch höher beladen.



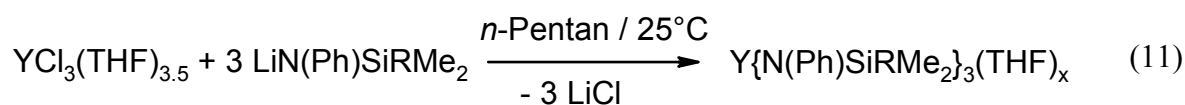
**Abbildung 7.** Der unterschiedliche sterische Anspruch der N,N-(Phenyl)(alkylsilyl)amido- und der N,N-Bis(alkylsilyl)amido- Liganden.

Der im Vergleich sterisch anspruchsvollere N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amido-Ligand wurde seit Mitte der Neunziger Jahre für Verbindungen der Hauptgruppenelemente,<sup>[96]</sup> Nebengruppenelemente<sup>[97]</sup> und von SCHUMANN in der Seltenerdchemie eingesetzt.<sup>[53,55]</sup> Wesentlich häufiger als der N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amido-Ligand wurde der *ortho*-substituierte N,N-(2,6-Diisopropylphenyl)(trimethylsilyl)amido-Ligand in der Literatur beschrieben.

SCHUMANN orientierte sich bei seiner Darstellung der N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amide an BRADLEYS ursprünglicher Vorschrift<sup>[46]</sup> und setzte die Seltenerdchloride mit dem Lithiumamid in THF um, was zu einem öligen Rückstand führte, welcher mit *n*-Pentan extrahiert wurde.<sup>[53]</sup> Die Synthese von (Tetrahydrofuran)tris{N,N-(phenyl)(trimethylsilyl)amido}yttrium (**13**) erfolgte zweckmäßiger analog zu **11**, wodurch

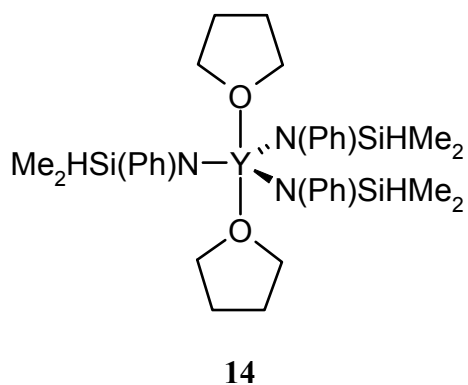


bereits beim ersten Versuch die Ausbeute von 71 %<sup>[53]</sup> auf 77 % gesteigert werden konnte (Gl. 11). Im Gegensatz zu **10** liegt **13** als THF-Monoaddukt vor, wodurch die in Abbildung 7 dargestellte grobe Abschätzung bestätigt wird: Der sterische Anspruch des N,N-Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden wird durch den Austausch einer SiMe<sub>3</sub>-Gruppe gegen den Phenylrest gemindert, liegt aber weiterhin über dem des N,N-Bis(dimethylsilyl)amido-Liganden, welcher in **11** ausschließlich als THF-Bisaddukt kristallisiert. Die Koordinationssphäre des Neodym-Komplexes im Kristall entspricht einem Tetraeder und ist zu **13** isotyp.

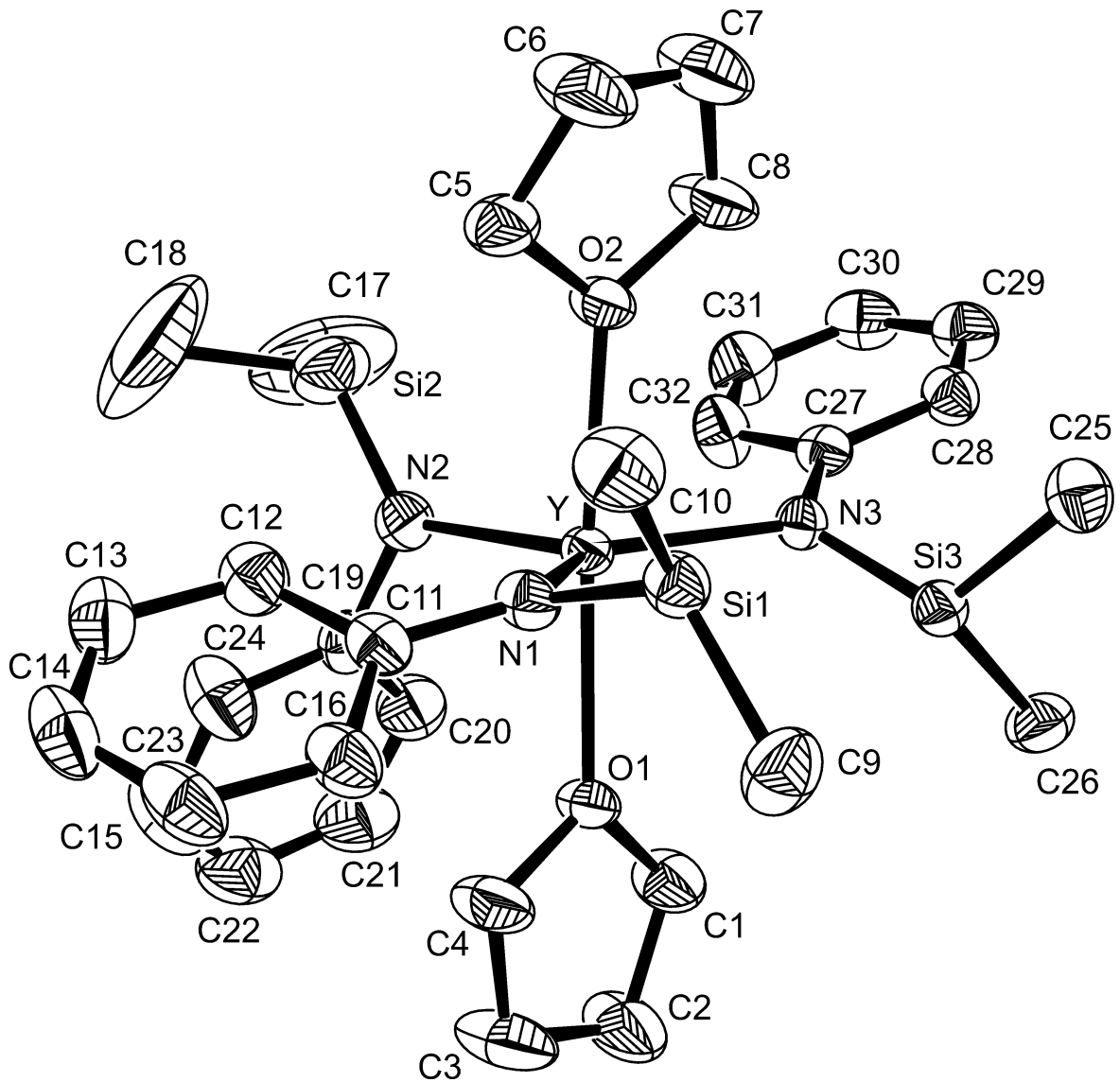


	R	x
<b>14</b>	H	2
<b>13</b>	CH <sub>3</sub>	1

Der sterisch anspruchslosere N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Ligand wurde noch nicht zur Darstellung von Amido-Metall-Verbindungen gezielt eingesetzt. Kürzlich wurde erstmals über einen N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Niob-Komplex berichtet, welcher sich durch Addition von HSiMe<sub>2</sub>Cl an den entsprechenden Arylimido-Komplex bildete.<sup>[98]</sup> Eine Seltenerdverbindung



dieses Liganden blieb in der Literatur bislang unerwähnt. Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-(phenyl)(dimethylsilyl)amido}yttrium (**14**) wurde entsprechend Gl. 11 in einer Ausbeute von 69 % erhalten und aus einem Gemisch von Toluol und *n*-Pentan umkristallisiert. Integration der THF-Resonanzen bei  $\delta$  1.10 und  $\delta$  3.66 im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weisen auf die Koordination von zwei Äquivalenten THF pro Metallzentrum hin. Um **14** strukturell mit **11** und **13** vergleichen zu können, wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 8). Der Komplex hat eine trigonal-bipyramidale Struktur. Die THF-Liganden besetzen darin die apikalen Positionen und spannen einen Winkel von 168.9° auf, womit die ideale Geometrie weniger verzerrt ist als in der trigonal-bipyramidalen Struktur von **11** ( $\Delta_{\text{O1-Y-O2}}$  163.1(1)<sup>o[49]</sup>). Das Zentralatom liegt mit den drei Stickstoffatomen in einer Ebene ( $\Delta_{\text{N-Y-N}}$  115.5(2), 130.1(2), 114.2(2)°;  $\Sigma$  359.8°). Der kleinste Y-N-Si-Winkel



**Abbildung 8.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von *trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-(phenyl)(dimethylsilyl)amido}yttrium (**14**) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 30 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

beträgt  $111.8(2)^\circ$  und ermöglicht einen Y-Si-Abstand von  $3.326 \text{ \AA}$ . Für diesen interatomaren Abstand wurden bereits  $\beta$ -Si-H-agostische Wechselwirkungen diskutiert<sup>[58]</sup>, er liegt aber noch weit über teilweise beobachteten Ln...Si-Abständen von unter  $3.1 \text{ \AA}$ ,<sup>[52a,90,92]</sup> welche bereits in den Bereich von Ln-Si  $\sigma$ -Bindungen kommen, wie zum Beispiel im  $\text{Cp}^*_2\text{SmSiH}(\text{SiMe}_3)_2$  (Sm-Si  $3.052(8) \text{ \AA}$ ).<sup>[99,100]</sup> Im wahrscheinlich zu **13** isotypen Neodym-Komplex<sup>[53]</sup> wird eine Anzahl sekundärer Wechselwirkungen beobachtet, durch die der starke Elektronenmangel des Seltenerdmetallzentrums

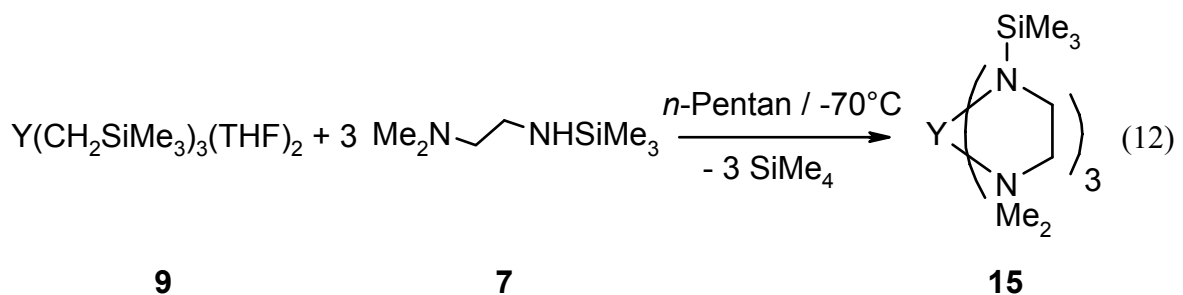
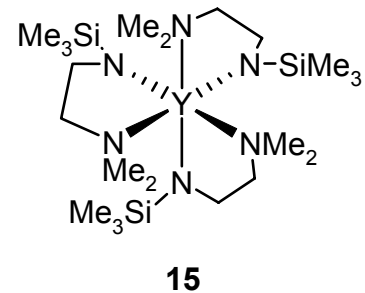
ausgeglichen wird. Die drei N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amido-Liganden sind stark verzerrt, damit jeweils das *ipso*- und ein *ortho*-Phenyl-C in nahem Kontakt zum Nd-Zentrum stehen. Besonders deutlich kommen diese Wechselwirkungen in der Differenz zwischen den Nd-N-Si- und den Nd-N-C-Winkeln zum Ausdruck:  $\Delta_{\text{Nd-N-Si}}$  134.6(1), 138.7(1), 128.9(1) $^\circ$ ;  $\Delta_{\text{Nd-N-C}}$  99.9(2), 122.2(1), 108.4(1) $^\circ$ .<sup>[53]</sup> In der Kristallstruktur von **14** lassen sich solche Anomalien nicht beobachten: Ein Y-N-C-Winkel ist gegenüber dem korrespondierenden Y-N-Si-Winkel aufgeweitet (127.5(3) gegenüber 111.8(2) $^\circ$ ), einer verengt (117.4(3) gegenüber 127.4(3) $^\circ$ ) und beim verbleibenden N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden sind die Winkel verhältnismäßig ausgeglichen (122.9(3) gegenüber 116.7(2) $^\circ$ ).

Y-N1	2.293(4)	N2-Y-O2	95.7(2)
Y-N2	2.234(5)	N3-Y-O1	93.6(2)
Y-N3	2.289(4)	N3-Y-O2	87.8(1)
Y-O1	2.371(3)	O1-Y-O2	168.9(2)
Y-O2	2.362(3)	Y-N1-C11	122.9(3)
N1-Y-N2	115.5(2)	Y-N1-Si1	116.7(2)
N1-Y-N3	130.1(2)	Y-N2-C19	117.4(3)
N2-Y-N3	114.4(2)	Y-N2-Si2	127.4(3)
N1-Y-O1	85.3(2)	Y-N3-C27	127.5(3)
N1-Y-O2	85.3(2)	Y-N3-Si3	111.8(2)
N2-Y-O1	93.8(2)		

**Tabelle 2.** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **14**.

### 1.1.4.3 Tris[N,N-{2-(N,N-dimethylamino)ethyl}(trimethylsilyl)amido]yttrium (15)

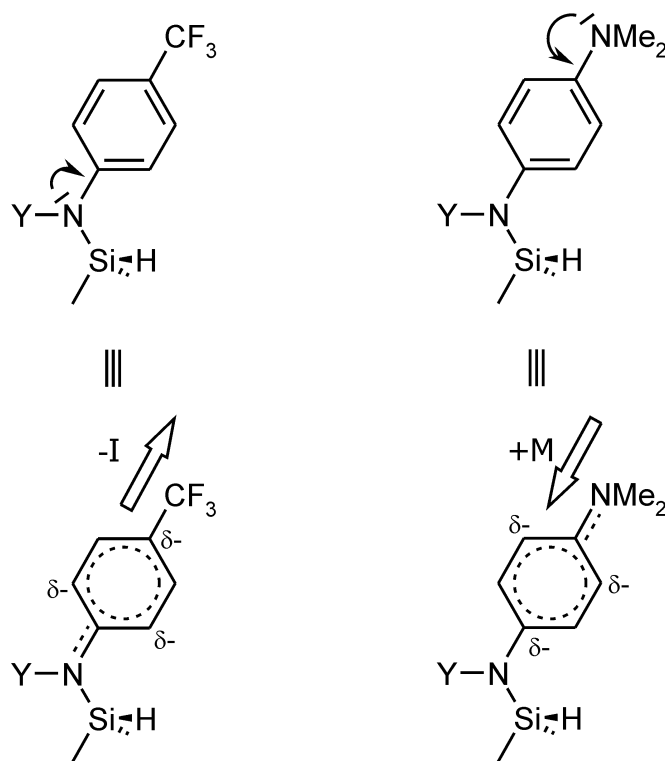
Die 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl-Substitution einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe im N,N-Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden führt zum chelatisierenden N,N-{2-(N,N-Dimethylamino)ethyl}(trimethylsilyl)amido-Liganden. Der einfachere, rein Methyl-substituierte N,N-{2-(N,N-Dimethylamino)ethyl}-(methyl)amido-Ligand wurde bereits 1989 zur Darstellung von Verbindungen des Yttriums, Holmiums und Lutetiums eingesetzt, es ließen sich aber keine neutralen homoleptischen Amide erhalten.<sup>[67]</sup> Die ausschließliche Bildung zweikerniger „at“-Komplexe vom Typ  $\text{Li}[\text{Ln}(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4]$  ist bevorzugt (Schema 6). Die Kristallstrukturanalysen dieser Verbindungen zeigen einen verzerrten  $\text{LnN}_6$ -Oktaeder, der durch eine gemeinsame Kante mit einem ebenfalls verzerrten  $\text{LiN}_4$ -Tetraeder verknüpft ist, wobei die Verbrückung über die einfach Methyl-substituierten Stickstoff-Atome erfolgt. Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am verbrückenden Stickstoff sollte dieser Verbrückung entgegenwirken und einkernige Komplexe ermöglichen, was die Einführung des N,N-{2-(N,N-Dimethylamino)ethyl}(trimethylsilyl)amido-Liganden begründet. Mit ihm gelang jüngst DEACON et al. die Synthese der homoleptischen Lanthanoidamide  $\text{Ln}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3\}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Lu}$ ).<sup>[63]</sup> Die Komplexe kristallisieren mit verzerrt oktaedrisch koordiniertem Metallzentrum als *fac*-Isomere. Ihre Synthese erfolgt am einfachsten durch Salzmetathese aus den wasserfreien Seltenerdmetallchloriden und den Lithiumsalzen der Amine. Im Falle des  $\text{Lu}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3\}_3$  setzt sich aber ein erheblicher Anteil zu einem gemischten Aggregat aus Lithiumchlorid und Lithiumamid um, was die Ausbeute stark mindert. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Synthese von  $\text{Y}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3\}_3$  (15) deswegen entsprechend Gl. 12 via Alkaneliminierung, um eine möglichst vollständige



Umsetzung des N,N-Dimethyl-N'-trimethylsilylethan-1,2-diamins zu garantieren. Die in  $C_6D_6$  aufgenommenen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der in 71 %-iger Ausbeute gebildeten farblosen Kristalle zeigen für den Amidoliganden erwartungsgemäß einen Signalsatz und lassen keine zusätzliche Koordination von THF erkennen.

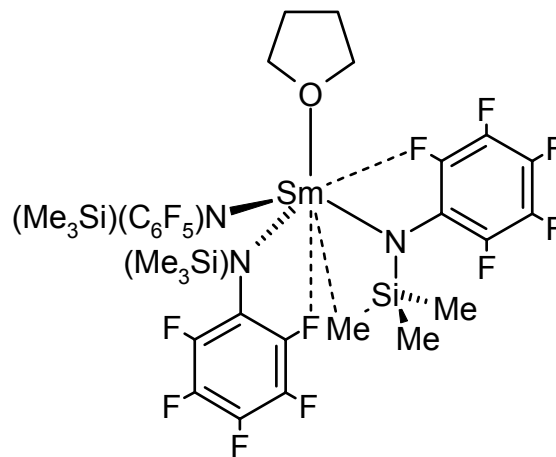
#### 1.1.4.4 Komplexe im Phenylring substituierter N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden

Die Aktivität der Seltenerdamide in Synthesen und katalytischen Prozessen und die Natur der dabei gebildeten Produkte (siehe dazu auch Kapitel 1.2, S. 38) sind sowohl von der Größe des Reaktionsraumes am Metallzentrum (sterische Beladung) als auch von der Elektrophilie des Metallzentrums abhängig. War bisher Variation der Ligandensphäre das Ziel, sollten abschließend die elektronischen Eigenschaften der Metallkomplexe bei annähernd gleichbleibendem sterischem Anspruch geändert werden (Abbildung 9).



**Abbildung 9.** Elektronische Auswirkungen der Substitution am Phenylring des N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden durch eine  $CF_3$ - bzw.  $NMe_2$ -Gruppe. Die negativen Partialladungen ( $\delta^-$ ) werden durch Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff verursacht und von der  $CF_3$ -Gruppe stabilisiert.

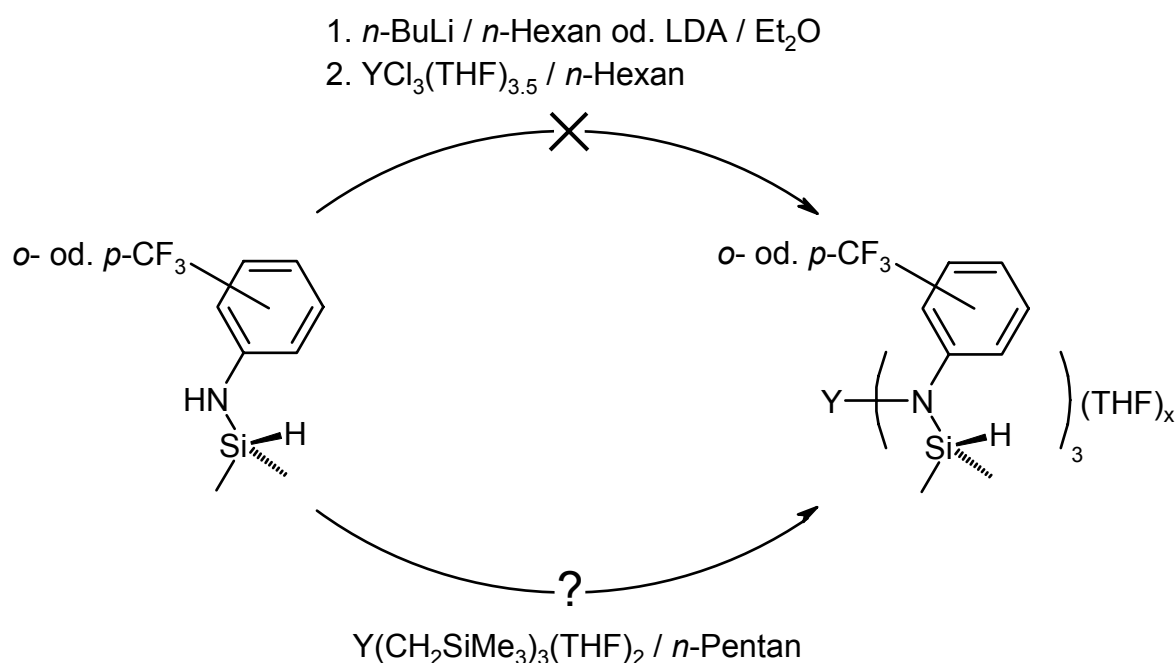
Die Trifluormethylsubstitution in *para*- oder *ortho*-Position am Phenylring des N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden erhöht durch ihren negativen induktiven Effekt die Elektrophilie am Metallzentrum. Derartige Komplexe sind potentielle Katalysatoren in Prozessen, die in erster Linie durch die Lewis-sauren Eigenschaften des Zentrallmetalls ermöglicht werden, z. B. der Polymerisation von Olefinen. Vergleichbare Verbindungen sind bisher kaum erfolgreich synthetisiert worden. Von CLICK et al. wurden kürzlich hochfluorierte Amido-Liganden zur Synthese homoleptischer Samarium-Komplexe eingesetzt.<sup>[57]</sup> Das durch Transaminierung aus  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  erhaltene (Tetrahydrofuran)tris{N,N-(pentafluorphenyl)(trimethylsilyl)amido}samarium zeigt signifikante Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-F-Atomen zweier Pentafluorphenylgruppen und dem Metallzentrum ( $\text{Sm}\cdots\text{F} = 2.536(3), 2.555(3) \text{ \AA}$ ). Darüber hinaus lässt sich eine agostische Wechselwirkung zwischen einer C-H-Bindung und dem Zentralmetall beobachten ( $\text{Sm}\cdots\text{C} = 3.154(4) \text{ \AA}$ ) (Abbildung 10).



**Abbildung 10.** Die zwei  $\text{Sm}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen und eine agostische  $\text{Sm}\cdots\text{C}$ -Wechselwirkung in  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{SiMe}_3\}_3(\text{THF})$ .<sup>[57]</sup>

Die Synthese von  $\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$  wurde über Salzmetathese und Alkaneliminierung versucht (Schema 9). Bereits die Lithiierung des Amins, sowohl mit Butyllithium als auch mit Lithiumdiisopropylamin, lieferte einen nur schlecht handhabbaren, klebrigen Rückstand. Der durch die weitere Umsetzung mit  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3,5}$  (**8**) in *n*-Hexan erhaltene ockerfarbene Rückstand war unlöslich in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln, löste sich in THF aber sehr gut unter tiefroter Färbung. Eine weitergehende Charakterisierung oder eine Abtrennung des bei der Umsetzung zwangsläufig entstehenden Lithiumchlorids war nicht möglich. Ein weiterer

Darstellungsversuch erfolgte über Amineliminierung. Die Umsetzung von  $Y\{N(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  (**11**) mit 3 Äquivalenten des Trifluormethyl-substituierten *N,N*-(Phenyl)(dimethylsilyl)amins setzte zwar Tetramethyldisilazan frei, die gleichzeitige Bildung eines charakterisierbaren Komplexes blieb jedoch aus. Auf dem Weg der Alkaneliminierung aus  $Y(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  (**9**) in *n*-Pentan wurde ein dunkelbrauner bis schwarzer, in allen getesteten Lösungsmitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, THF, Chloroform) unlöslicher Niederschlag erhalten. Durch seine Unlöslichkeit konnte die Charakterisierung ausschließlich über Elementaranalyse erfolgen. Der berechnete Kohlenstoffgehalt liegt für das THF-freie homoleptische Amid  $Y\{N(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)\text{SiHMe}_2\}_3$  ( $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{F}_9\text{N}_3\text{Si}_3\text{Y}$  (743.73)) bei 43.60 % und der Wasserstoffgehalt H bei 4.47 %. Die Analyse lieferte für C einen Wert von 42.23 % und für H einen Wert von 4.36 %, widerlegt also nicht die Bildung dieses Komplexes. Die Annahme eines THF-Bisadduktes ( $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_3\text{Y}$  (887.95)) würde die prozentualen Anteile an C und H auf 47.34 bzw. 5.56 anheben, was seine Bildung eher unwahrscheinlich macht. Wie bei der bereits erwähnten Literaturverbindung  $\text{Sm}\{N(\text{C}_6\text{F}_5)\text{SiMe}_3\}_3(\text{THF})$  sind auch hier Metall-Fluorid-



**Schema 9.** Die versuchte Darstellung von  $Y\{N(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_x$  und  $Y\{N(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-2)\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_x$  ( $x = 0, 1$  oder  $2$ ) über Salzmetathese und Alkaneliminierung.



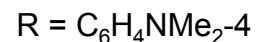
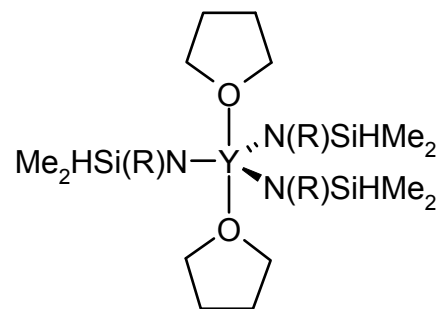
Wechselwirkungen anzunehmen. Durch die erhöhte Elektronegativität der *para*-CF<sub>3</sub>-Gruppe und ihre sterisch vergleichsweise leichte Zugänglichkeit sind intermolekulare Wechselwirkungen zu weiteren Yttriumzentren zu vermuten, was die Bildung größerer Aggregate zur Folge hätte und die Unlöslichkeit selbst in THF erklären würde. Die Darstellung von Y{N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4)SiHMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> über Salzmetathese aus YCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3,5</sub> (**8**) und dem entsprechenden Lithiumamid würde unter diesen Überlegungen, selbst bei einer geglückten Synthese des Lithiumamids, nur sehr schwer zu LiCl-freien Komplexen führen, da auch starke Li-F-Wechselwirkungen anzunehmen sind. Problematisch erscheint auch die Aktivierung der Si-N, Si-C und Si-H-Bindungen durch die CF<sub>3</sub>-Gruppe unter Bildung der äußerst stabilen Si-F-Bindung. Das zeigt ein Vergleich der typischen Bindungsenergien (kJ·mol<sup>-1</sup>): Si-F 565, C-F 453, Si-C 360, Si-H 393, Si-NR<sub>2</sub> 322.<sup>[101]</sup>

Um zumindest die Möglichkeit intermolekularer Zentralmetall-Fluorid-Wechselwirkungen einzuschränken, wurde der N,N-(2-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amido-Ligand eingesetzt. Die CF<sub>3</sub>-Substitution in *ortho*-Position läßt eine bevorzugte intramolekulare Wechselwirkung zum eigenen Metallzentrum wie in Sm{N(C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>)SiMe<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF) erhoffen. Leider führten die Syntheseversuche des Yttriumamids sowohl über Salzmetathese als auch über Alkaneliminierung zu den gleichen Ergebnissen wie im Falle des N,N-(4-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden.

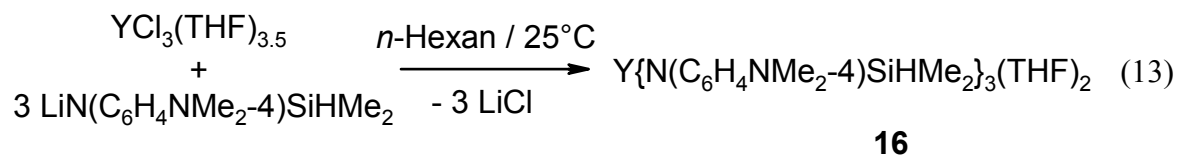
Mit der Substitution am N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden in *para*-Position des Phenylrestes durch eine NMe<sub>2</sub>-Gruppe wird die Lewis-Acidität des Zentralmetalls gesenkt. Der positive mesomere Effekt des freien Elektronenpaares am Substituenten fördert die Teilnahme des freien Elektronenpaares des am Metall gebundenen Stickstoffatoms an der Metall-Ligand-Bindung.

Dadurch wird die „Oxophilie“ des Seltenerdamides

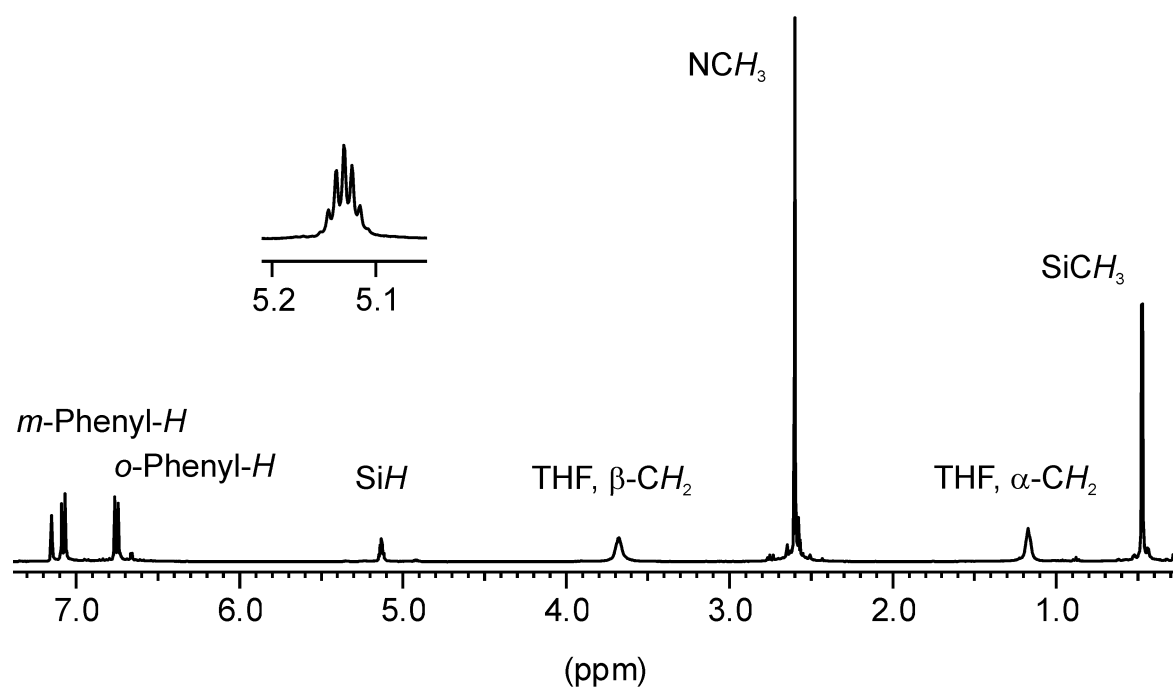
erniedrigt, was eine Förderung seiner katalytischen Aktivität in Polymerisationen von polaren Monomeren verspricht. Die Darstellung des homoleptischen Komplexes erfolgte abermals über Salzmetathese entsprechend Gl. 13 in 61 %-iger Ausbeute. Integration der Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 11) weist auf die zusätzliche Koordination von zwei THF-Molekülen am Zentralmetall hin. Auch wenn eine kristallographische



**16**



Untersuchung von  $\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$  (**16**) nicht möglich war, liegt eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie vor, wie sie bereits für die besprochenen N,N-Bis(dimethylsilyl)amido- und N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Verbindungen **11** und **14** bestätigt wurde. Die erhöhte Teilnahme des freien Elektronenpaares des am Metall gebundenen Stickstoffs an der Metall-Ligand-Bindung und der damit erhöhte Doppelbindungsanteil sollte die Koordination der zwei THF-Moleküle schwächen. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung, wenn auch nur marginal, erfahren die Signale der THF-Protonen in  $\beta$ -Position eine Tieffeldverschiebung von 1.10 ppm (**14**) um 0.07 ppm zu 1.17 ppm (**16**) in Richtung des freien THF (1.85 ppm).<sup>[102]</sup>



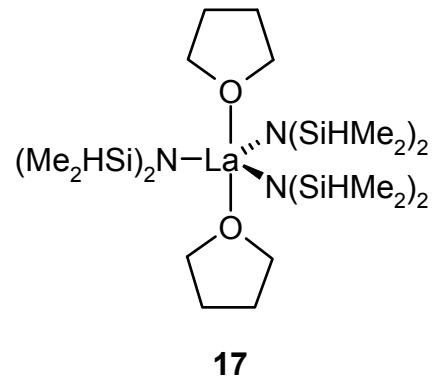
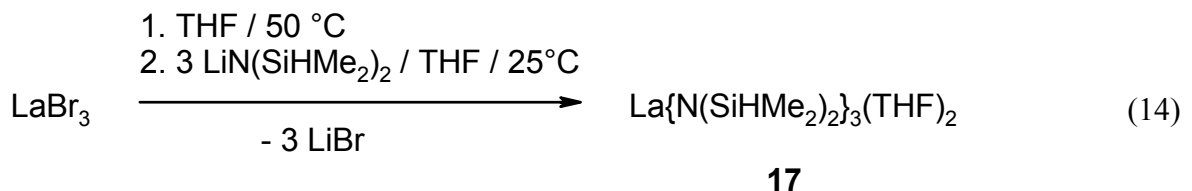
**Abbildung 11.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

### 1.1.4.5 *trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-bis(dimethylsilyl)amido}lanthan (**17**)

Nachdem 1994 erstmals **11** dargestellt und kristallographisch untersucht wurde,<sup>[49]</sup> beschäftigten sich ANWANDER et al. 1998 ausführlich mit der Synthese des analogen Lanthanamides  $\text{La}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  (**17**).<sup>[52a]</sup> Die Problematik bei der Umsetzung früher Seltenerdmetallchlorid-THF-Addukte,  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ , mit dem entsprechenden Lithiumsalz in *n*-Hexan nach Gl. 10 liegt in

ihrer geringeren Neigung zur Bildung von THF-Addukten ( $x < 2$ ).<sup>[103]</sup> Aufgrund der dadurch bedingten schlechten Löslichkeit entzieht sich die vermeintliche Seltenerdmetallquelle der Reaktion. Es bietet sich somit die Umsetzung in THF an, wobei jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen die Bildung von  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$  schneller erfolgt als die von  $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ . Erst das Seltenerdmetallchlorid-THF-Addukt ist durch seine erhöhte Löslichkeit zur Reaktion befähigt,  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$  wiederum erfährt durch seine sterische Behinderung Deaktivierung. So gelang ANWANDER et al. im Fall des Lanthans die Darstellung von **17** erst unter direktem Einsatz von  $\text{LaCl}_3(\text{THF})_{1.3}$  in guter Ausbeute und Reinheit.

In der vorliegenden Arbeit wurde an Stelle des Lanthantrichlorids das besser lösliche Bromid eingesetzt, um die Salzmetathese zu beschleunigen und damit die Problematik der Litiumamid-Deaktivierung zu umgehen. Aus dem entsprechend Gl. 14 erhaltenen öligen Rückstand wurde **17** in 59 %-iger Ausbeute mit *n*-Pentan extrahiert.



## 1.2 Polymerisation von Propylenoxid

### 1.2.1 Allgemeines

Einem ersten Bericht über die hohe Aktivität der Seltenen Erden in der lebenden ringöffnenden Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton aus dem Jahr 1992<sup>[104a]</sup> folgten vereinzelt Arbeiten, die sich mit der Darstellung von Polyestern durch ringöffnende Polymerisation von Caprolactonen und Lactid beschäftigten.<sup>[104b-k]</sup> Dabei ist  $Y_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$  (Yttriumisopropoxid) aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit der mit Abstand beliebteste Initiator und wird entweder *in situ* erzeugt oder in kommerziell erhältlicher Form nach vorausgehender Reinigung direkt eingesetzt. Auch wenn die untersuchten Systeme hohe Aktivitäten zeigen (Polymerisationsbeispiel für  $\epsilon$ -Caprolacton:  $[\epsilon\text{-Caprolacton}]_0/[Y] = 440$ ;  $T = 5$  min; Ausbeute 97 %;  $M_n = 1.7 \cdot 10^4$  g·mol<sup>-1</sup>;  $M_w/M_n = 1.07$ )<sup>[104a]</sup> und sich die Anzahl der aktiven Zentren pro Initiator (für Yttriumisopropoxid  $13/5 = 2.6$ ) mit den erzielten Molekulargewichten in Einklang bringen läßt, bleibt durch die sehr komplexe Struktur der Alkoxide zu bezweifeln, daß die Ringöffnungspolymerisation an allen aktiven Zentren gleichzeitig und vor allem koordinativ abläuft. Auch Lanthanocenderivate initiieren die Polymerisation von Lactonen und ermöglichen anhand von äquimolaren Reaktionen zwischen Organolanthanoid und Monomer eine fundiertere Diskussion des zugrunde liegenden Mechanismus.<sup>[104g-h]</sup>

Die ringöffnende Polymerisation von Epoxiden ausschließlich durch Seltenerdverbindungen wurde in der Literatur bisher kaum beschrieben. Hier beschränkt sich die Anzahl der eingesetzten Initiatoren auf  $Y_5(\mu-O)(O^iPr)_{13}$ , mit welchem Ethylen- und Cyclohexenoxid polymerisiert wurden.<sup>[41]</sup> In beiden Fällen wird die Insertion des Monomers in die Yttrium-Sauerstoff-Bindung angenommen. Die Initiierung durch Mischsysteme der Art Seltenerdverbindung / Trialkylaluminium / H<sub>2</sub>O wurde ausgiebig von SHEN et al. untersucht.<sup>[42]</sup> Als Seltenerd-Komponenten dienen Komplexe der mehrzähligen Liganden Acetylacetonat und Alkylphosphonat und in einem Fall ein Neodym-Komplex eines Calixaren-Derivates. Voraussetzung für Polymerisationsaktivität dieser Systeme ist die partielle Hydrolyse der Aluminiumalkyle, weshalb sich ein Verhältnis  $AlR_3$  (R = *iso*-Butyl, Ethyl) : H<sub>2</sub>O von 1 : 0.5 bewährte. Neben dem Einfluß der partiellen Hydrolyse des Alkyls auf die Polymerisationseigenschaften wurde für diese Mischsystemen auch das vorteilhafteste Verhältnis von Aluminiumalkyl zu

Seltenerdkomponente untersucht, wobei ein 6- bis 12facher molarer Überschuss an Aluminiumalkyl die höchsten Umsätze bei zugleich sehr hohen Molekulargewichten  $M_v$  ( $>3.0 \cdot 10^6$  für Al / Y = 6) liefert (Tabelle 3). Bei diesen Systemen handelt es sich um die einzigen beschriebenen Ringöffnungspolymerisationen von PO unter Seltenerdbeteiligung, es lassen sich aber keinen mechanistischen Korrelationen zwischen Monomer zu Initiator (Seltenerdkomplex) Verhältnis und erzieltm Molekulargewicht finden.<sup>[42a]</sup>

Al / Y	4	6	8	12	16
Umsatz [%]	7	66	70	67	69
$M_v$ [ $10^5$ ] <sup>a)</sup>	6.0	36.2	15.8	15.8	5.8

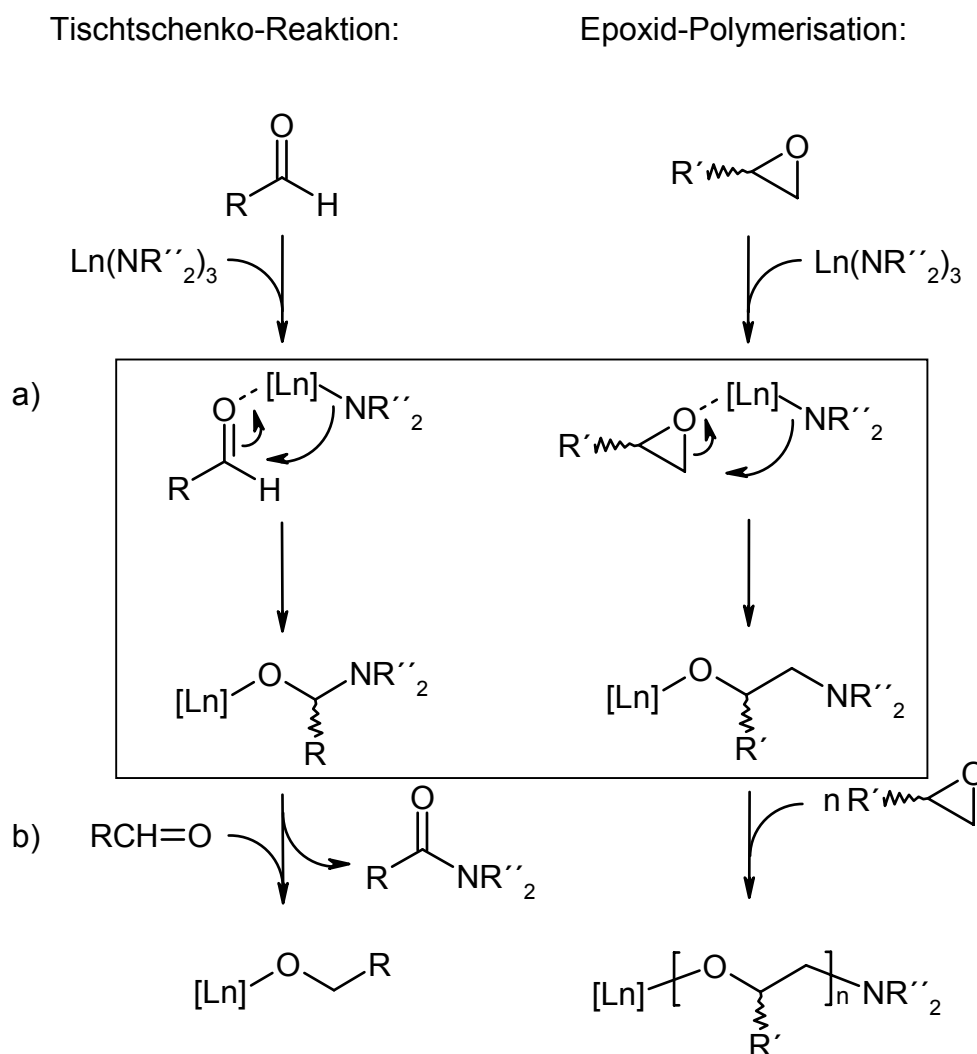
a) Viskositätsmittel  $M_v$  berechnet nach  $[\eta]$  (dl/g) =  $1.29 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0.75}$ .<sup>[105]</sup>

**Tabelle 3.** In der Literatur beschriebene Polymerisation von PO in Toluol mit Katalysatorsystem  $Y(acac)_3$  /  $AlEt_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (80°C, 2h,  $[PO]_0/[I]_0$  ohne Angabe).<sup>[42e]</sup>

Der erste Einsatz eines homoleptischen Seltenerdmetallamides als Katalysatorvorläufer erfolgte im Jahr 1994 mit  $Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3$  in der Aldolreaktion.<sup>[106a]</sup> Tris{N,N-bis(trimethylsilyl)amido}seltenerdmetall-Komplexe wurden auf ihre Möglichkeiten in der ringöffnenden Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton getestet.<sup>[104h-k]</sup> Ihnen wurde neben ihrer hohen Aktivität stets ein unkontrollierter Polymerisationsverlauf zugesprochen: Die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polyester ist breit und das Zahlenmittel des Molekulargewichtes viel zu hoch, als daß es sich durch einen einfachen Mechanismus, beispielsweise der Initiierung durch jeden Amidoliganden, erklären ließe.<sup>[104k]</sup>

Im Bereich der organischen Synthese wurde jüngst von homoleptischen Tris{N,N-bis(trimethylsilyl)amido}seltenerdmetall-Komplexen als Homogenkatalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung an Alkenen und Alkinen und für die Tischtschenko-Reaktion (oder Claisen-Tischtschenko-Reaktion) berichtet.<sup>[106]</sup> Die eigentlich katalytisch aktiven Spezies sind dabei (begründet durch die vorzugsweise hohen Koordinationszahlen der Ln(III)-Komplexe) zur Zeit noch unklar, im Falle der Tischtschenko-Reaktion wird eine Abspaltung aller drei Amidoliganden ohne signifikante Induktionszeit vermutet.<sup>[106c,d]</sup> Dabei läßt sich spektroskopisch auf eine  $LnOCH_2$ -Gruppe schließen, deren Bildung in direkter Verwandtschaft zur ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden steht. Der in

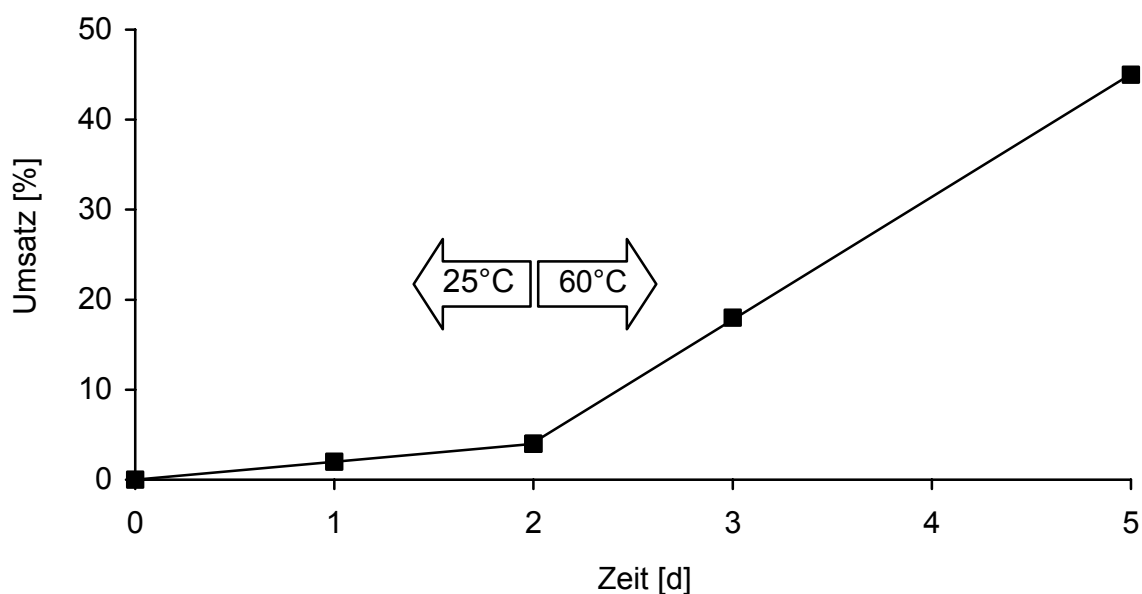
Schema 10 dargestellte Vergleich von Tischtschenko-Reaktion und Epoxid-Polymerisation zeigt die Ringöffnung vereinfacht nach einem intramolekularen Mechanismus. Obwohl das dabei entstehende viergliedrige Intermediat in der Literatur weiterhin diskutiert wird,<sup>[36,107]</sup> ist ein bimetallischer Mechanismus wahrscheinlicher: Während das Monomer an ein Metallzentrum koordiniert ist, erfolgt ein Rückseitenangriff unter Ringöffnung durch ein weiteres Metallzentrum.<sup>[25,108]</sup>



**Schema 10.** Die angenommene Bildung der katalytisch aktiven Spezies in der Tischtschenko-Reaktion und der Polymerisation von Epoxiden; a) kurzzeitige Bildung eines 1- bzw. 2-Amino-alkoxids; b) Bildung der katalytisch aktiven Spezies. R = Phenyl, 3-Cyclohexenyl, Cyclohexyl, 2-Furanyl, 1-Propyl; R' = Methyl (für Epoxid PO); R'' = SiMe<sub>3</sub>.

### 1.2.2 Polymerisation von PO durch homoleptische Yttriumamide

Eine Übersicht über das Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Yttriumverbindungen in der ringöffnenden Polymerisation von PO ist in Tabelle 4 gegeben. Anfängliche Initiierungsversuche mit den N,N-Bis(trimethylsilyl)amido- und N,N-Bis(dimethylsilyl)amido-Komplexen **10** und **11** zeigten trotz der engen Verwandtschaft dieser beiden erstaunliche Unterschiede: Bei Raumtemperatur erfolgte, wie auch bei allen anschließend getesteten Seltenerdverbindungen, keine oder kaum Ringöffnung (Abbildung 12). Eine Erhöhung der Temperatur auf 60 bzw. 80 °C führte im Fall von **11** zu einer deutlichen Viskositätszunahme, wodurch bereits nach 12 Stunden die Reaktionslösung gelartige Konsistenz annahm. Der N,N-Bis(trimethylsilyl)amido-Komplex **10** initiierte hingegen selbst bei 60 °C nach 3 Tagen nicht.



**Abbildung 12.** Im  $^1\text{H-NMR}$  verfolgter Zeit-Umsatz-Verlauf der Polymerisation von PO mit **11** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Temperaturerhöhung von 25 auf 60 °C nach 2 Tagen.  $[\text{PO}]_0/[\text{Y}]_0 = 100$ , 1.5 ml PO in 3.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Trotzdem ist der Umsatz nach dieser Polymerisationsdauer mit 2 % (Toluol,  $[\text{PO}]_0/[\text{Y}]_0 = 200$ ,  $T = 60$  °C,  $t = 15\text{h}$ ) sehr niedrig und das durch Gelpermeationschromatographie bestimmte Molekulargewicht mit  $M_n = 640000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  in Anbetracht der gelartigen

Exp.	Initiator	$[\text{PO}]_0$ / $[\text{Y}]_0$	$T$ [°C]	Lsgsm.	$t$ [h]	Umsatz [%]	$M_n$ [ $10^6 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>a)</sup>
1	<b>11</b>	100	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	24	14	-	-
2	<b>11</b>	200	60	Hexan	24	5	1.81	1.56
3	<b>11</b>	200	80	Toluol	96	23	0.86	1.74
4	<b>11</b>	200	60	Toluol	15	2	0.64	2.10
5	<b>11</b> + 1 Äquiv. ZnCl <sub>2</sub>	200	60	Toluol	15	3	0.35	3.20
6	<b>11</b> + 3 Äquiv. <b>4</b>	200	60	Toluol	15	27	1.23	1.89
7	<b>15</b>	50	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	12	28	-	-
8	<b>15</b>	200	60	Toluol	48	8	0.27	2.79
9	<b>10</b>	100	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	24	0	-	-
10	<b>14</b>	50	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	12	8	b)	
11	<b>13</b>	50	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	18	14	b)	
12	<b>8</b>	200	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	72	0	-	-
13	Y{N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> Li(THF)	100	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	48	0	-	-
14	LiN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	100	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	24	0	-	-
15	<b>12</b>	100	80	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	24	0	-	-
16	<b>17</b>	100	80	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	72	0	-	-
17	<b>16</b> <sup>c)</sup>	100	60	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	24	0	-	-

<sup>a)</sup> GPC Messungen gegen Polystyrol Standard; <sup>b)</sup> Exp. 1 bis 8 entsprechende Zunahme der Viskosität der Reaktionslösung; <sup>c)</sup> Niederschlag bei Zugabe von PO.

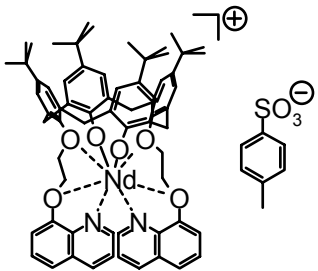
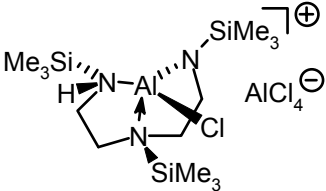
**Tabelle 4.** Polymerisationsversuche mit verschiedenen Yttrium-Verbindungen und LiN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bei 60 bzw. 80 °C.

Reaktionslösung erwartungsgemäß hoch (Tabelle 4, Exp. 4). Durch viertägige Polymerisation bei 80 °C in Toluol (Tabelle 4, Exp. 3) ließ sich der Umsatz auf 23 % steigern, das Molekulargewicht  $M_n$  beträgt dabei 860000 g·mol<sup>-1</sup> und ist mit einer Polydispersität  $M_w/M_n$  von 1.74 verhältnismäßig eng verteilt. Bei viertägiger Initiierung



sollte im Falle einer kontrollierten Reaktion jedes aktive Zentrum die Polymerisation gestartet haben. Es ergibt sich dafür im vorliegenden Fall ein theoretisches Molekulargewicht von  $2700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , falls jedes Metallzentrum nur eine wachsende Kette initiierte (theoretische Initiatoreffizienz = 1). Selbst unter dieser Annahme ist das experimentell bestimmte Molekulargewicht viel zu hoch, es würde nur jedes dreihundertste Metallzentrum an der Polymerisation teilnehmen. Dieses Problem ist, wie bereits erwähnt, auch in der ringöffnenden Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton beobachtet worden.<sup>[104k]</sup> Die Reaktionsführung in *n*-Hexan erhöhte das Molekulargewicht zusätzlich (Tabelle 4, Exp. 2). Das Molekulargewicht der erhaltenen Polyether läßt sich keinem für „single site“-Katalysatoren anzunehmenden Mechanismus zuordnen und zeigt Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lösungsmittel. Dennoch kann das Kettenwachstum aufgrund der Eigenschaften des Polymers nur koordinativ erfolgt sein:

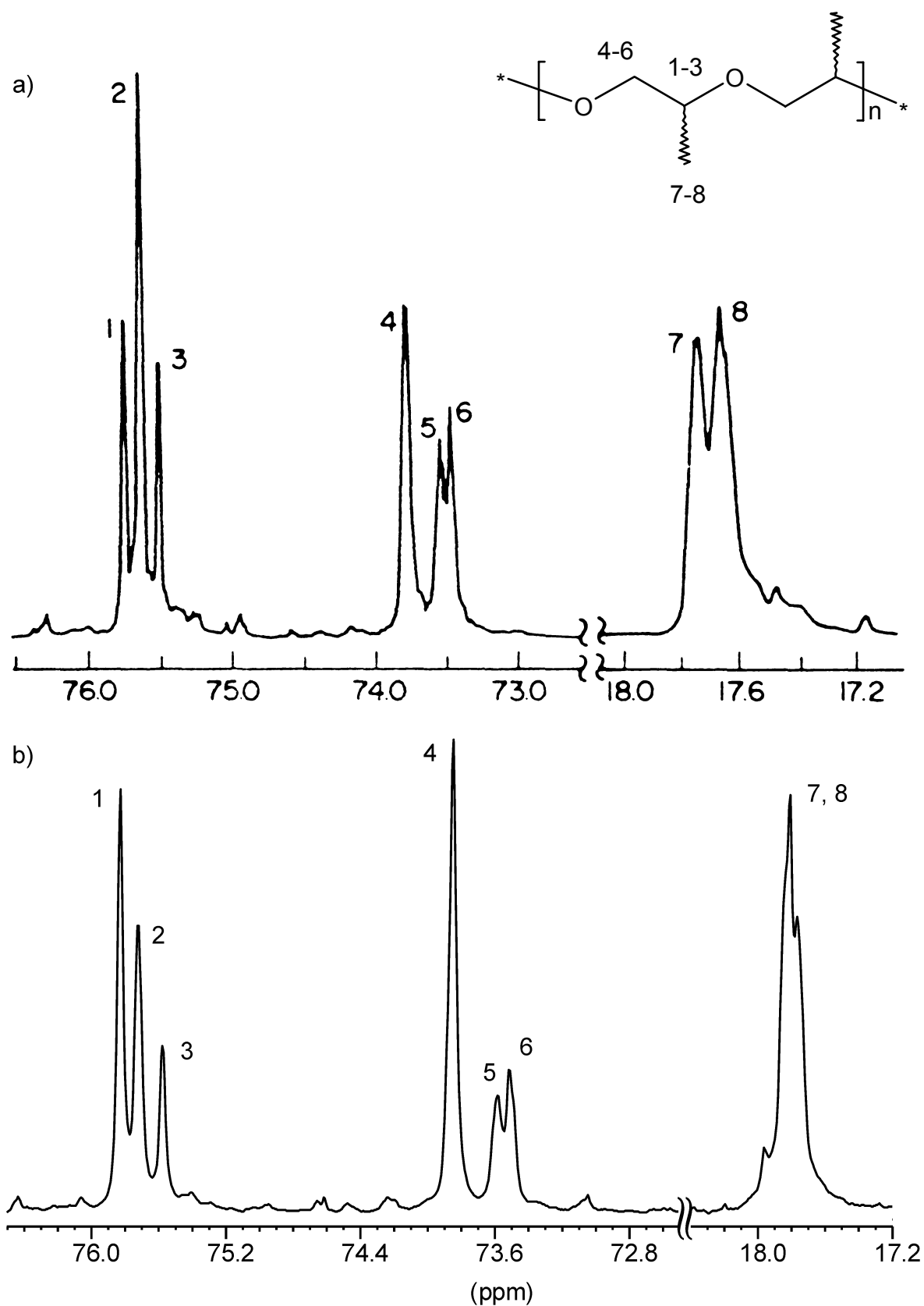
- Ausschließlich Basen-katalysierte Ringöffnungspolymerisation von PO ermöglicht keine Molekulargewichte über  $6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , da unter praktikablen Temperaturen (90 - 150 °C) das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation  $k_p$  zur Geschwindigkeitskonstanten der Übertragungsreaktion  $k_{tr}$  mit  $k_p / k_{tr} \leq 100$  recht klein ist.<sup>[5]</sup> Die Molekulargewichte einer eventuellen kationischen Polymerisation würden noch weit unter denen der anionischen liegen.
- Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind vier verschiedene stereochemische Triaden zu erkennen, weshalb die Polymerisation des chiralen Monomers regioselektiv über Kopf-Schwanz-Verknüpfung erfolgte.<sup>[6]</sup> Die Intensitätsverhältnisse der Diaden und Triaden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ergeben einen Anteil an isotaktischen Diaden von 56 % bei Substanzpolymerisation, bei Polymerisation in *n*-Hexan sogar einen Anteil von 62 % (Tabelle 5). Der Anteil der isotaktischen Triaden beträgt 38 bzw 44 %. Die Bevorzugung isotaktischer Stereosequenzen wird bei fast allen PO-Polymerisationen beobachtet, für die ein koordinativer Mechanismus vermutet wird (Tabelle 5). Wie bereits in der Einleitung (S. 2) erwähnt, erfolgt rein anionische Ringöffnungspolymerisation (z. B. Initiierung durch KOH) unter statistischer Verteilung der möglichen Stereosequenzen, woraus sich ein Anteil an isotaktischen Diaden von 50 % und Triaden von 25 % ergibt.

Initiator	Anteil isotakt. Diaden [%]	Anteil isotakt. Triaden [%]	Lit.
<b>11</b>	62	44	diese Arbeit
(tpp)AlCl <sup>a)</sup>	73	59	[28]
(dmca)AlCl <sup>b)</sup>	74	k. A.	[35]
	58-71	k. A.	[42a]
/ Al( <i>i</i> Bu) <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O			
	60	50	[36]

<sup>a)</sup> tpp = 5,10,15,20-Tetraphenylporphinato; <sup>b)</sup> dmca = 25,27-Dimethoxy-*p-tert*-butylcalix-[4]aren-26,28-diolato.

**Tabelle 5.** Der Anteil isotaktischer Diaden in regioregulärem PPO, erhalten mit verschiedenen Initiatoren.

Die im Gegensatz zu **11** völlige Inaktivität des analogen N,N-Bis(trimethylsilyl)amido-Komplexes **10** zeigt, daß geringe sterische Variationen in der Ligandensphäre des Initiators große Auswirkungen auf dessen Polymerisationsvermögen haben können. Diesbezüglich wurden die beiden N,N-(Phenyl)(alkylsilyl)amido-Komplexe **14** und **13** eingesetzt. Ihr sterischer Anspruch liegt jeweils etwas unter dem der entsprechenden N,N-Bis(alkylsilyl)amido-Verbindungen. Beide zeigen zwar Aktivität (Tabelle 4, Exp. 10 und 11), ihre Polymerisationsgeschwindigkeit unterscheidet sich aber nicht von der bereits für **11** beobachteten. Durch die ebenso zu **11** vergleichbare unmittelbare Viskositätszunahme der Reaktionslösungen wurde auf weitere Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens dieser beiden im Vergleich zu **10** und **11** schwerer zugänglichen Verbindungen verzichtet.



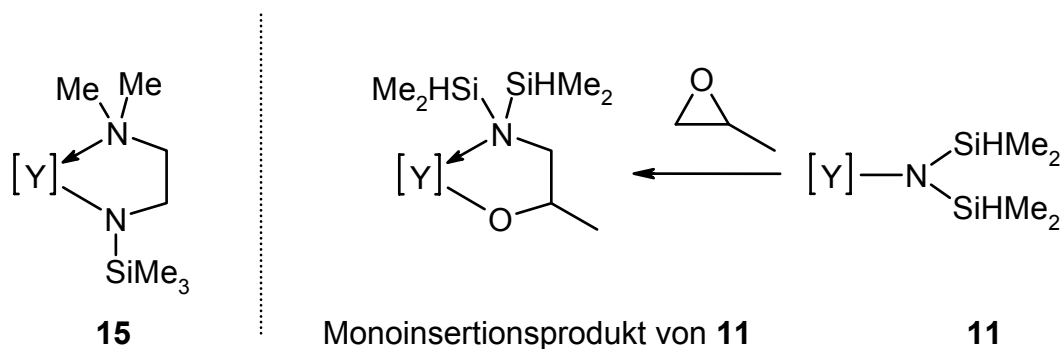
**Abbildung 13.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von PPO in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Das Polymer wurde durch anionische Polymerisation mit KOH (a)<sup>[6]</sup> bzw. durch Initiierung mit **11** (b) erhalten. Zur Zuordnung der Resonanzen siehe Tabelle 6.

Resonanz	Kohlenstoff	Stereosequenz	Chem. Verschiebung [ppm] <sup>a)</sup>
1	CH	ii	75.75
2		is+si	75.64
3		ss	75.50
4	CH <sub>2</sub>	i	73.78
5		s	73.54
6		s	73.47
7	CH <sub>3</sub>	si, is, ss	17.79
8		ii, si, is, ss	17.71

<sup>a)</sup> Die exakten Verschiebungen beziehen sich auf Spektrum (a) in Abbildung 13.

**Tabelle 6.** Die chemischen Verschiebungen [ppm] der Kohlenstoffsignale von Kopf-Schwanz-verknüpftem PPO in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (Abbildung 13).

Die im Fall von **11**, **13** und **14** bereits bei Umsätzen von unter 5 % erzielten sehr hohen Molekulargewichte von über  $5.0 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  zeugen von einer sehr aktiven Spezies, welche aber nur zu einem geringen Teil in der Polymerisationslösung vorliegt. Um den denkbaren ersten Insertionsschritt von Propylenoxid in die Metall-Amido-Bindung zu erleichtern, wurde das donorfunktionalisierte Yttriumamid **15** auf seine Initiatoreigenschaften getestet. Die in Abbildung 14 gezeigte Gegenüberstellung soll die Verwandtschaft zwischen **15** und dem Monoinsertionsprodukt verdeutlichen. Auch wenn im weiteren Polymerisationsverlauf keine Chelatisierung des Metallzentrums mehr zu erwarten ist, zumindest nicht durch die Amidofunktion, wird für den ersten Insertionsschritt die Reorganisation der Liganden gemindert und die ursprüngliche Struktur des Initiatorvorläufers erhalten, was eventuell zu einem höheren Anteil an aktiver Spezies führt. Tatsächlich ist die im Experiment bestimmte Polymerisationsgeschwindigkeit geringfügig höher und das Molekulargewicht erniedrigt (Tabelle 4, Exp. 7 und 8). Trotzdem liegt die Initiatoreffizienz (Anzahl der gestarteten Ketten pro Yttriumatom) mit  $3.4 \cdot 10^{-3}$  weit unter der erwarteten zwischen 1 und 3. Die Molekulargewichtsverteilung hat sich mit einer Polydispersität von 2.79 gegenüber **11** verbreitert.



**Abbildung 14.** Gegenüberstellung von **15** und dem möglichen Monoinserptionsprodukt von **11**.

Es sei hier erwähnt, daß Versuche, ein Monoinserptionsprodukt, wie in Abbildung 14 skizziert, zu charakterisieren, um gezielt einen effizienteren Initiatorvorläufer zu erhalten, mißlingen: Die stöchiometrische Umsetzung von **11** mit PO in  $C_6D_6$  im NMR-Maßstab lieferte keine interpretierbare Resonanzen. Ein eleganteres Experiment wäre die gezielte „Zersetzung“ des PO-Adduktes  $Y\{N(SiHMe_2)_2\}_3(PO)_2$ , dessen Darstellung analog zu der von **11** (Gl. 10) versucht wurde. Das erfahrungsgemäß kaum lösliche wasserfreie Yttriumtrichlorid löste sich aber bereits bei  $-30\text{ °C}$  in PO unter leichter Braunfärbung auf, was die erfolgreiche Bildung eines definierten  $YCl_3(PO)_x$ -Adduktes bezweifeln läßt und auf kationische Ringöffnung hindeutet. Die weitere Reaktion führte nicht zum gewünschten Amido-Komplex. Der Austausch des bereits koordinierten THF in **11** gegen PO im Überschuß in  $C_6D_6$  mißlang ebenso.

Die niedrige Initiatoreffizienz von **11** läßt die Vermutung aufkommen, daß die Ringöffnungspolymerisation nicht durch die Amido-Verbindung erfolgt, sondern vielmehr durch geringe Verunreinigungen, welche unter den Polymerisationsbedingungen hohe Aktivitäten entwickeln. Dafür kommen beispielsweise unumgesetztes  $YCl_3(THF)_{3.5}$  (**8**), das Lithiumamid  $LiN(SiHMe_2)_2$  und der aus **11** leicht zugängliche „at“-Komplex  $Y\{N(SiHMe_2)_2\}_4Li(THF)$  in Frage. Im Experiment (Tabelle 4, Exp. 12 bis 14) bewiesen aber diese drei Salze keine Initiatoreigenschaften, was zumindest die ausschließliche Polymerisation durch eines dieser drei widerlegt.

Durch die Inaktivität der drei vorstehend getesteten Salze, insbesondere  $Y\{N(SiHMe_2)_2\}_4Li(THF)$ , war auch für den eher unerwartet erhaltenen „at“-Komplex **12** keine Initiierung der Ringöffnungspolymerisation zu erwarten, und tatsächlich ließ sich mit **12** kein Polyether erhalten (Tabelle 4, Exp. 15). Es sollte jedoch bedacht werden, daß **12** in

Lösung einem Gleichgewicht zwischen „at“-Komplex und neutralem Amid unterliegt (siehe dazu Seite 24 und Abbildung 6). Demnach initiiert entweder auch das neutrale Amid keine Ringöffnungspolymerisation von PO oder der ersten PO-Insertion in die Metall-Amid-Bindung folgt Deaktivierung durch die Bildung eines „at“-Komplexes, welcher keinem Gleichgewicht mehr unterliegt. Letzteres erscheint dabei wahrscheinlicher.

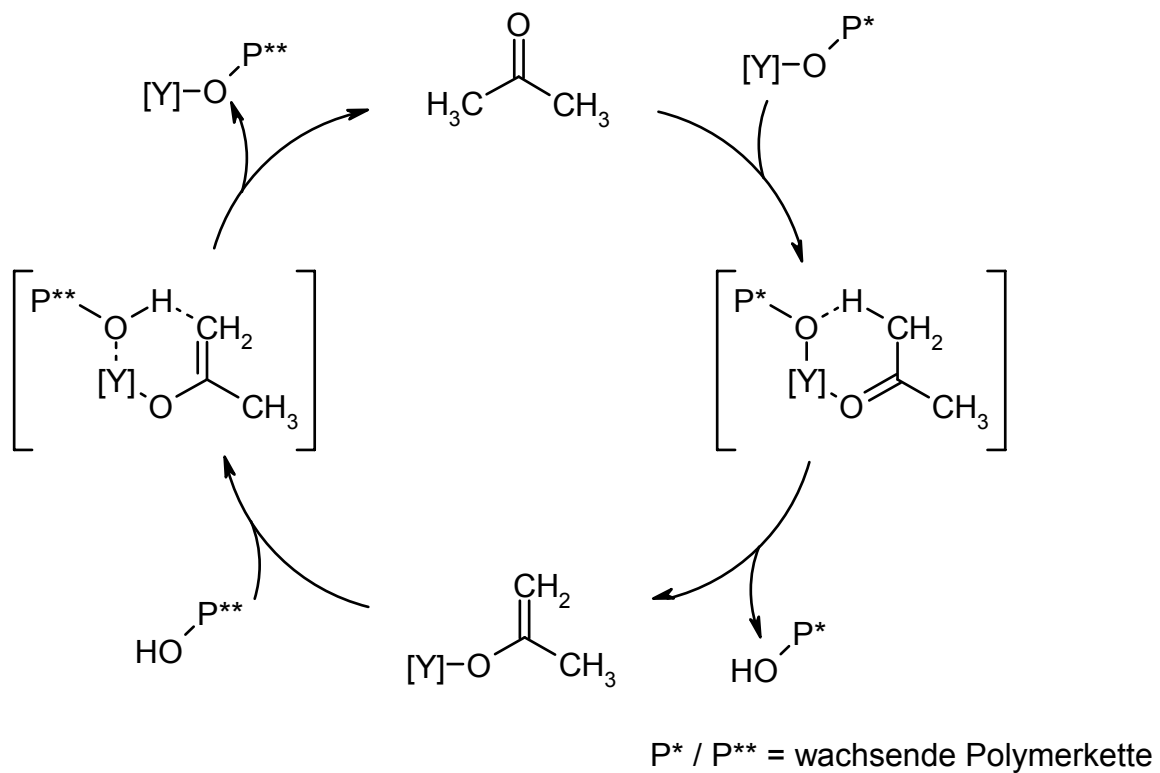
Als abschließendes Experiment zur Untersuchung des Einflusses sterischer Variation am Reaktionszentrum auf die Polymerisationseigenschaften wurde das zu **11** homologe Lanthanamid **17** getestet (Tabelle 4, Exp. 17). Auch **17** initiierte keine Ringöffnungspolymerisation von PO, was auf den ersten Blick erstaunt, da es mit einem deutlich größeren Metallzentrum (effektive Ionenradien bei KZ 6:  $Y^{3+}$  1.04 Å,  $La^{3+}$  1.17 Å)<sup>[109]</sup> und gleicher Ligandensphäre einen vergrößerten Reaktionsraum besitzt. Es handelt sich aber bei den hier eingesetzten homoleptischen Amido-Komplexen nicht notwendig um „single site“-Katalysatoren, sondern um Katalysator-Precursor, die sich von der eigentlich aktiven Spezies in ihrer Koordinationssphäre deutlich unterscheiden. So wird die höhere Reaktivität des Lanthanamids sicher die Insertion des Monomers in alle drei La-N-Bindungen zugunsten der Bildung stabilerer, verbrückender Lanthan-Alkoholate höherer Koordinationszahl fördern, was zur beobachteten Inaktivität in der Ringöffnungspolymerisation von PO führen kann.

Durch Substitution im Phenylkern des N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Liganden sollten Yttriumamide mit neuen elektronischen Eigenschaften erhalten werden, deren sterische Beladung sich dabei nicht von der in **11** oder **14** unterscheidet (siehe dazu Kapitel 1.1.4.4 und Abbildung 9, S. 32). Da sich leider kein Komplex des am Phenylring in *ortho*- oder *para*-Position Trifluormethyl-substituierten Amido-Liganden charakterisieren ließ, wurde PO mit **11** unter Zugabe von drei Moläquivalenten N,N-(4-Trifluormethylphenyl)-(dimethylsilyl)amin (**4**) polymerisiert. Wurde mit **11** allein nach 15 Stunden ( $[PO]_0/[Y]_0 = 200$ , Toluol, 60 °C) ein Umsatz von nur 2 % erreicht (Tabelle 4, Exp. 4), steigerte die Zugabe von **4** den Umsatz nach der gleichen Zeit auf 27 %, was die Reaktionslösung bereits gelartig erstarren ließ (Tabelle 4, Exp. 6). Das Molekulargewicht  $M_n$  wurde dabei mit  $1.23 \cdot 10^6$  g·mol<sup>-1</sup> ungefähr verdoppelt und die Molekulargewichtsverteilung mit einer Polydispersität  $M_w/M_n$  von 1.89 enger. Nach einer Polymerisationsdauer von 48 Stunden waren 59 % des Monomers umgesetzt und das Molekulargewicht  $M_n$  auf  $1.61 \cdot 10^6$  g·mol<sup>-1</sup> ( $M_w/M_n = 1.61$ ) gestiegen. Der Umsatz bei ausschließlicher Polymerisation durch **11** betrug nach dieser Zeit 11 %. Der *in situ* hergestellte Trifluormethyl-substituierte Amido-Komplex initiiert die Ringöffnungspolymerisation folglich wesentlich rascher als **11**, was

aller Wahrscheinlichkeit nach auf den induzierten, gegenüber **11** verstärkten Elektronenmangel am Metallzentrum zurückzuführen ist. Entsprechend allen Lewis-Säure aktivierten koordinativ-anionischen Polymerisationen wird dadurch der nukleophile Angriff der wachsenden Polymerkette am präkoordinierten PO erleichtert. Auch wenn die beschleunigende Wirkung von **4** bestätigt, daß die Ringöffnungspolymerisation des PO mit den vorliegend untersuchten Initiatoren, wie bereits anhand der Polymeranalytik (Seite 43) angenommen, nach einem koordinativen Mechanismus abläuft, bleibt die Problematik der viel zu niedrigen Initiatoreffizienz weiter bestehen. Das analoge Experiment unter Zugabe des in *ortho*-Position am Phenylring substituierten Amins **5** unterschied sich nicht vom vorstehend beschriebenen. Interessant wäre nun der direkte Vergleich zum Komplex des in *para*-Position Dimethylamido-substituierten Amido-Liganden **3**, dessen Metallzentrum eine erhöhte Elektronendichte besitzt. Bei Zugabe des Monomers (PO) zu einer Lösung von **16** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> fiel aber direkt ein Niederschlag aus, und es ließ sich keine Polymerisationsaktivität beobachten.

Experiment 5 in Tabelle 4 zeigt, daß der Zusatz einer weiteren Lewis-Säure wie ZnCl<sub>2</sub> zum Initiator **11** die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht erhöhte, sondern die Molekulargewichtsverteilung zu einer Polydispersität  $M_w/M_n$  von über 3 verbreiterte.

Zur eventuellen Erhöhung der Initiatoreffizienz wurde auf ein von INOUE beschriebenes Konzept der „immortal polymerization“ zurückgegriffen (siehe Einleitung, S. 6): Einfache Brønsted-saure Substrate wirken als Kettenüberträger, ohne daß sie die Polymerisation durch Protolyse des Initiators beenden.<sup>[26]</sup> Weitere Bedingung ist, daß die Kettenübertragung wesentlich schneller als das Kettenwachstum erfolgt. Im Falle der Aluminium-Porphyrine kommen dabei protische Substanzen wie Alkohole, Wasser, Carbonsäuren oder sogar HCl in Frage. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten homoleptischen Yttriumamide sehr Protolyse-empfindlich sind, schieden Kettenüberträger, deren pK<sub>s</sub> Werte unter denen der Alkohole liegen, aus. So wurden Isopropanol, Aceton (pK<sub>s</sub> 16.5 (Isopropanol),<sup>[110]</sup> 18.9 (Aceton),<sup>[111]</sup> in Wasser, 25 °C) und Isobutyraldehyd jeweils im Molverhältnis  $[11]_0 / [PO]_0 / [Kettenüberträger]_0 = 1 / 100 / 20$  in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (NMR-Experiment) bei 60 °C über 24 h auf ihre Überträgerereigenschaften getestet. Die Folge war jeweils vollständiger Aktivitätsverlust, was wahrscheinlich auf die angesprochene Protolyse-Empfindlichkeit der Yttriumverbindungen zurückzuführen ist.<sup>[112]</sup> Das Konzept der „immortal polymerization“ ist in Schema 11 am Beispiel von Aceton als Kettenüberträger noch einmal wiedergegeben.



**Schema 11.** Das Prinzip der Kettenübertragung durch Brönsted-Säuren in der Ringöffnungspolymerisation von PO am Beispiel von Aceton. Die vorliegend untersuchten Yttriumamide erwiesen sich als hierfür ungeeignet!



## 2. Synthese, Struktur und PO-Polymerisationseigenschaften von Aluminiumkomplexen

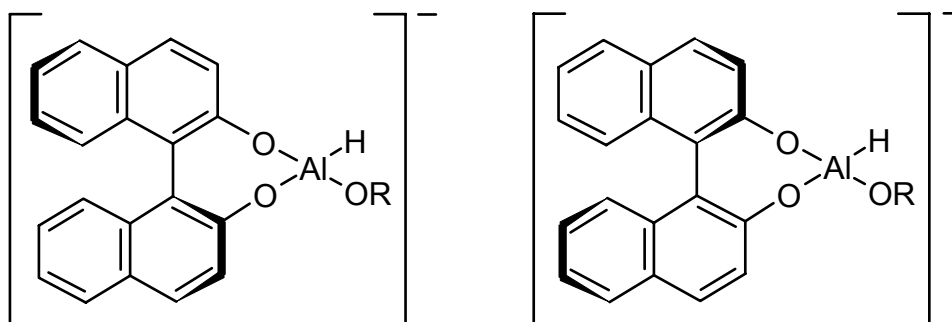
### 2.1 Synthese von Aluminiumkomplexen verbrückter Bisphenolatoliganden

#### 2.1.1 Allgemeines

Erste Untersuchungen von Aluminiumphenolaten wurden von MOLE im Jahre 1965 durchgeführt.<sup>[113]</sup> Durch die von ZIEGLER 1949 beschriebene „direkte Synthese“ von Aluminiumtrialkylen waren diese bereits gut zugänglich,<sup>[114]</sup> und MOLE erhielt seine Alkoxide und Phenoxide auf dem Weg der Methaneliminierung aus  $\text{AlMe}_3$ . Acht Jahre später stellten PRASAD und TANDON, ausgehend von Aluminiumtriisopropoxid, mehrere Aluminiumkomplexe mit Schiffischen Basen dar, darunter auch den ersten Aluminium-Acen-Komplex  $(\text{Acen})\text{Al}(\text{OiPr})$  ( $\text{AcenH}_2 = \text{N,N}'\text{-1,2-Ethylenbis}\{(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-1-ethylimin}\}$ ).<sup>[115p]</sup> Diese Verbindung ist als der erste beschriebene Aluminiumkomplex eines verbrückten Bisphenolatoliganden anzusehen, auch wenn sie nur durch IR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Mittlerweile erfolgte die kristallographische Untersuchung des analogen Methoxy-Komplexes  $[(\text{Acen})\text{Al}(\mu\text{-OMe})]_2$ , bei dem es sich um einen über die Methoxy-Gruppen verbrücktes Dimer handelt.<sup>[37d]</sup> Im Phenolato-Komplex  $(\text{Acen})\text{Al}(\text{OPh})$  wiederum erfährt das Metallzentrum wahrscheinlich nur eine fünffach-Koordination, wie es für den entsprechenden Salenkomplex<sup>[116]</sup>  $(\text{Salen})\text{Al}(\text{OPh})$  ( $\text{SalenH}_2 = \text{N,N}'\text{-1,2-Ethylenbis}\{(2\text{-hydroxyphenyl})\text{methylimin}\}$ ) kristallographisch bestätigt wurde.<sup>[115o]</sup> Folglich kann für den 1973 von PRASAD und TANDON dargestellten Acen-Komplex weder eine dimere Struktur noch eine fünffach-Koordination ausgeschlossen werden.

Eine weitere frühe Arbeit zu Aluminiumkomplexen verbrückter Bisphenolatoliganden ist die Umsetzung von  $\text{LiAlH}_4$  mit Methanol bzw. Ethanol und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol (Binaphthol) im Verhältnis 1:1:1 von NOYORI im Jahr 1981.<sup>[117]</sup> Gleichzeitig fand damit ein Aluminiumkomplex eines verbrückten Bisphenolatoliganden erstmals den Weg in die organische Synthese und ist für die asymmetrischen Hydrierung funktioneller organischer Gruppen nach wie vor von hoher Bedeutung.<sup>[122,123]</sup> Auf Isolierung und Charakterisierung des Binaphtholato-Komplexes wurde damals verzichtet und die Darstellung erfolgte nur *in situ*. Die bei dieser Reaktion zunächst entstehende Spezies ist  $\text{Li}[\text{AlH}(\text{OR})(\text{binap})]$  (binap = Binaphtholato) (Abbildung 15), die aber innerhalb kürzester Zeit einer Ligandenredistribution unterliegt.<sup>[122a]</sup> Dabei wurden  $\text{LiAlH}_2(\text{binap})(\text{THF})_2$ ,

$\text{Li}_3\text{Al}(\text{binap})_3(\text{THF})_6$ ,  $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{binap})_4(\text{THF})_4$ ,  $\text{LiAl}(\text{OR})_2(\text{binap})(\text{THF})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{AlH}(\text{binap})_2(\text{THF})_4$ ,  $\text{LiAl}(\text{OR})_2(\text{binap})(\text{THF})_4$  und das Alan-Derivat  $\text{AlH}(\text{binap})(\text{THF})$  isoliert und charakterisiert. Die aktive Spezies von Noyoris Reagenz ist zur Zeit immer noch unklar.



**Abbildung 15.** „Noyoris Reagenz“  $(S)$ - $[\text{AlH}(\text{OR})(\text{binap})]^-$  und  $(R)$ - $[\text{AlH}(\text{OR})(\text{binap})]^-$ .

Im Jahr 1983 wurde erstmals über die Darstellung und Isolierung von Biphenyl-2,2'-diolatoaluminium-Verbindungen berichtet. Dabei wurde von  $\text{AlCl}_3$  ausgegangen und die verbleibende Al-Cl-Bindung weiteren Reaktionen unterworfen.<sup>[118]</sup> Aber auch in dieser Arbeit wurde die Koordinationssphäre des Metallzentrums nicht bestimmt. Erst 1986 berichteten DZUGAN und GOEDKEN ausführlich über durch Ethaneliminierung aus Triethylaluminium erhaltene Organoaluminiumkomplexe dreier verbrückter Bisphenole vom Salen-Typ. Für die Verbindungen führten sie vollständige Charakterisierungen mittels NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und Folgereaktionen durch.<sup>[115n]</sup> Seit Mitte der Neunziger Jahre erleben Aluminium-Chelatkomplexe, besonders vertreten durch verbrückte Bisphenolatoliganden, eine rasante Entwicklung, was nicht zuletzt auf das Potential ihrer Lewis-sauren Eigenschaften in zahlreichen Reaktionen wie z. B. Diels-Alder-Reaktionen und Ringöffnungspolymerisationen zurückzuführen ist (siehe dazu Kapitel 2.4, S. 127). Tabelle 7 gibt eine Übersicht über verbrückte Bisphenole, deren Aluminiumkomplexe bis heute in der Literatur beschrieben und größtenteils vollständig charakterisiert wurden.

Die Darstellung von Aluminiumkomplexen verbrückter Bisphenolatoliganden erfolgt am bequemsten durch Alkaneliminierung aus Trialkylaluminium ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$  oder  $\text{Al}i\text{Bu}_3$ ) durch das freie Bisphenol (Schema 12). An der verbleibenden Al-Alkyl-Bindung lassen sich bei Bedarf mit Brönsted-sauren Substraten weitere Reaktionen durchführen. Die eingangs bereits erwähnte gute Verfügbarkeit von Aluminiumtrialkylen seit ZIEGLER

Ligandenvorläufer	Literatur
	<p>R = H, <i>t</i>Bu, OMe; R' = H, Me, <i>n</i>Bu; R'' = H, Me [118,119,120b,121]</p>
	<p>R = H [117,121,122, 123]  R = CH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><i>t</i>Bu-4, SiPh<sub>3</sub>, und weitere<sup>a)</sup></p>
	<p>R = <i>t</i>Bu, CMe<sub>2</sub>Ph; R' = Me, [120,124,125,126b,127a, <i>t</i>Bu, CMe<sub>2</sub>Ph 128], b)</p>
	<p>[120,126,127]</p>
	<p>[124]</p>
	<p>[125b]</p>
	<p>R = Me, <i>t</i>Bu [128], b)</p>

**Tabelle 7.** In der Literatur beschriebene verbrückte Bisphenole, die als Chelatliganden in Aluminiumkomplexen eingesetzt wurden (Fortsetzung nächste Seite).

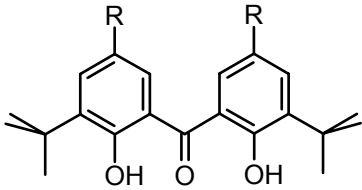
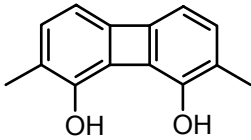
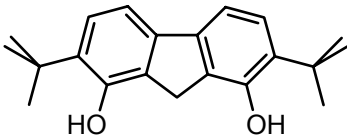
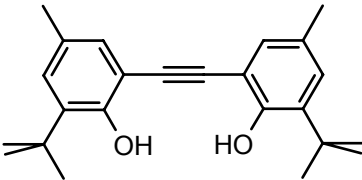
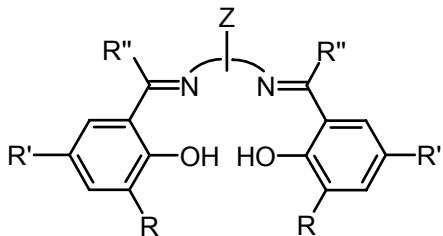
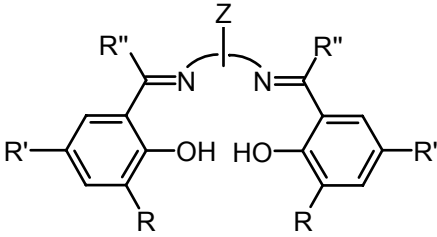
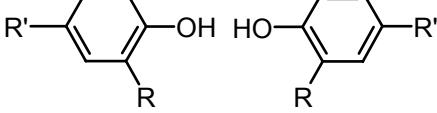
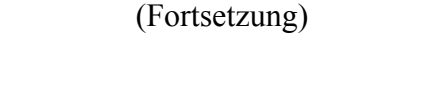


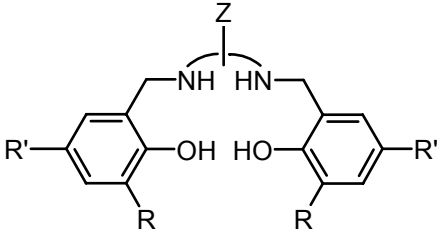
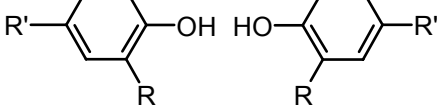



Ligandenvorläufer	Literatur
	$R = t\text{Bu}, \text{Br}$ [129]
	[121,130]
	[131]
	[132]
	$Z = 1,2\text{-Ethylen}$ [37,107,115,133,134] $R = \text{H}, t\text{Bu}; R' = \text{H}, \text{Me}, t\text{Bu}, \text{Cl}; R'' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ <hr/> $Z = 1,3\text{-Propylen}$ $R = \text{H}, t\text{Bu}; R' = \text{H}, t\text{Bu}; R'' = \text{H}$ <hr/> $Z = 1,4\text{-Butylen}$ $R = R' = t\text{Bu}; R'' = \text{H}$ <hr/> $Z = 1,5\text{-Pentylen}$ $R = R' = t\text{Bu}; R'' = \text{H}$ <hr/> $Z = 1,6\text{-Hexylen}$ $R = R' = t\text{Bu}; R'' = \text{H}$ <hr/> $Z = 1,2\text{-Phenylen}$ $R = \text{H}, t\text{Bu}; R' = \text{H}, t\text{Bu}; R'' = \text{H}$

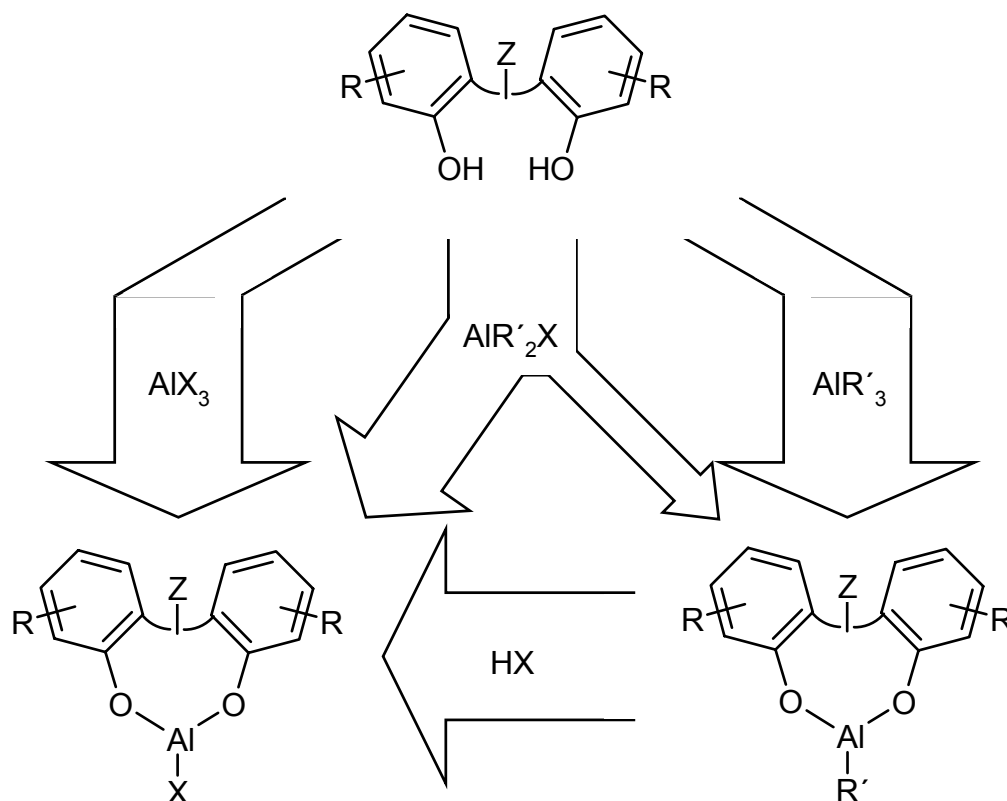
Tabelle 7 (Fortsetzung).

Ligandenvorläufer	Literatur
	Z = 1,2-(3,4-Dimethylphenylen) R = H, <i>t</i> Bu; R' = H, <i>t</i> Bu; R'' = H [37,107,115,133,134]
(Fortsetzung)	
	Z = 1,2-Cyclohexylen R = H, <i>t</i> Bu; R' = H, Me, <i>t</i> Bu; R'' = H
	Z = 2,2'-(1,1'-Binaphthylen) R = H, <i>t</i> Bu; R' = H, <i>t</i> Bu; R'' = H [135]
	Z = 2,2'-Diethylenamin R = R' = R'' = H [38]
	Z = 3,3'-Dipropylenamin R = R' = R'' = H
	Z = 1,2-Ethylen R = H, <i>t</i> Bu; R' = H, <i>t</i> Bu [136]
	Z = 1,3-Propylen R = R' = H
	Z = 1,4-Butylen R = R' = <i>t</i> Bu
	Z = 1,2-Phenylen R = R' = H
	Z = 1,2-(3,4-Dimethylphenylen) R = R' = H

a) Zahlreiche chirale Aluminiumbinaphtholato-Komplexe wurden für die asymmetrische Katalyse dargestellt. Die Komplexe wurden aber meist nicht isoliert und nicht weiter charakterisiert.<sup>[123]</sup> b) diese Arbeit.

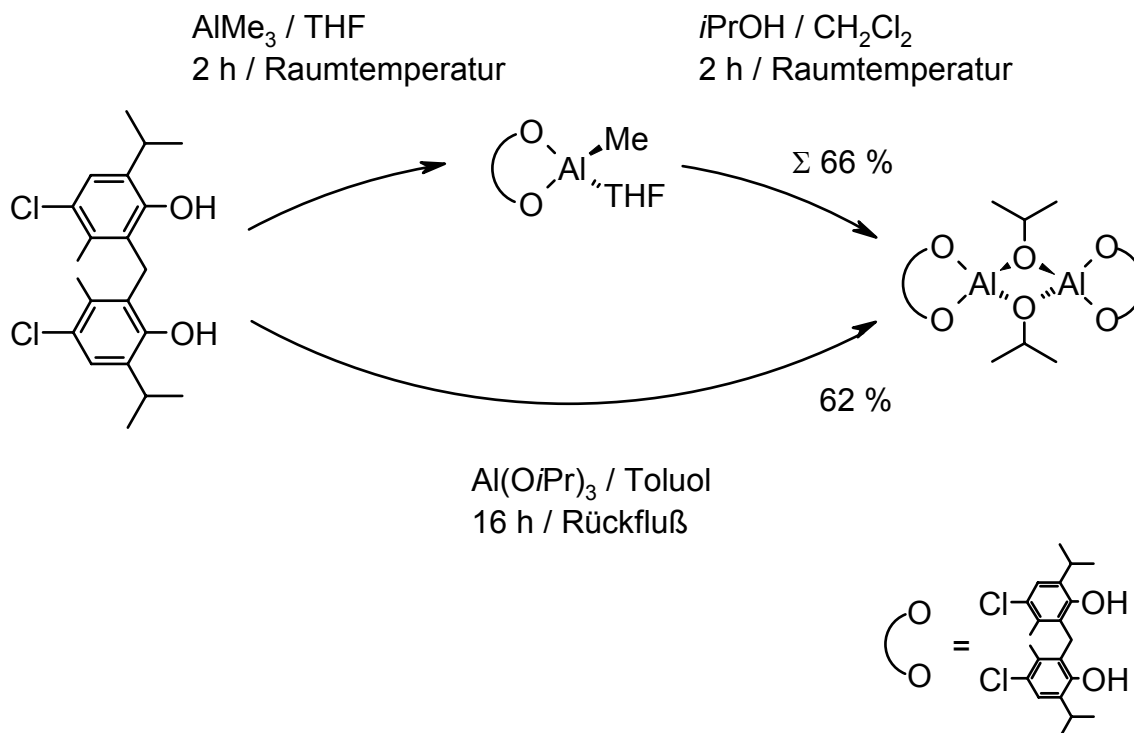
### Tabelle 7 (Fortsetzung).

favorisiert diese Vorgehensweise auch bei der Darstellung von Alkoholato-bis(phenolato)aluminium-Komplexen, welche sich alternativ direkt aus der Umsetzung des verbrückten Bisphenols mit dem entsprechenden Aluminiumtrialkoxid erhalten



**Schema 12.** Die Darstellung verbrückter Aluminiumbisphenolate ( $R' = \text{Me, Et, } i\text{Bu}$ ;  $\text{HX} = \text{Brönsted-Säure}$ , z. B.  $\text{X} = \text{Hal, OR}', \text{OPh, OH, OAc, OTf}$ ). Zur Brücke  $Z$  und zu den Arylsubstituenten  $R$  (hauptsächlich in 4- und 6-Position) vgl. Tabelle 7.

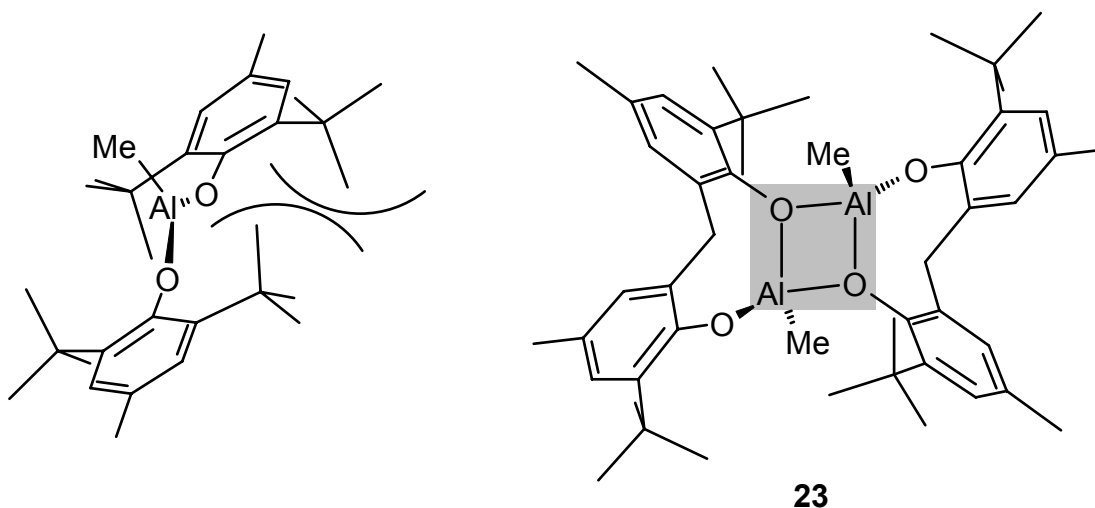
lassen.<sup>[115p,124,125b,135a]</sup> Während die Alkaneliminierung aus Trialkylaluminium-Verbindungen mit Brönsted-sauren Substraten in der Regel bereits bei Raumtemperatur in niedrig siedenden polaren und unpolaren Lösungsmitteln stattfindet, erfordert die Verdrängung des Alkohols durch den chelatisierenden Liganden mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß in Toluol. Obwohl die Route über vollständige Alkaneliminierung eine zweistufige Synthese ist, liegen ihre Ausbeuten in der Regel noch über der direkten Synthese aus Aluminiumtrialkoxid (Schema 13). Die Darstellung des Alkoholatobis(phenolato)aluminium-Komplexes aus dem korrespondierenden Alkylbis(phenolato)-Komplex durch Sauerstoffinsertion in die Al-Alkyl-Bindung ist eher von exotischer Natur und findet kaum praktische Anwendung.<sup>[136b]</sup> Die Darstellung von Bis(phenolato)halogenoaluminium-Komplexen erfolgte erstmals aus  $\text{AlCl}_3$  in siedendem Benzol, wobei der entstehende Chlorwasserstoff im Argonstrom abgeleitet wurde.<sup>[118]</sup> Die kommerzielle Verfügbarkeit von  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  macht diese vergleichsweise aufwendige



**Schema 13.** Die Darstellung eines (dimeren) Alkoholatobis(phenolato)aluminium-Komplexes über zweistufige Methaneliminierung (oben) und direkt aus  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  (unten).<sup>[124]</sup>

Synthese unattraktiv und erlaubt die direkt Darstellung durch Alkaneliminierung.<sup>[37a-b,f-h,38,107,115,126b,127b,134b,135b]</sup>  $\text{Et}_2\text{AlBr}$  und  $\text{Et}_2\text{AlI}$  lassen sich *in situ* aus  $\text{AlX}_3$  und  $\text{AlMe}_3$  im Verhältnis von 1 zu 2 erhalten.<sup>[126b]</sup> Mechanistisch ist bei der Darstellung der Bis(phenolato)halogenokomplexe nicht davon auszugehen, daß die Al-X-Bindung gegenüber dem Bisphenol inert ist und ausschließlich direkte Alkaneliminierung stattfindet. Die Umsetzung von racemischem 5,5'-6,6'-Tetramethyl-3,3'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphen-2,2'-diol (tmdb-binolH<sub>2</sub>) mit  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  in THF bei Raumtemperatur führt nicht zu reinem Binolato(chloro)(tetrahydrofuran)aluminium, sondern zu farblosen Kristallen mit nur 20 % Chlorokomplex und 80 % (tmdb-binol)AlEt(THF).<sup>[120b]</sup> Unter diesen Bedingungen ist die Al-Et-Bindung träge und Al-Cl-Bindung kinetisch labiler gegen reversible Eliminierung von HCl. Reaktionsführung bei 80 °C liefert den reinen Chlorokomplex. Die analoge Umsetzung mit  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  in THF bei 65 °C führt dagegen unter Eliminierung von Ethan und Ethanol zu reinem (tmdb-binol)AlEt(THF). In diesem Fall erweist sich die Al-Et-Bindung als inert gegenüber der Alkohololyse durch EtOH.

Unverbrückte Phenole reagieren mit Alkylaluminium-Derivaten zu Aluminiumphenolaten, die im Feststoff und in Lösung stark über verbrückende Phenolatosauerstoffatome zu Dimeren oder Trimeren assoziiert sind.<sup>[113b]</sup> Die Dimerisierung läßt sich ohne zusätzliche Donorfunktionalisierung des Phenolatoliganden oder Adduktbildung mit einer zusätzlichen Lewisbase nur durch einen starken sterischen Anspruch am Phenylring in 2,6-Position verhindern. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür ist Methylbis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolato)aluminium ((BHT)<sub>2</sub>AlMe, BHTH<sub>2</sub> = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol), dessen substituierter Phenolatoligand aufgrund seines sterischen Anspruchs keine Dimerisierung erlaubt.<sup>[137]</sup> Unter dieser Voraussetzung gelang bis heute nicht die Isolierung der entsprechenden Dialkylverbindung (BHT)AlMe<sub>2</sub>, welche einer Disproportionierung zu Monoalkylkomplex und AlMe<sub>3</sub> unterliegt.<sup>[138]</sup> Da sich bei verbrückten Bisphenolaten kein vergleichbarer sterischer Anspruch erreichen läßt (die 2-Position des substituierten Phenols dient der Verbrückung), ist der durch Dimerisierung entstehende planare Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring die zentrale Struktureinheit dieser Verbindungsclassse.<sup>[139]</sup> Abbildung 16 zeigt dies am Beispiel des Methyl{2,2'-methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminiums ([ (mbmp)AlMe ]<sub>2</sub>, mbmp = 2,2'-Methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato) (**23**).



**Abbildung 16.** Der sterische Anspruch des BHT-Liganden im monomeren (BHT)<sub>2</sub>AlMe und die durch Dimerisierung in **23** gebildete Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Struktureinheit (grau hinterlegt).



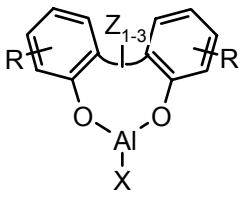
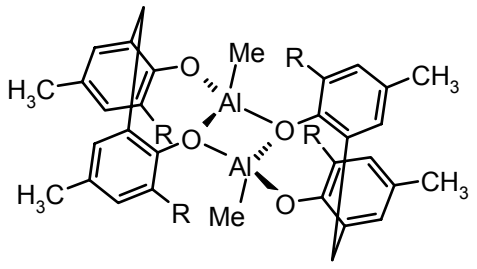
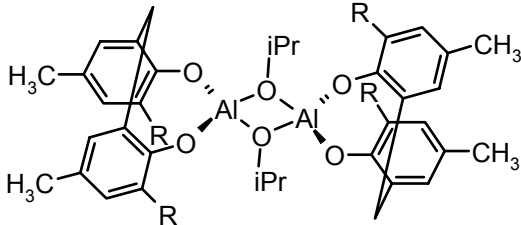
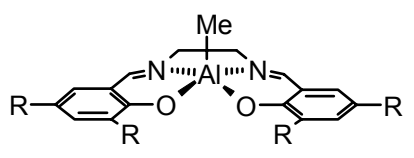
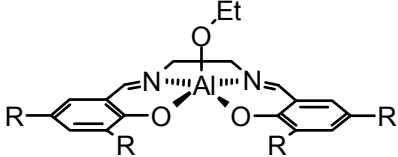
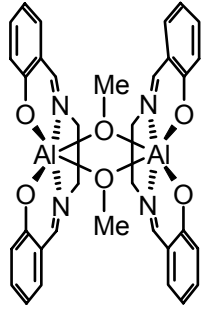
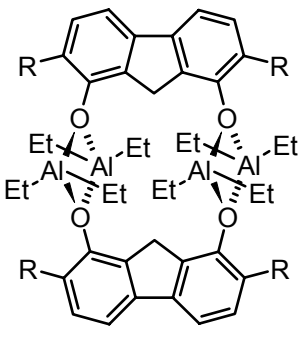
Monomere Komplexe verbrückter Bisphenolatoliganden, deren Dimerisierung nicht durch Adduktbildung unterbunden werden muß, lassen sich durch vierzählige Liganden vom Salen- und Salan-Typ erhalten.<sup>[37,38,107,115,133-136]</sup> Zur Verdeutlichung soll hier kurz auf eine Unterscheidung der verbrückten Bisphenolate anhand des Brückengliedes Z eingegangen werden (Tabelle 8):

Typ Z<sub>1</sub>: Komplexe direkt verbrückter (Binaphtholato, Biphenolato) und methylen- oder ethylenverbrückter Bisphenolatoliganden.

Die Komplexe dimerisieren unter Ausbildung der Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Struktureinheit, wobei die Verbrückung durch Koordination eines Phenolatosauerstoffatoms an ein zweites Lewis-saures Metallzentrum erfolgt. Alkoholatobis(phenolato)aluminium-Komplexe verbrücken über das basischere Alkoholat, was zudem sterisch günstiger ist. Sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substituenten am Bisphenolatoliganden erleichtern das Aufbrechen des Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rings und verlagern das Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer zu Gunsten des monomeren Komplexes. So ist Ethyl(5,5'-6,6'-tetramethyl-3,3'-di-*tert*-butyl-1,1'-biphen-2,2'-diolato)(tetrahydrofuran)aluminium im Feststoff monomer,<sup>[120b]</sup> während das THF-Addukt des analogen aber unsubstituierten Binaphtholats Methyl(1,1'-binaphth-2,2'-diolato)(tetrahydrofuran)aluminium dimer mit fünffach koordiniertem Aluminiumzentrum vorliegt.<sup>[122b]</sup>

Typ Z<sub>2</sub>: Komplexe verbrückter Bisphenolatoliganden, deren Brückenglied zusätzliche Donorfunktionen trägt.

Durch die zusätzliche Donorfunktion besitzen die Bisphenolate eine Zähigkeit größer zwei und stabilisieren monomere Komplexe. Im Falle des Aluminiums wurden entsprechende Komplexe von Liganden des Salen-<sup>[37,38,107,115,133-135]</sup> und Salan-Typs<sup>[136]</sup> umfassend dokumentiert. (Der gebräuchliche Name für die hydrierten Versionen der Salen-Liganden ist Salan, die hydrierte Version des SalenH<sub>2</sub>-Liganden im Speziellen heißt SaleanH<sub>4</sub>, SaleanH<sub>4</sub> = N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2-diaminoethan.) Die Aluminiumzentren dieser Komplexe sind in der Regel fünffach koordiniert und haben die typische Geometrie eines „umgeklappten Regenschirms“. Ausnahmen sind die bereits erwähnten Methoxykomplexe [(Salen)Al(μ-OMe)]<sub>2</sub>, [(Acen)Al(μ-OMe)]<sub>2</sub><sup>[107]</sup> und [Salean/BuH<sub>2</sub>Al(μ-OMe)]<sub>2</sub><sup>[136b]</sup> (Salean/BuH<sub>4</sub> = N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,2-diaminoethan). Das Metallzentrum ist dabei im Feststoff verzerrt oktaedrisch koordiniert und die Dimerisierung erfolgt unter Ausbildung des viergliedrigen Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rings.

 <p> <math>Z_1</math>: <math>(CH_2)_n</math>-verbrückt (<math>n = 0, 1, 2</math>)  <math>Z_2</math>: donorfunktional verbrückt  <math>Z_3</math>: separierend verbrückt         </p>		
	X = Alkyl, Halogenid <sup>a)</sup>	X = Alkoxid
Typ $Z_1$	 <p>Lit.: b)</p>	 <p>Lit.: [125b]</p>
Typ $Z_2$	 <p>Lit.: [115i]</p>	  <p>Lit.: [107,115d]</p>
Typ $Z_3$	 <p>Lit.: [131]</p>	

<sup>a)</sup> Die Bis(phenolato)halogenokomplexe gleichen strukturell den Alkylbis(phenolato)komplexen. <sup>b)</sup> diese Arbeit.

**Tabelle 8.** Strukturelle Beispiele (jeweils Alkyl und Alkoxid) zu drei verschiedenen Typen verbrückter Aluminiumbisphenolate. R = *t*Bu.

Auch hier läßt sich die Dimerisierung durch das Einbringen sterisch anspruchsvoller *ortho*-Substituenten unterdrücken: (Salen*t*Bu)Al(OEt) (Salen*t*BuH<sub>2</sub> = N,N'-1,2-Ethylenbis{(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxyphenyl)methylimin}) kristallisiert mono-mer mit fünffach koordiniertem Aluminiumzentrum.<sup>[115d,140]</sup> [(Salean*t*BuH<sub>2</sub>)Al(μ-OMe)]<sub>2</sub> dimerisiert durch seine bewegliche N,N'-Dimethylen-1,2-diaminoethan-Brücke trotz *tert*-Butyl-Substitution in *ortho*-Position. Verbrückung durch Koordination eines Phenolatosauerstoffatoms an ein zweites Lewis-saures Metallzentrum, wie sie bei Liganden vom Typ Z<sub>1</sub> auftritt, läßt sich bei den vierzähligen Salen-Liganden nur bei Solvens-freien Kationen beobachten.<sup>[37c]</sup>

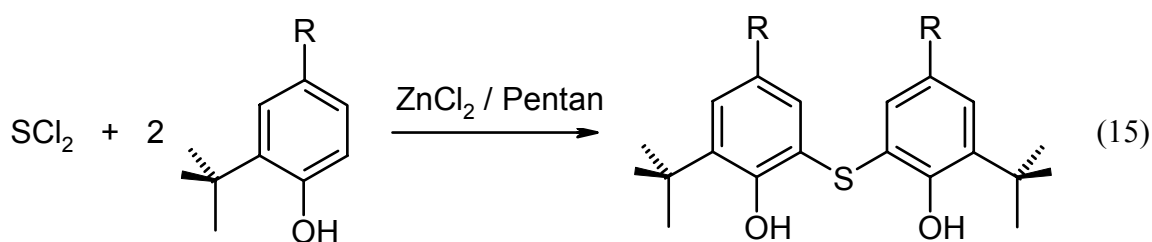
Typ Z<sub>3</sub>: Komplexe verbrückter Bisphenolatoliganden, deren Brückenglied die Koordination der beiden Phenolatoliganden an dem selben Metallzentrum verhindern soll.<sup>[121,130-132]</sup>

Dies läßt sich durch starre Brücken (z. B. 1,2-Ethindiy-Verbrückung) oder „geklammerte“ Verbrückung (z. B. in substituierten Fluoren-1,8-diolen) erreichen und ermöglicht die Darstellung mehrzähliger Lewis-Säuren. Die gleichzeitige Koordination eines basischen Substrates (oder von zwei basischen Reaktionspartnern) an zwei oder mehr Lewis-saure Zentren unterscheidet sich von der einfachen Koordination und beeinflusst die Reaktivität.<sup>[141]</sup> Als Konsequenz aus der gewünschten Zweikernigkeit dieser Aluminiumkomplexe erfolgen die Reaktionen der verbrückten Bisphenole mit zwei Äquivalenten Trialkylaluminium. Die Lewis-sauren Dialkylaluminiumzentren verbrücken durch Koordination eines zweiten Phenolatosauerstoffatoms entweder intra-<sup>[121,130,132]</sup> oder intermolekular<sup>[131]</sup> unter Ausbildung des viergliedrigen Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rings. Bei intramolekularer Verbrückung kommt es dabei im Fall des 2,2'-(1,2-Ethindiy)bis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)tetraisobutyldialuminiums aufgrund des großen Abstandes der Phenolatosauerstoffatome zur Verzerrung des sonst planaren Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rings.<sup>[132]</sup>

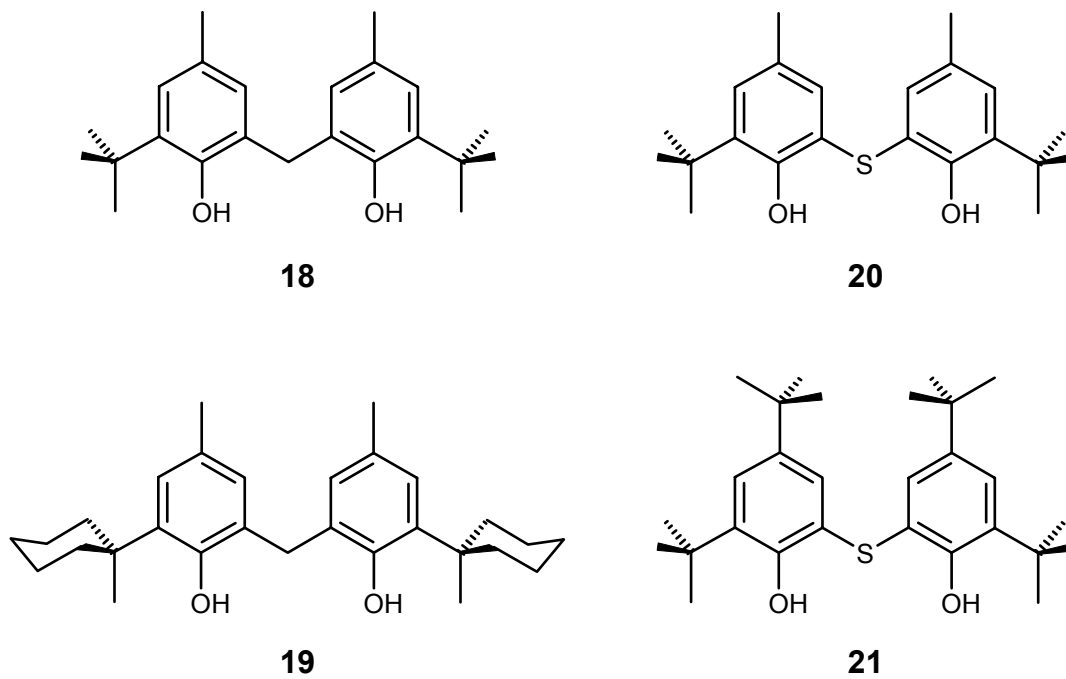
### 2.1.2 Verbrückte Bisphenolatoliganden

Die Synthese *ortho*-methylenverbrückter Bisphenole erfolgt durch Diarylierung (Hydroxyalkylierung gefolgt von Friedel-Crafts-Alkylierung) im basischen,<sup>[142]</sup> sauren<sup>[125a]</sup> oder neutralen<sup>[143]</sup> Medium. Bisphenole und dabei insbesondere sterisch anspruchsvolle Derivate finden seit langem Verwendung als Antioxidantien und Stabilisatoren in Polymeren.<sup>[144]</sup> Dadurch sind neben weiteren methylenverbrückten Bisphenolen die beiden in Abbildung 17 dargestellten 4,6-substituierten Verbindungen 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (**18**) (mbmpH<sub>2</sub>) und 2,2'-Methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol} (**19**) (mmcpH<sub>2</sub>) kommerziell verfügbar und wurden in dieser Arbeit als Ligandenvorläufer eingesetzt.

Das zu **18** analoge schwefelverbrückte Bisphenol 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (**20**) (tbmpH<sub>2</sub>) besitzt ein flexibles Brückenglied mit zusätzlichen Donoreigenschaften, wodurch es zu dreizähliger Koordination befähigt wird. Es wurde entsprechend Gl. 15 aus 2-*tert*-Butyl-4-methylphenol und Schwefeldichlorid in Anwesenheit katalytischer Mengen an Zinkchlorid mit moderater Ausbeute erhalten.<sup>[145,195]</sup> Auf dem gleichen Weg wurde aus 2,4-Di-*tert*-butylphenol das im Vergleich zu **20** in unpolaren Lösungsmitteln besser lösliche 2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (**21**) (tbbpH<sub>2</sub>) erhalten.



	R	%
<b>20</b>	Me	56
<b>21</b>	<i>t</i> Bu	58



**Abbildung 17.** Die als Ligandenvorläufer eingesetzten verbrückten Bisphenole **18** bis **21**.

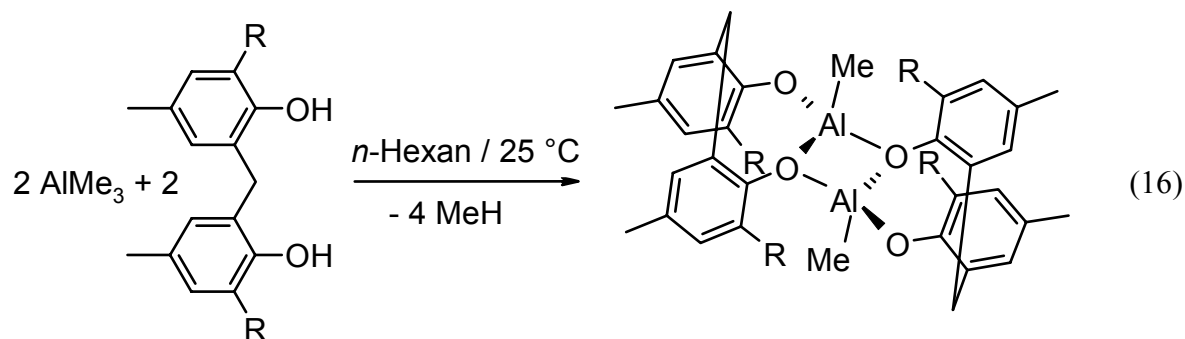
### 2.1.3 Aluminiumkomplexe methylenverbrückter Bisphenolatoliganden

#### 2.1.3.1 Aluminiumkomplexe des mbmp- und mmcp-Liganden

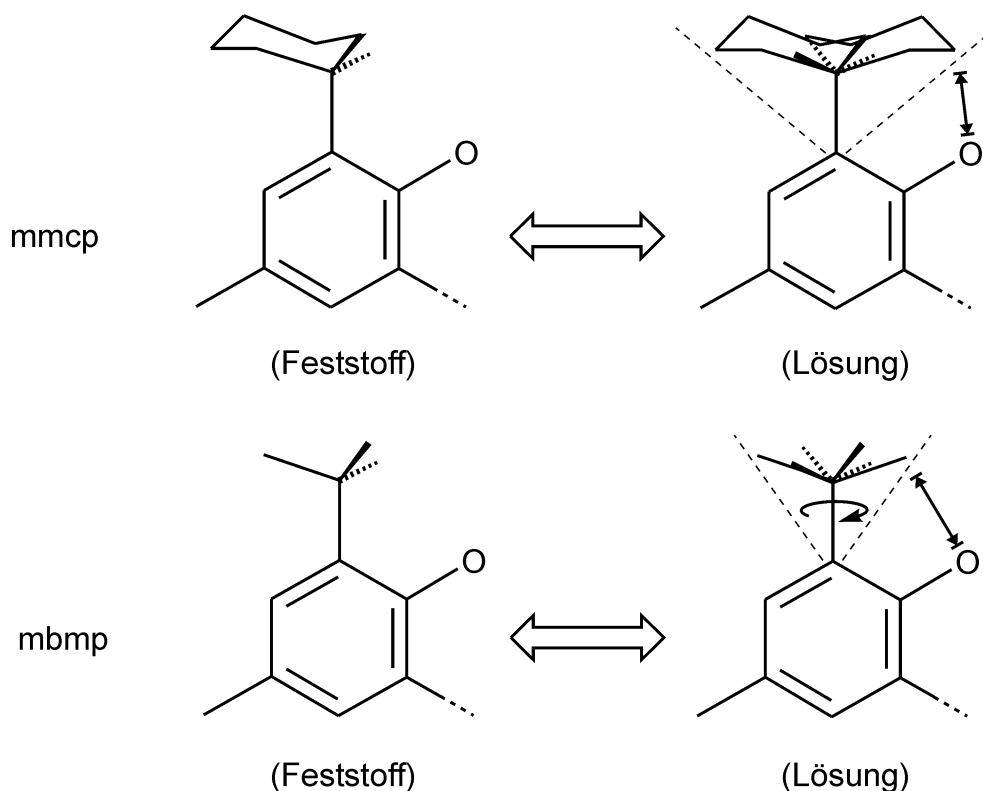
##### Alkylkomplexe

Die unterschiedliche *ortho*-Substitution der verbrückten Bisphenolatoliganden 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato) (mbmp) und 2,2'-Methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenolato} (mmcp) läßt im Festkörper kaum signifikante Unterschiede erwarten. Die freie Drehbarkeit des *tert*-Butyl- bzw. 1-Methylcyclohexyl-Substituenten ermöglicht eine beliebige Ausrichtung mit möglichst geringer sterischer Hinderung am koordinierenden Phenolatosauerstoffatom. In Lösung ist jedoch im Fall des 1-Methylcyclohexyl-substituierten Phenols mit einer Verlagerung des Gleichgewichtes zwischen monomerer und dimerer Struktur in Richtung des Monomers zu rechnen. Bei freier Rotation kommt der erhöhte sterische Anspruch des 1-Methylcyclohexyl-Substituenten gegenüber *tert*-Butyl zum Tragen und erschwert die Bildung des Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rings (Abbildung 18). Zusätzlich verspricht der mmcp-Ligand eine verbesserte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

Die Umsetzung der sterisch anspruchsvollen chelatisierenden Bisphenole **18** und **19** mit äquimolaren Mengen Trimethylaluminium in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln führte entsprechend Gl. 16 unter heftiger Methanentwicklung zu der bereits literaturbeschriebenen Verbindung [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub> (**23**)<sup>[125b]</sup> und zu [(mmcp)AlMe]<sub>2</sub> (**24**). Beide Monomethylkomplexe ließen sich in hohen Ausbeuten als farblose Pulver isolieren. Die am Metallzentrum verbleibende Methylgruppe erscheint in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-

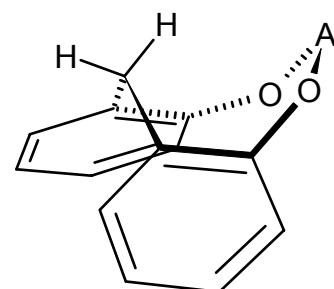


	R	%
<b>23</b>	<i>t</i> Bu	93
<b>24</b>	1-MeC <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	86



**Abbildung 18.** Schematische Darstellung der sterischen Abschirmung des Phenolatosauerstoffatoms in den Liganden mmcp und mbmp im Feststoff und in Lösung.

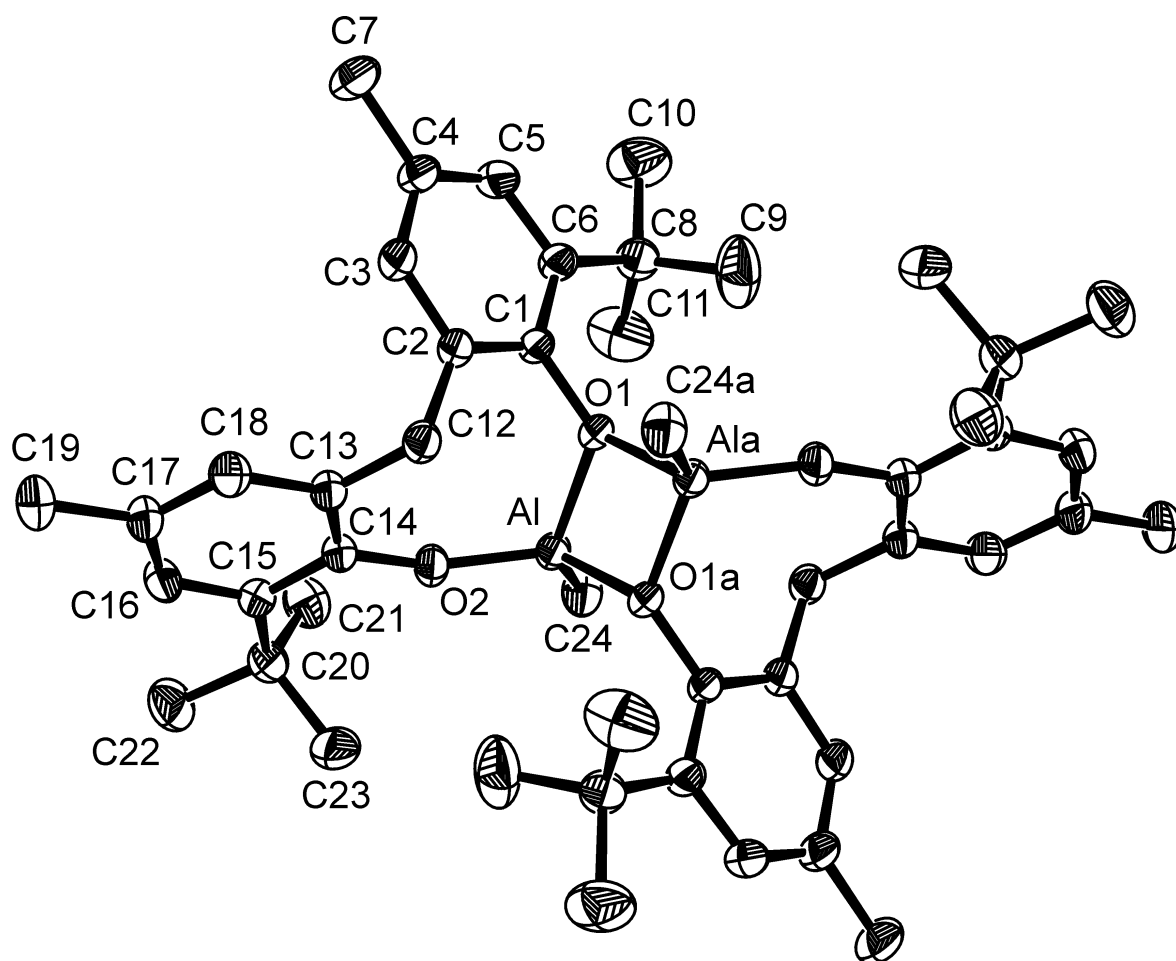
Spektren als verbreitertes Signal bei  $\delta = -0.32$  bzw.  $-7.5$  (**23**) und  $\delta = -0.39$  bzw.  $-10.5$  (**24**). Beiden Hälften der verbrückten Bisphenolatoliganden läßt sich in den NMR-Spektren ein eigener Signalsatz zuordnen, was auf eine inversionssymmetrische dimere Struktur hindeutet, in der jeweils ein Phenolatosauerstoff an das gegenüberliegende Lewis-saure Aluminiumzentrum koordiniert und dadurch die Äquivalenz der beiden Hälften des Bisphenolatoliganden aufhebt. Diese Struktur wurde für den vergleichbaren Chloro-Komplex des ethylenverbrückten Bisphenolatoliganden Chloro{2,2'-ethylenbis-(4,6-di-*tert*-butylphenolato)}aluminium ( $[(\text{edbp})\text{AlCl}]_2$ ,  $\text{edbpH}_2 = 2,2'$ -Ethylenbis(4,6-di-*tert*-butylphenol)) bereits kristallografisch bestätigt.<sup>[120b,126b]</sup> Die Protonen der Methylengruppe beider Komplexe sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum magnetisch nicht äquivalent. Sie erscheinen als zwei Dubletts bei  $\delta = 3.53$  und  $4.33$  (**23**) bzw.  $\delta = 3.52$  und



Achtgliedriger Ring

4.30 (**24**) mit einer Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{H-H}} = 13.7$  Hz. Die Inäquivalenz wird durch die Bildung eines achtgliedrigen Heterozyklus hervorgerufen, bei dem das tieffeldverschobene Signal dem in Richtung Aluminiumzentrum zeigenden Proton zugeordnet wurde.<sup>[126b]</sup>

Durch Lösen in wenig Chloroform und langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten von **23** Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die vermutete dimere Struktur mit  $C_i$  Symmetrie und verzerrt tetraedrischer Koordination des Metallzentrums (Abbildung 19, Tabelle 9). Der Winkel zwischen den Phenolatosauerstoffatomen im planaren viergliedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Ring unterscheidet sich mit  $79.9(1)^\circ$  kaum von dem vergleichbarer dimerer Dialkylphenolatoaluminium-Komplexe, deren Bindungswinkel zwischen  $78.5(1)^\circ$  ( $[\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)\text{Me}_2]_2\text{iBu}_2$ )<sup>[146]</sup> und



**Abbildung 19.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{mbmp})\text{AlMe}]_2$  (**23**) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 30 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.



80.2(3)° ( $[\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{Me}_2]_2$ )<sup>[147]</sup> liegen. (Tabelle 10). Auch die Bindungslänge zwischen Metallzentrum und verbrückendem Phenolatosauerstoffatom des gegenüberliegenden Chelatliganden liegt mit 1.873(2) Å im Bereich der entsprechenden Bindungsabstände in Dialkylphenolatoaluminium-Komplexen. Die beobachteten Al-O-Bindungslängen variieren hier zwischen 1.857(4) ( $[\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2)\text{Et}_2]_2$ )<sup>[148]</sup> und 1.879(1) Å ( $[\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Ph}_2)\text{Me}_2]_2$ )<sup>[122a]</sup>. Der dimere Chlorokomplex  $[(\text{edbp})\text{AlCl}]_2$  weist mit Al-O1a = 1.817(4) Å einen kürzeren Abstand auf, was sich durch die erhöhte Lewis-Azidität begründen läßt. Signifikant längere Bindungsabstände lassen sich in donorfunktionalisierten Phenolatoaluminium-Komplexen beobachten: Für die Methoxy-substituierten Verbindungen  $[\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})\text{R}_2]_2$  (R = Me, Et, *i*Bu, *t*Bu) wurden Al-O-Bindungslängen von 1.938(2) bis 1.966(2) Å bestimmt.<sup>[149,150]</sup> Die Bindungsabstände liegen aber immer noch deutlich unterhalb der Methoxysauerstoff-Al-Bindungslängen von 2.198(3) bis 2.267(1) Å, weshalb sich diese dative Bindung der Donorfunktion bevorzugt löst und sich für die genannten Phenolate in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln keine Monomerisierung beobachten läßt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den vorstehend diskutierten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **23** und **24**, die auf Erhaltung der dimeren Struktur in Lösung hindeuten. Es sei erwähnt, daß in Carbonyl-substituierten Phenolatoaluminium-Komplexen, beispielsweise 2-Acetyl-4-chlorphenolato oder 2-Methoxycarbonylphenolato, die intermolekulare, dimerisierende Phenolatosauerstoff-Al-Bindung schwächer als die Carbonylsauerstoff-Al-Bindung ist und letztere in Lösung aufbricht ( $[\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_3\text{-2-COMe-4-Cl})\text{Me}_2]_2$  Al-O1a = 2.103(2), Al-O<sub>Carbonyl</sub> = 1.964(2)

Al-O1	1.850(2)	O2-Al-C24	108.3(2)
Al-O2	1.687(2)	O1-Al-C24	124.3(1)
Al-C24	1.939(4)	O1-Al-O1a	79.9(1)
Al-O1a	1.873(2)	C24-Al-O1a	112.1(2)
O1-Al-O2	110.4(1)	O2-Al-O1a	120.5(1)
Al-O2-C14	157.7(2)	Al-O1-Ala	100.1(1)
Al-O1-C1	125.3(2)		

**Tabelle 9.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23**.

Verbindung	Al-O1	Al-O1a	O1-Al-O1a	Al-O1-Ala	Lit.
<b>23</b>	1.850(2)	1.873(2)	79.9(1)	100.1(1)	a)
[Al( $\mu$ -edbp)Cl] <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	1.826(4)	1.817(4)	81.1(2)	-	[126b]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-Me <sub>2</sub> ) <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.871(1)	1.874(2)	78.5(1)	101.5(1)	[146]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-Me <sub>2</sub> )Et <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.855(4)	1.857(4)	79.6(2)	100.4(2)	[148]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> )Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.852(7)	1.862(7)	80.2(3)	99.8(4)	[147]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-Ph <sub>2</sub> )Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.879(1)	-	79.10(8)	100.90(8)	[122a]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -6-Me)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.859(3)	1.862(3)	79.2(1)	100.8(1)	[151]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-OMe)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.858(2)	1.938(2)	74.9(1)	105.1(1)	[149]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-OMe)Et <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.859(3)	1.952(3)	73.3(1)	104.7(1)	[150]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-OMe) <i>i</i> Bu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.861(1)	1.950(1)	75.00(6)	105.00(6)	[150]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-OMe) <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.876(2)	1.966(2)	75.0(1)	105.0(1)	[150b]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-SMe)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.862 <sup>c)</sup>	1.963 <sup>c)</sup>	77.5 <sup>c)</sup>	102.4 <sup>c)</sup>	[150]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-SMe) <i>i</i> Bu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.870(2)	1.966(2)	76.86(9)	103.1(1)	[150]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2-COMe-4-Cl)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.853 <sup>d)</sup>	2.096 <sup>d)</sup>	76.1 <sup>d)</sup>	-	[152]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CO <sub>2</sub> Me)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.850(2)	2.082(2)	76.14(6)	-	[153]
[Al( $\mu$ -O-8-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N)Et <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	1.868(9)	2.002(9)	72.4(4)	107.5(4)	[154]
[Al( $\mu$ -O-8-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N) <i>i</i> Bu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	1.879(4)	2.003(3)	72.2(2)	107.8(2)	[155]

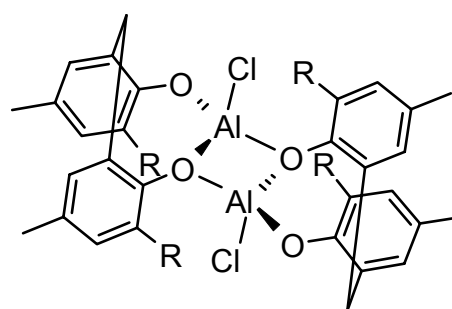
a) diese Arbeit; b) edbpH<sub>2</sub> = 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-*tert*-butylphenol); c) Die Struktur enthält 1.5 Dimere in der Elementarzelle, die angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus drei Werten. d) Die Struktur enthält ein Dimer in der Elementarzelle, die angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus zwei Werten. e) O-8-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N = 8-Chinolinolato.

**Tabelle 10.** Vergleich von Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] von über Phenolatosauerstoffatome dimerisierten Aluminiumphenolato-Komplexen. Zwei 8-Chinolinatokomplexe wurden mit einbezogen. Die Numerierung der Atome im Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring wurde Abbildung 19 angepaßt.

Å,  $[\text{Al}(\mu\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-2-CO}_2\text{Me})\text{Me}_2]_2$  Al-O1a = 2.082(2), Al-O<sub>Carbonyl</sub> = 2.003(2) Å).<sup>[152,153]</sup> Im Koordinationtetraeder des Aluminiumzentrums ist der Bindungsabstand zwischen Al und terminalem Sauerstoff Al-O2 mit 1.687(2) Å kürzer als die Bindungsabstände zu den verbrückenden Phenolatosauerstoffatomen Al-O1 und Al-O1a mit 1.850(2) bzw. 1.873(2) Å.

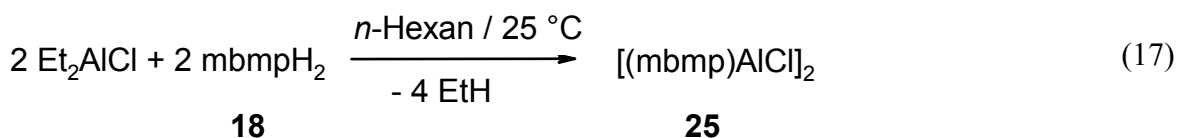
### Chlorokomplexe

Entsprechend den Methylverbindungen **23** und **24** läßt sich der Chlorokomplex Chloro{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminium  $[(\text{mbmp})\text{AlCl}]_2$ , **25** durch Alkaneliminierung in nicht-koordinierendem Lösungsmittel als farbloses Pulver erhalten (Gl. 17). Dabei wird ausgehend von Diethylaluminiumchlorid die Al-Cl-Bindung direkt in das Produkt eingebracht. Die



**25** R = *t*Bu

Reaktion verläuft in guter Ausbeute (81%) und unter den gegebenen Reaktionsbedingungen läßt sich keine reversible HCl-Eliminierung beobachten (vgl. Schema 12).<sup>[120b]</sup> Diese Darstellungsmethode ist der Salzmetathese<sup>[156]</sup> aus dem Alkylbis(phenolato)aluminium-Komplex  $[(\text{mbmp})\text{AlMe}]_2$  (**23**) und  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  vorzuziehen, welche nur sehr langsam abläuft (innerhalb mehrerer Tage)<sup>[128]</sup> und keine präparativen Vorteile birgt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **25** weisen für den Bisphenolatoliganden eine Verdopplung der Resonanzen auf, was wie im Fall der Alkylkomplexe **23** und **24** auf die Dimerisierung über jeweils ein Phenolatosauerstoffatom des Liganden zurückzuführen ist. Wie bereits bei der Diskussion der Molekülstruktur von **23** im Kristall erwähnt, wurde diese zentrosymmetrische Struktur für den mit **25** direkt vergleichbaren Komplex  $[(\text{edbp})\text{AlCl}]_2$  jüngst kristallografisch bestätigt.<sup>[120b,126b]</sup> Alternativ wäre für **25** eine Dimerisierung über den Chloroliganden unter Ausbildung einer spiegelsymmetrischen Struktur denkbar. Um die Verbrückung über den im Vergleich basischeren Phenolatosauerstoff zu verhindern und dadurch die Dimerisierung wie in

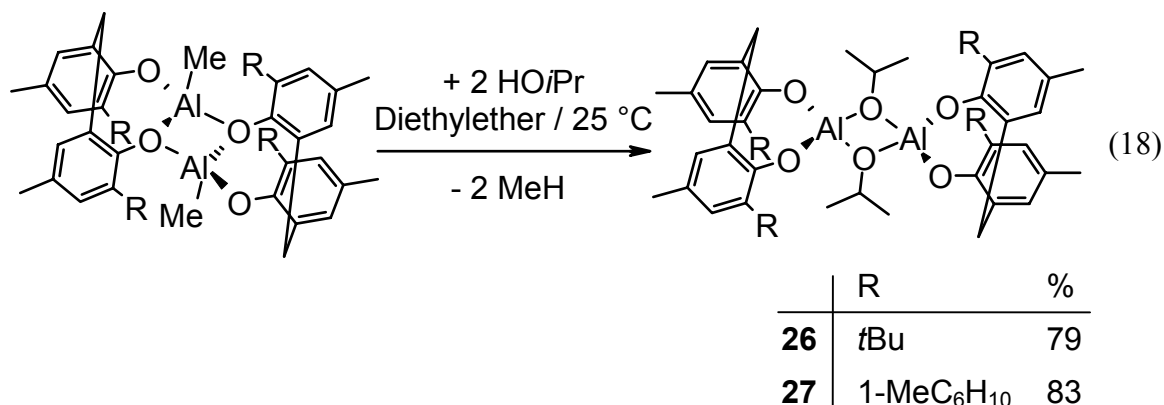


$[\text{Al}(\mu\text{-Cl})\text{Me}(\text{BHT})]_2$ <sup>[156]</sup> über das Chlorid zu erzwingen, reicht der sterische Anspruch des in 6-Position *tert*-Butyl-substituierten Bisphenolates jedoch nicht aus.

### Alkoholatkomplexe

Durch Alkohololyse der Alkylbis(phenolato)komplexe lassen sich die entsprechenden Alkoholatobis(phenolato)komplexe darstellen. Dabei ist im Fall vierzähliger Chelatliganden vom Salen-Typ die Stöchiometrie nicht bedeutend, und es kann zur Beschleunigung der Reaktion direkt im entsprechenden heißen oder siedenden Alkohol gearbeitet werden.<sup>[115d,37f,134a]</sup> Im Gegensatz dazu zersetzen sich Alkylbis(phenolato)komplexe zweizähliger Chelatliganden unter diesen Bedingungen zu homoleptischen Alkoxiden, was hier eine stöchiometrische Umsetzung erforderlich macht.<sup>[157]</sup> Alternativ kann die Darstellung ausgehend vom verbrückten Bisphenol über Alkaneliminierung aus Dialkylaluminiumalkoholat<sup>[115d]</sup> oder durch Verdrängung von zwei Äquivalenten Alkohol aus homoleptischen Alkoxiden<sup>[124,135a]</sup> erfolgen, wobei letztere Umsetzung siedendes Toluol erfordert.

Durch die Protolyse der Alkylbis(phenolato)verbindungen **23** und **24** mit zwei Äquivalenten Isopropanol wurden die entsprechenden Alkoholate  $[(\text{mbmp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})]_2$  (**26**) und  $[(\text{mmcp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})]_2$  (**27**) als farblose Kristalle in guten Ausbeuten erhalten (Gl. 18). Die Umsetzung konnte in Diethylether durchgeführt werden, da die Basizität des

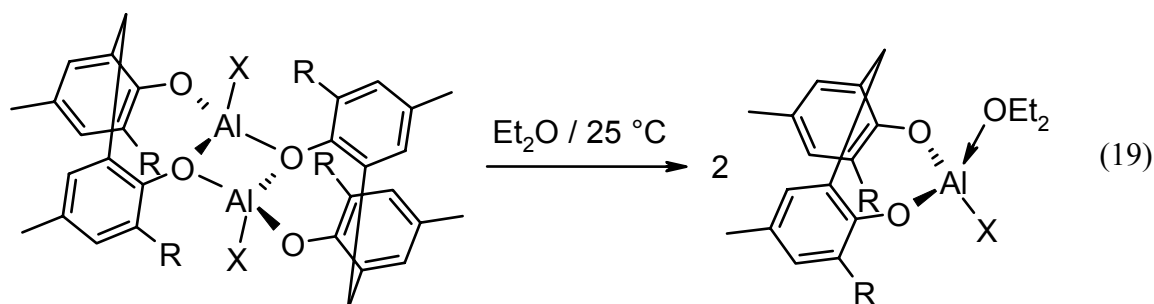


Alkoholatoliganden ausreicht, um eine dimere Struktur auch in koordinierenden Lösungsmitteln zu stabilisieren und keine vierfach-Koordination unter Bildung eines Lösungsmitteladduktes erfolgt. Sowohl der literaturbeschriebene *tert*-Butyl-substituierte Komplex **26**<sup>[125b]</sup> als auch der 1-Methylcyclohexyl-substituierte Komplex **27** zeigen für den Isopropanolato- und den verbrückten Bisphenolatoliganden in ihren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-

Spektren jeweils einen Signalsatz, was entweder auf eine monomere,  $C_s$ -symmetrische Struktur oder auf eine dimer Struktur mit  $C_{2h}$ -Symmetrie hindeutet. Die dimere Molekülstruktur wurde für **26** im Kristall bestätigt und trifft mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf **27** zu, da sich der sterische Anspruch des mmcp-Liganden bei entsprechender Ausrichtung im Kristall kaum unterscheidet und die chemischen Verschiebungen der Isopropanolatgruppen beider Komplexe in ihren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nahezu identisch sind (mbmp:  $\delta = 1.57$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) bzw. 25.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.67 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) bzw. 71.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), mmcp:  $\delta = 1.56$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) bzw. 24.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.64 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) bzw. 71.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )).

### Lewis-Base-Addukte

Durch Lösen der über je ein Phenolatosauerstoffatom dimerisierten Komplexe  $[(\text{mbmp})\text{AlCl}]_2$  (**25**) und  $[(\text{mmcp})\text{AlMe}]_2$  (**24**) in Diethylether lassen sich die Lösungsmittel-Addukte  $(\text{mbmp})\text{AlCl}(\text{Et}_2\text{O})$  [<sup>126b,128</sup>] (**28**) und  $(\text{mmcp})\text{AlMe}(\text{Et}_2\text{O})$  (**29**) erhalten (Gl. 19). In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheinen beide Hälften der



	R	X	%
<b>28</b>	tBu	Cl	71
<b>29</b>	1-MeC <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Me	80

Bisphenolatoliganden chemisch äquivalent, was eine Spiegelebene durch die Methylenbrücke erfordert. Die Protonen der Methylenbrücke beider Komplexe sind durch den gebildeten achteckigen Ring im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wieder magnetisch inäquivalent und erscheinen als zwei Dubletts bei  $\delta = 3.46$  und 3.89 (**28**) bzw.  $\delta = 3.25$  und 4.02 (**29**) mit einer Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$  bzw. 14.1 Hz. Die chemische Verschiebung der an das Metallzentrum gebundenen Methylgruppe in **29** beträgt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum -0.61 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum war eine Bestimmung nicht möglich, da das Signal

durch die Kopplung zum  $^{27}\text{Al}$ -Kern und dessen Quadrupolmoment stark verbreitert wird.<sup>[158]</sup> Die Röntgenstrukturanalysen der mit **28** und **29** vergleichbaren und in der Literatur beschriebenen Komplexe Chlorodiethylether{2,2'-methylenebis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)}aluminium und (mbmp)AlMe(Et<sub>2</sub>O) belegen eine monomere Struktur mit verzerrt tetraedrischer Koordination des Metallzentrums.<sup>[126b,127a]</sup> Sie zeigen zusätzlich, daß das Ethermolekül im Feststoff ausschließlich in *syn*- und die Chloro- bzw. Methylgruppe in *anti*-Stellung relativ zur Methylenbrücke koordiniert. Da die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **28** und **29** für das koordinierende Lösungsmittelmolekül Et<sub>2</sub>O und die Methylgruppe jeweils nur einen Signalsatz zeigen, liegt auch in Lösung nur ein geometrisches Isomer vor.

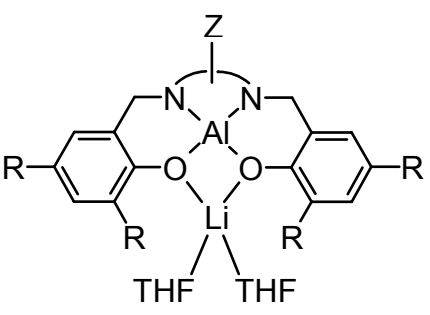
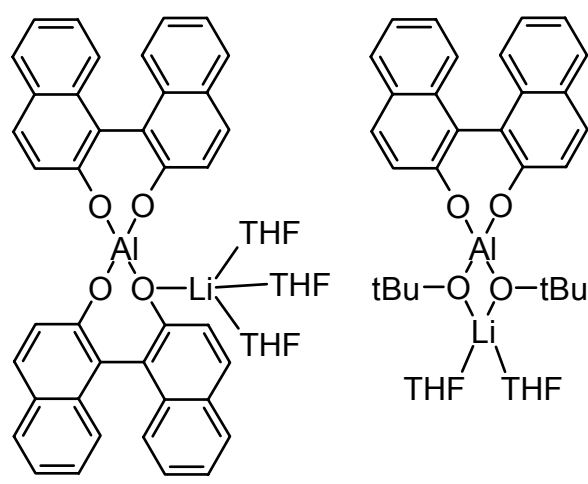
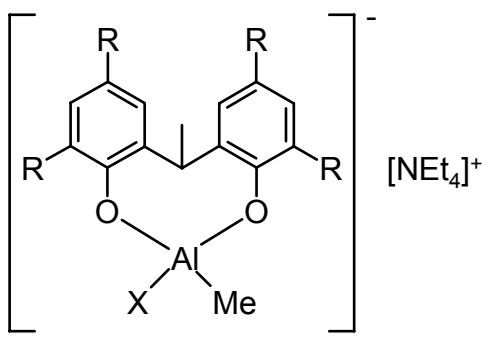
### 2.1.3.2 Aluminate des mbmp- und mmcp-Liganden

#### Allgemeines

Die Forschung auf dem Gebiet metallorganischer Aluminiumkomplexe bezog sich in der Vergangenheit zum größten Teil auf neutrale Systeme. Im Bereich geladener Aluminiumverbindungen wurden seit 1995 zahlreiche kationische Komplexe vom Salen-Typ dargestellt und charakterisiert.<sup>[37a-d,38,107,115c,f,g,k,l,]</sup> Der vierzählige Salen-Ligand erwies sich als besonders geeignet, das damit verbundene Elektronendefizit am Metallzentrum zu stabilisieren. Die Verbindungen besitzen am Metallzentrum typischerweise eine oktaedrische Koordinationsgeometrie und haben die Zusammensetzung  $[(\text{Salen})\text{Al}(\text{L})_2]^+ \text{X}^-$ , wobei es sich bei L um ein Lewis-basisches Lösungsmittelmolekül wie MeOH, H<sub>2</sub>O oder THF handelt. Einzige Beispiele für vierfach koordinierte kationische Komplexe verbrückter Bisphenolatoliganden sind  $[(\text{edbp})\text{Al}(\text{OPPh}_3)_2]^+ \text{T}^-$  und  $[(\text{edbp})\text{Al}(\text{HMPA})_2]^+ \text{T}^-$  (edbp = 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-*tert*-butylphenolato), HMPA = Hexamethylphosphoramid).<sup>[127b]</sup>

Anionische Aluminiumkomplexe (Aluminate) fanden bislang nur wenig Beachtung. Die dabei wohl am umfassendsten untersuchten metallorganischen Aluminate sind Aluminiumalkoxide mit dem  $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ -Strukturfragment, welche heterometallisch und teilweise polymer vorliegen.<sup>[159]</sup> Bis heute wurden lediglich drei Aluminate verbrückter Bisphenolatoliganden synthetisiert und charakterisiert (Tabelle 11). Dabei handelt es sich zum einen um Verbindungen des Liganden vom Salan-Typ.<sup>[136a,f]</sup> Der Ligand wird vierfach deprotoniert und komplexiert das Metallzentrum formal als Tetraanion. Des weiteren

wurde der anionische Bisligandkomplex von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL) und das Di-*tert*-Butanolatoaluminat  $[\text{Li}(\text{THF})_2][(\text{BINOL})\text{Al}(\text{O}t\text{Bu})_2]$  beschrieben.<sup>[122b,d-e]</sup> Bei beiden Aluminaten handelt es sich um hetero-dimetallische Verbindungen, in denen das Kation (Lithium) an einen oder zwei Sauerstoffatome koordiniert ist. Die Darstellung gelingt als einstufige Reaktion des freien Bisphenols mit  $\text{LiAlH}_4$ . Als einziger einkerniger

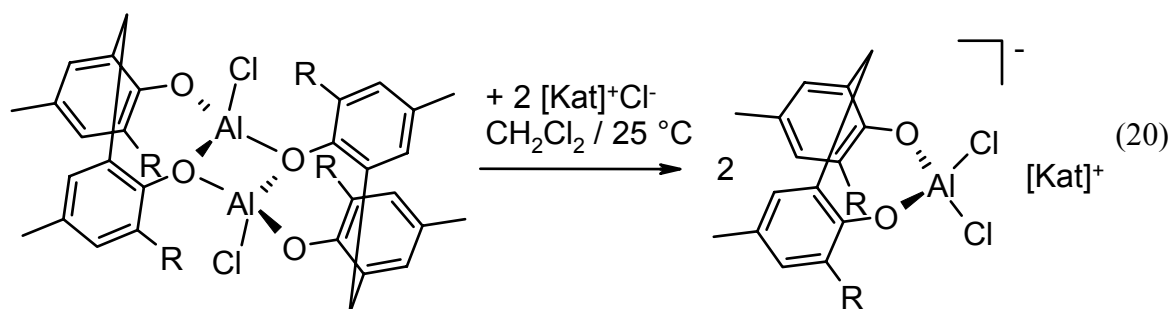
Aluminat	Literatur	
	<p>Z = 1,2-(3,4-Dimethylphenylen), 1,3-Propylen; R = H (Komplex ist dimer)</p> <p>Z = 1,4-Butylen; R = <i>t</i>Bu</p>	[136f]  [136a]
		[122b,d-e]
	R = <i>t</i> Bu; X = Cl, Br	[127a]

**Tabelle 11.** In der Literatur beschriebene Aluminate verbrückter Bisphenolatoliganden.

anionischer Komplex wurde bisher das ethylenverbrückte Bisphenolat Tetraethylammonium-halogenomethyl{2,2'-ethylenbis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)}aluminium beschrieben, das durch Umsetzung des neutralen Alkylbis(phenolato)komplexes mit Et<sub>4</sub>NCl bzw. Et<sub>4</sub>NBr erhalten wurde.<sup>[127a]</sup>

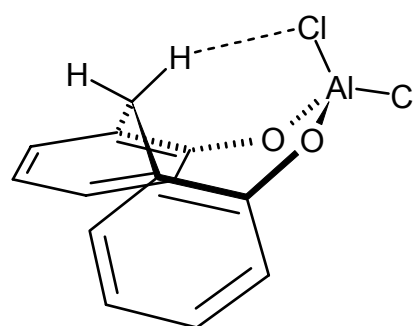
### Chloroaluminate

Durch die Umsetzung des dimeren Chlorobis(phenolato)komplexes [(mbmp)AlCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**25**) mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid bzw. Tetraphenylphosphoniumchlorid ließ sich das Dichlorobis(phenolato)aluminat [(mbmp)AlCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> als [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlCl<sub>2</sub>] (**30**) und [PPh<sub>4</sub>][(mbmp)AlCl<sub>2</sub>] (**31**) in moderaten Ausbeuten erhalten (Gl. 20). Die Darstellung der Salze erfolgte am zweckmäßigsten in Dichlormethan, aus dem sie anschließend durch Zugabe von Diethylether in Form farbloser Kristalle auskristallisiert



	R	[Kat] <sup>+</sup>	%
<b>30</b>	<i>t</i> Bu	[NEt <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	49
<b>31</b>	<i>t</i> Bu	[PPh <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	62

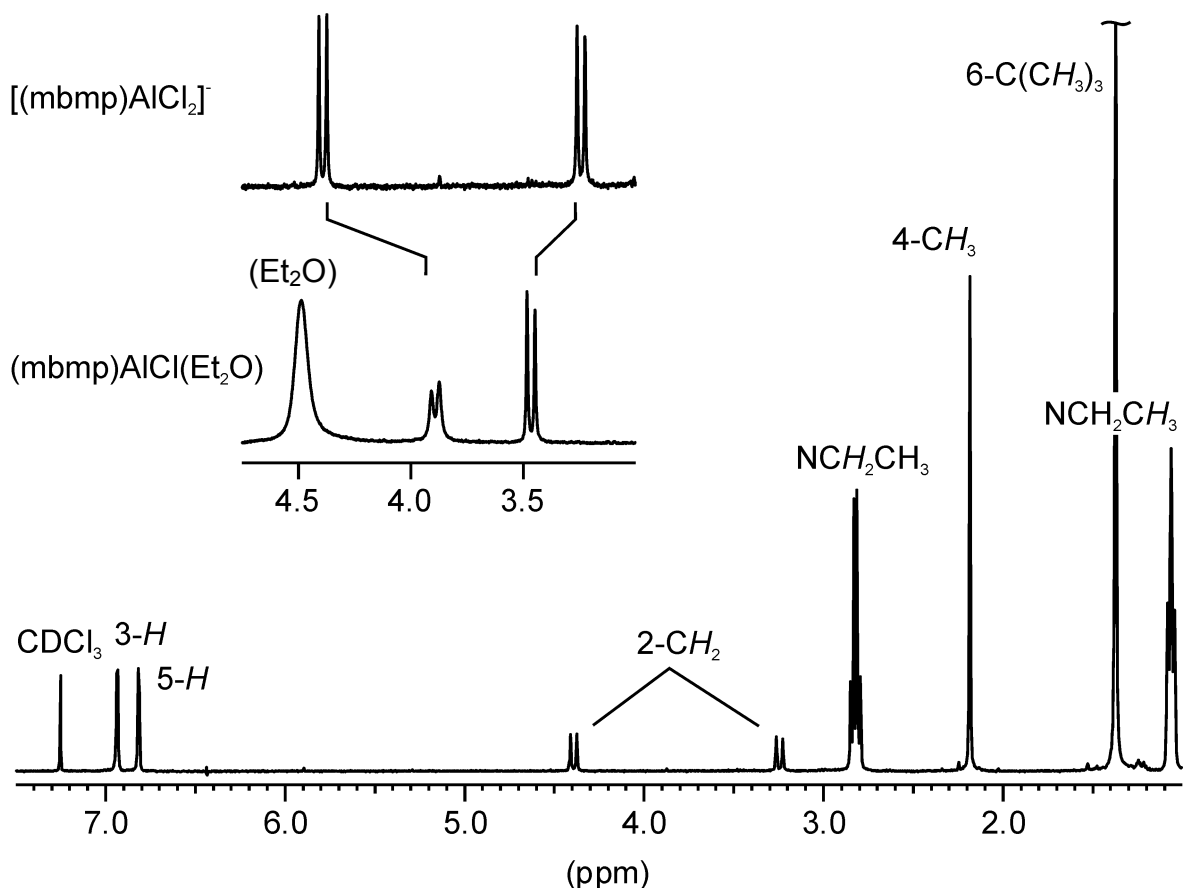
wurden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Komplexes zeigen für den Bisphenolatoliganden nur einen Satz an Signalen, was erneut eine Spiegelebene im Komplex andeutet, welche durch die verbrückende Methylengruppe verläuft (Abbildung 20). Die Resonanzen des mbmp-Liganden von **30** und **31** unterscheiden sich kaum voneinander. Entsprechend den Erwartungen für ein separiertes Ionenpaar beeinflusst die Natur des Kations nicht die chemischen Verschiebungen des Aluminates. Es ist von einer monomeren Struktur auszugehen, und es bietet sich ein Vergleich des Aluminates [(mbmp)AlCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> mit dem ebenfalls einkernigen, neutralen



C-H...Cl Wechselwirkung



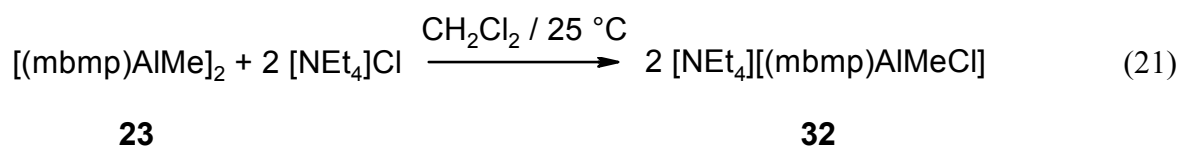
Lösungsmitteladdukt  $(mbmp)AlCl(Et_2O)$  (**28**) an. Der Vergleich der  $^1H$ -NMR-Spektren von **30** (oder **31**) und **28** zeigt eine empfindliche Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen der Methylenbrücke: Durch die Aluminat-Bildung erfährt das Signal des dem Metallzentrum abgewandten Protons eine Hochfeld-Verschiebung von  $\delta$  3.46 (**28**) zu 3.24 (**30**) um 0.22 ppm. Gleichzeitig wird das in Richtung Metallzentrum zeigende Proton von  $\delta$  3.89 (**28**) zu 4.39 (**30**) um -0.50 ppm Tieffeld-verschoben. Diese Entschirmung ist auf die Existenz einer C-H...Cl Wechselwirkung zurückzuführen, wie sie für das strukturell und chemisch ähnliche Halogenomethyl{2,2'-ethylidenbis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)}aluminat durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde.<sup>[127a]</sup> Im neutralen Lösungsmittel-Addukt **28** liegt stattdessen eine C-H...O Wechselwirkung vor,<sup>[126b]</sup> die sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum durch eine deutliche Linienverbreiterung des in Richtung Aluminiumzentrum zeigenden Protons bemerkbar macht, da der wechselwirkende



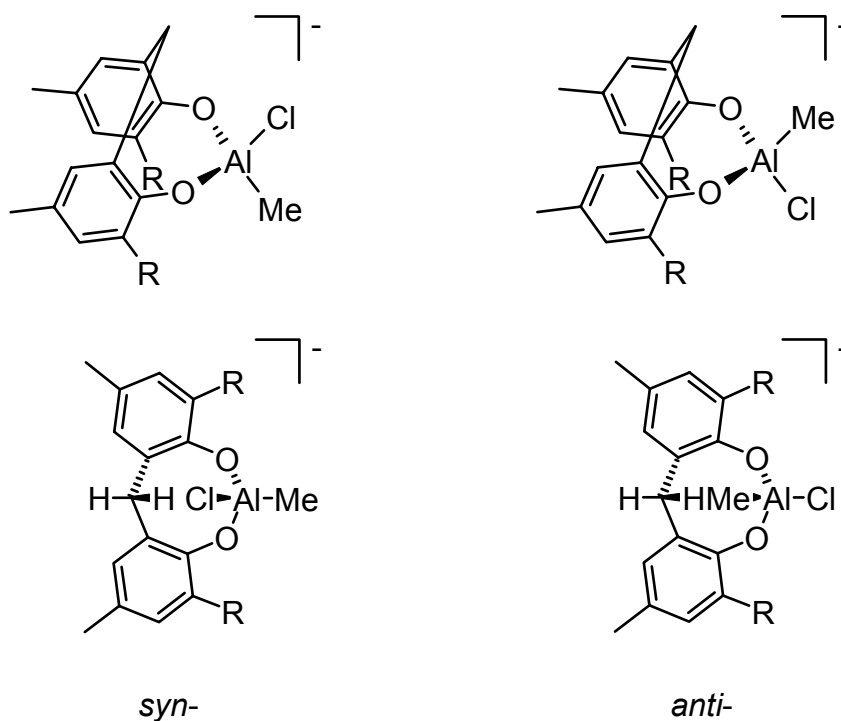
**Abbildung 20.**  $^1H$ -NMR-Spektrum von **30** in  $CDCl_3$ . In der Vergrößerung ist zusätzlich der entsprechende Ausschnitt des neutralen Lösungsmitteladduktes  $(mbmp)AlCl(Et_2O)$  (**28**) abgebildet.

Diethylether in Lösung einem Gleichgewicht zwischen koordinierter und ungebundener Form unterliegt, deren Umwandlung ineinander auf der Zeitskala des NMR-Experimentes langsam erfolgt.

Analog zur Darstellung der Dichlorobis(phenolato)aluminate wurde entsprechend Gl. 21 durch Umsetzung des dimeren Alkylbis(phenolato)komplexes  $[(mbmp)AlMe]_2$  (**23**) mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid das farblose Alkylchloroaluminat  $[NEt_4]-(mbmp)AlMeCl$  (**32**) erhalten. Im Gegensatz zu den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren der



Komplexe **30** und **31** lässt sich für **32** eine Verdopplung aller Resonanzen beobachten, mit einem ungefähren Integrationsverhältnis von 2:1. So erscheinen die Protonen der am Aluminiumzentrum koordinierten Methylgruppe im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei  $\delta$  -0.64 und -0.62 ppm. Dieses Signalverhältnis ist invariant gegenüber Reinigungsversuchen wie



**Abbildung 21.** Die zwei geometrischen Isomere des  $[(mbmp)AlMeCl]^-$ .

Umkristallisation oder Waschen und wird durch das Vorhandensein von zwei geometrischen Isomeren hervorgerufen: Der Chloroligand kann im durch die Komplexierung des verbrückten Bisphenolatoliganden gebildeten Achtring eine *syn*- oder *anti*-Position relativ zur Methylenbrücke einnehmen (Abbildung 21).<sup>[127a]</sup> Dabei können sowohl sterische als auch elektronische Effekte Einfluß auf das bevorzugte Isomer ausüben. Ein richtungsweisender Einfluß der *tert*-Butyl-Substituenten an den Phenylringen wäre aber nur für sterisch sehr anspruchsvolle Liganden denkbar und im Fall des Aluminates **32** wird die Existenz der bereits erwähnten C-H...Cl Wechselwirkung eine Stabilisierung des *syn*-Isomers bewirken.

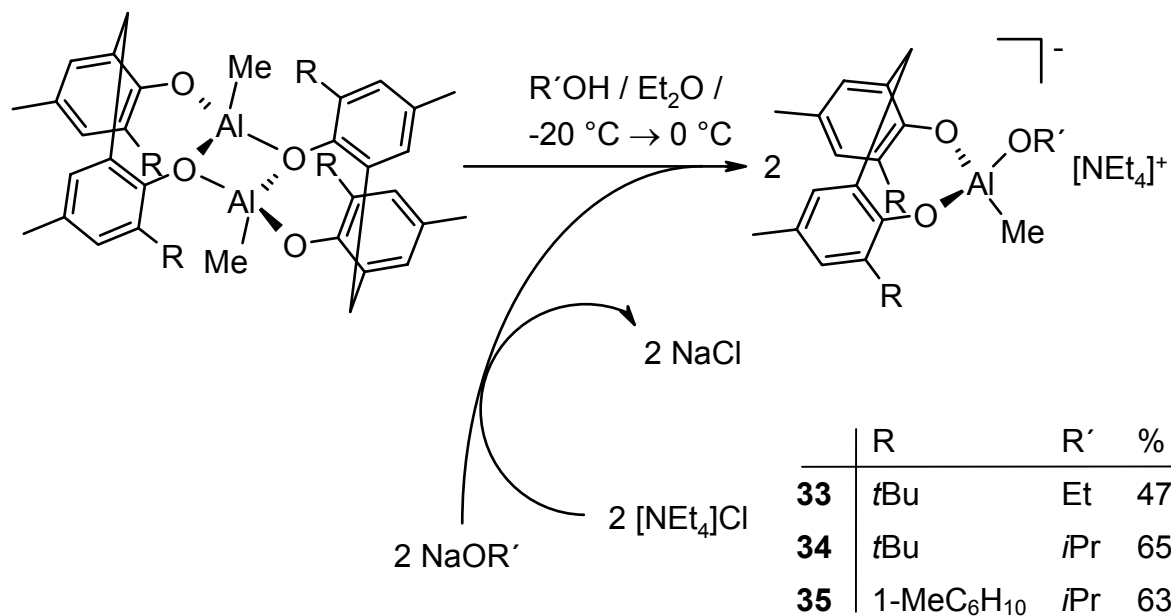
### Alkoholatoaluminate

Zur Darstellung von Dialkoholatobis(phenolato)aluminaten  $[(mbmp)Al(OR)_2]^-$  bzw.  $[(mmcp)Al(OR)_2]^-$  wäre die Umsetzung der Alkoholatobis(phenolato)aluminiumkomplexe  $[(mbmp)Al(\mu-OR)]_2$  bzw.  $[(mmcp)Al(\mu-OR)]_2$  mit Ammoniumalkoholaten  $[NR'_4][OR]$  eine naheliegende und bequeme Methode. Quartäre Ammoniumalkoholate besitzen jedoch eine geringe thermische Stabilität und lassen sich nach der Umsetzung von Natriumalkoholat mit  $[NEt_4]Cl$ ,  $[NMe_3Ph]Cl$  oder  $[NMe_4]Cl$  nicht als Salz isolieren. Die Zersetzung der Salze zu tertiären Aminen kann auf zwei Weisen erfolgen: Zum einen durch Hofmann-Abbau, bei welchem es sich im Normalfall um eine Eliminierung vom E2-Typ handelt, und zum anderen durch nukleophile Substitution  $S_N2$  am durch die positive Ladung des Ammoniumkations aktivierten Kohlenstoff. Der Hofmann-Abbau erfolgt unter Olefinbildung, die nukleophile Substitution unter Etherbildung.<sup>[160]</sup>

Die Zersetzung der Salze läßt sich umgehen, indem die unmittelbar zuvor dargestellten Lösungen der Ammoniumalkoholate unter Kühlung direkt eingesetzt werden. Die Darstellung der Ammoniumalkoholate erfolgt durch Auflösen von Natrium im entsprechenden Alkohol (Ethanol, Isopropanol) und anschließender Zugabe des Ammoniumchlorids bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Voraussetzung für die weitere Umsetzung mit den Aluminiumkomplexen ist folglich deren Stabilität in alkoholischer Lösung. So wurden in ersten Versuchsreihen  $[(mbmp)AlMe]_2$  (**23**) und  $[(mmcp)AlMe]_2$  (**24**) in Ethanol bzw. Isopropanol mit  $[NEt_4][OR]$  ( $R = Et, iPr$ ) eingesetzt. Obwohl diese Alkyle bei Raumtemperatur bereits mit äquimolaren Mengen Alkohol zum Alkoholat reagieren, erwies sich die Al-Me-Bindung bei einer Temperatur von  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  als inert gegenüber Methaneliminierung, und die entsprechend Schema 14 in moderaten bis guten Ausbeuten

isolierten Produkte sind nicht die erwarteten Dialkoholatobis(phenolato)aluminat  $[(mbmp)Al(OR)_2]^-$  bzw.  $[(mmcp)Al(OR)_2]^-$  ( $R = Et, iPr$ ) sondern die Alkoholatomethylaluminat  $[NEt_4][(mbmp)AlMe(OEt)]$  (**33**),  $[NEt_4][(mbmp)AlMe(OiPr)]$  (**34**) und  $[NEt_4][(mmcp)AlMe(OiPr)]$  (**35**). Im Rahmen der Reaktionsdurchführung fällt nach dem Lösen des Alkylkomplexes **23** in einem Gemisch aus Diethylether und Ethanol bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer merkbaren Verzögerung ein farbloser Feststoff aus, bei dem es sich wahrscheinlich um das Ethanoladdukt  $(mbmp)AlMe(EtOH)$  handelt. Ein Alkoholaddukt ist für den Salenkomplex  $(SalentBu)Al(OMe)(MeOH)$  beschrieben worden.<sup>[115d]</sup> Die Salzbildung nach der Zugabe von  $[NEt_4][OEt]$  führt zum Wiederauflösen des Niederschlages unter leichter Gelbfärbung. Bei Salzbildung mit Isopropanolat bleibt das vorgelagerte Isopropanoladdukt zwar in Lösung, der sonstige Reaktionsverlauf unterscheidet sich jedoch nicht.

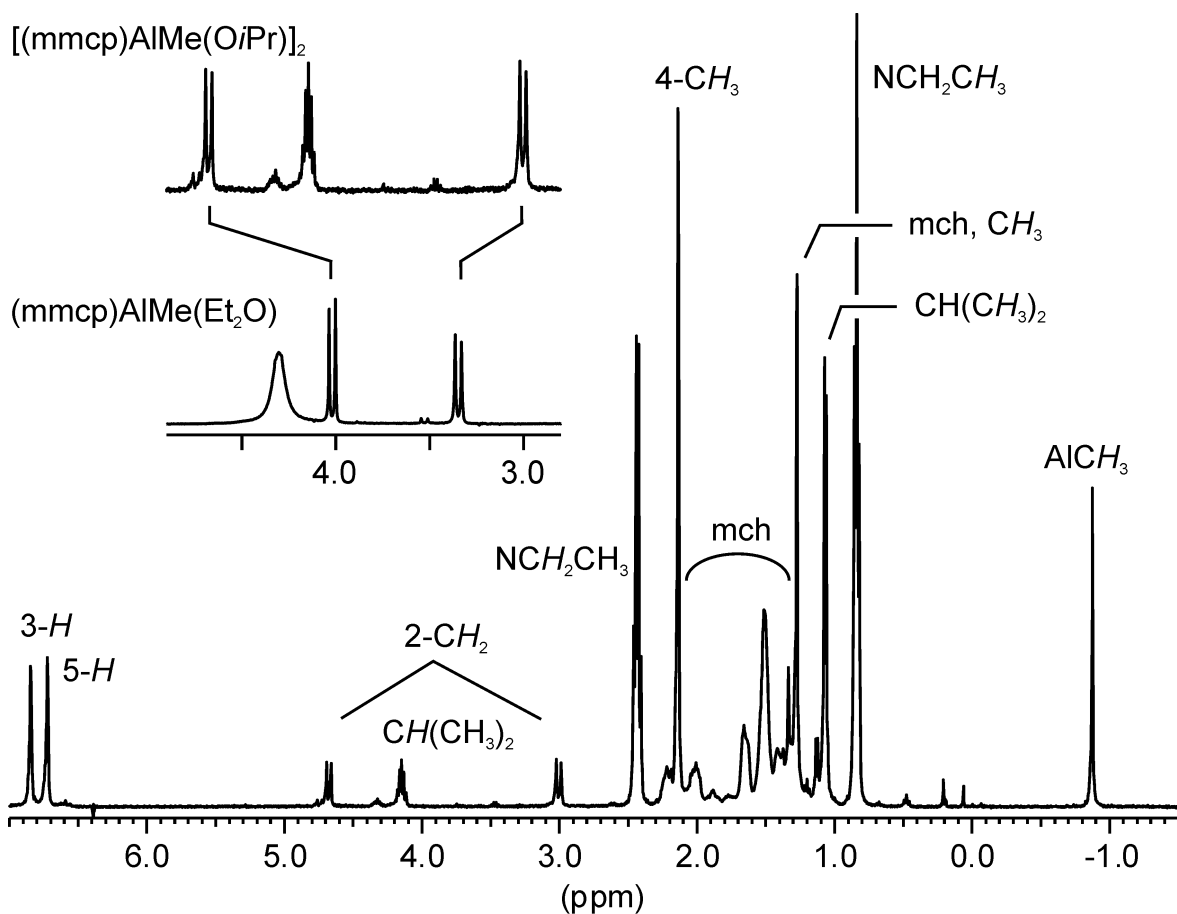
Die drei Aluminate sind farblos und zeigen bei Raumtemperatur unter Inertgas im Gegensatz zu den quartären Ammoniumalkoholaten keine Zersetzungserscheinungen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen für die drei Verbindungen im Gegensatz zu  $[NEt_4][(mbmp)AlMeCl]$  (**32**) jeweils nur einen Signalsatz, woraus sich zwei geometrische Eigenschaften ergeben: Zum einen deutet es auf eine Spiegelebene hin, welche durch die Methylenbrücke verläuft, und zum anderen liegen die Aluminate im Gegensatz zum Chloromethylbis(phenolato)aluminat **32** in Lösung als nur ein geometrisches Isomer vor,



**Schema 14.** Die Darstellung der Aluminate **33**, **34** und **35**.

Verbindung	AlCH <sub>3</sub>	2-CH <sub>2</sub>	Verbindung	AlCH <sub>3</sub>	2-CH <sub>2</sub>
[(mbmp)AlMe(OEt)] <sup>-</sup> (33)	-0.90	3.02 4.62	(mbmp)AlMe(Et <sub>2</sub> O) [Lit: 127a]	-0.56	3.37 4.05
[(mbmp)AlMe(OiPr)] <sup>-</sup> (34)	-0.89	3.01 4.72			
[(mmcp)AlMe(OiPr)] <sup>-</sup> (35)	-0.88	3.00 4.68	(mmcp)AlMe(Et <sub>2</sub> O) (29)	-0.61	3.25 4.02

**Tabelle 12.** Chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) der AlCH<sub>3</sub>- und 2-CH<sub>2</sub>-Protonen der Aluminate und der entsprechenden neutralen Lösungsmitteladdukte. Die Aluminate wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessen, die Lösungsmitteladdukte in CDCl<sub>3</sub>.

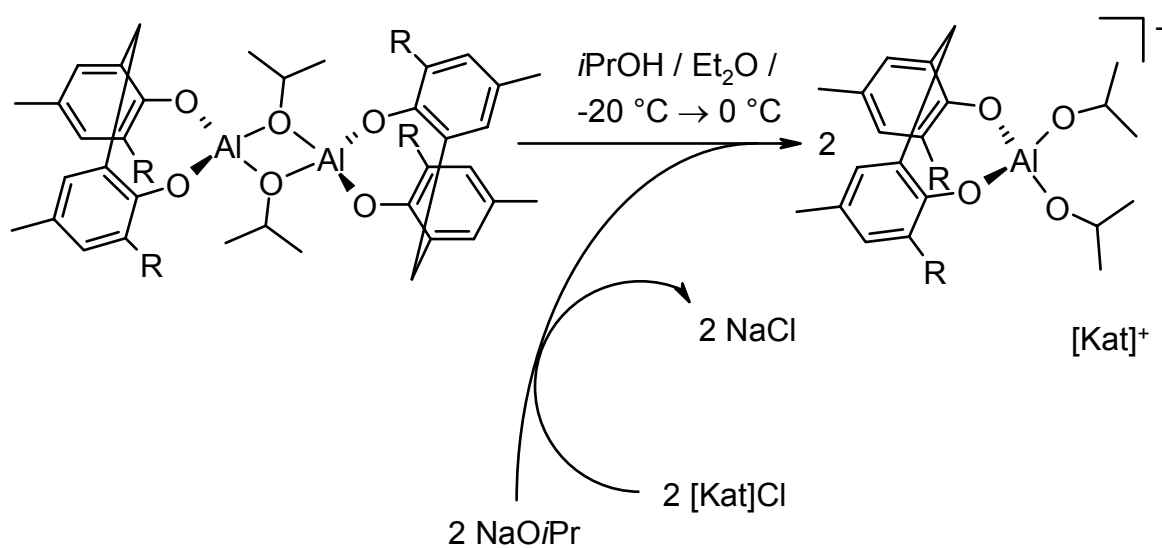


**Abbildung 22.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **35** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (mch = 1-Methylcyclohexyl). In der Vergrößerung ist zusätzlich der entsprechende Ausschnitt des neutralen Lösungsmitteladduktes (mmcp)AlMe(Et<sub>2</sub>O) (**29**) abgebildet.

entweder *syn* oder *anti*, wobei eine *syn*-Stellung des Alkoholatoliganden relativ zur Methylenbrücke durch die bereits erwähnte C-H...O Wechselwirkung wahrscheinlicher erscheint.

Wie in Tabelle 12 zusammengefasst und in Abbildung 22 exemplarisch gezeigt, erfährt das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal des dem Metallzentrum abgewandten Protons der Methylenbrücke ( $2\text{-CH}_2$ ) durch die Aluminat-Bildung eine Hochfeld-Verschiebung, gleichzeitig wird das in Richtung Metallzentrum zeigende Proton Tieffeld-verschoben. Erwartungsgemäß unterliegt auch die am Metallzentrum gebundene Methylgruppe einer Tieffeldverschiebung, der durchschnittliche Wert dieser Verschiebung beträgt  $-0.31$  ppm.

Da die Al-Me-Bindung der Alkylbis(phenolato)komplexe **23** und **24** bei tiefer Temperatur ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) gegenüber Alkaneliminierung durch Alkohol inert ist, wurden zur Darstellung der Dialkoholatobis(phenolato)aluminate  $[(\text{mbmp})\text{Al}(\text{OR})_2]^-$  bzw.  $[(\text{mmcp})\text{Al}(\text{OR})_2]^-$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$ ) die entsprechenden Isopropanolatokomplexe  $[(\text{mbmp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2]$  (**26**) und  $[(\text{mmcp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2]$  (**27**) eingesetzt (Schema 15). Zur Salzbildung wurde neben  $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$  von zwei weiteren quartären Ammoniumsalzen ausgegangen,



	R	[Kat] <sup>+</sup>	%
<b>36</b>	<i>t</i> Bu	$[\text{NEt}_4]^+$	74
<b>37</b>	1-MeC <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	$[\text{NEt}_4]^+$	78
<b>38</b>	<i>t</i> Bu	$[\text{NMe}_3\text{Ph}]^+$	38
<b>39</b>	<i>t</i> Bu	$[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$	55

**Schema 15.** Die Darstellung der Aluminate **36**, **37**, **38** und **39**.

[NMe<sub>3</sub>Ph]Cl und [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl, was zu den Komplexen [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (**36**), [NEt<sub>4</sub>][(mmcp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (**37**), [NMe<sub>3</sub>Ph][(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (**38**) und [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-[(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (**39**) führte. Die Darstellung der Ammoniumalkoholate erfolgte wieder *in situ* bei tiefen Temperaturen in Isopropanol. Alle Aluminate sind farblose Kristalle bzw. Pulver, die mit Ausnahme der Tetraethylammoniumsalze **36** und **37** während des Isolierens aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Et<sub>2</sub>O zunächst als Öle anfielen und sich nur schwer kristallisieren ließen, wodurch sich ihre Ausbeuten auf 38 - 55 % erniedrigten. Die Ammoniumsalze beweisen eine hohe thermische Stabilität, so daß sie sich aus heißem Toluol umkristallisieren lassen.

Für alle Aluminate erscheint durch ihre Spiegelsymmetrie in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ein Signalsatz für den Bisphenolatoliganden. Die Isopropanolatoliganden erscheinen erwartungsgemäß jeweils doppelt: ein Signalsatz für den relativ zur Methylenbrücke *syn*-ständigen und einer für den *anti*-ständigen Liganden (Abbildung 23). Die chemischen Verschiebungen der Bisphenolatoliganden in **36** - **39** unterscheiden sich kaum von denen der Alkoholatomethylaluminate **33** (bzw. **34**) und **35**. Besonderes Augenmerk gilt dabei der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der beiden

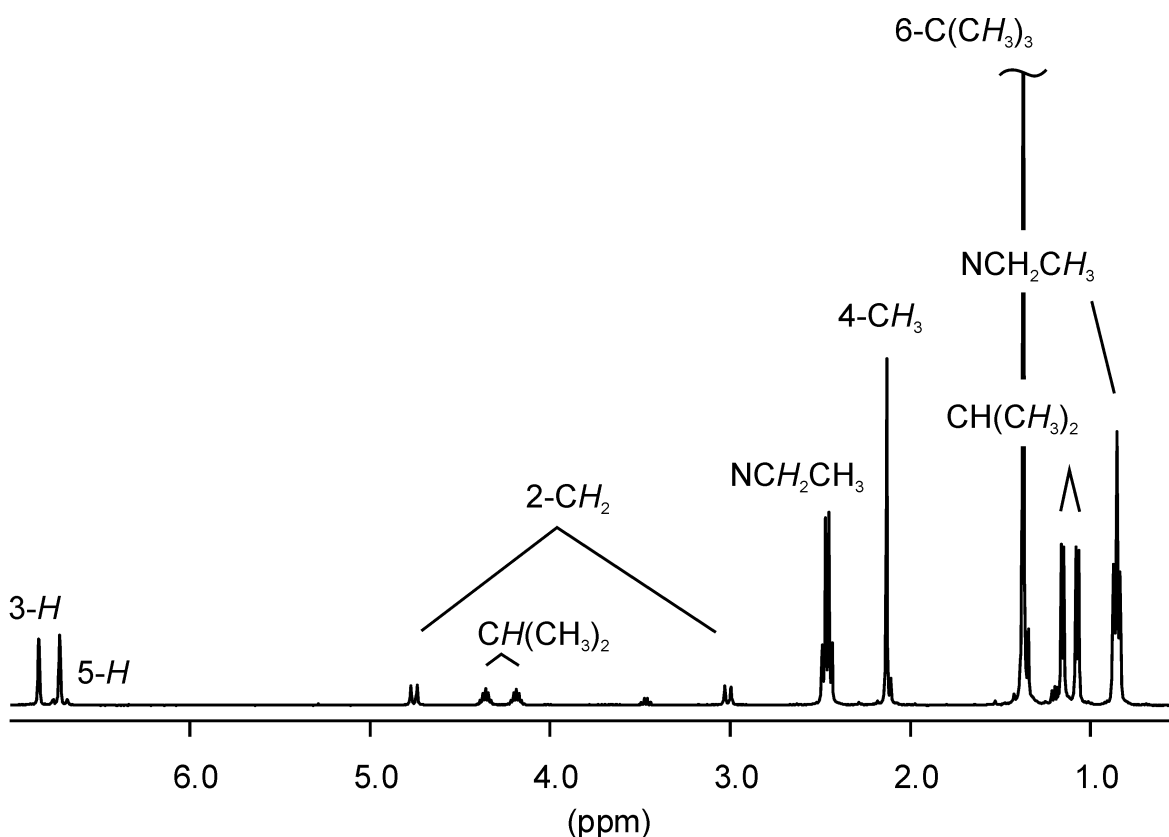
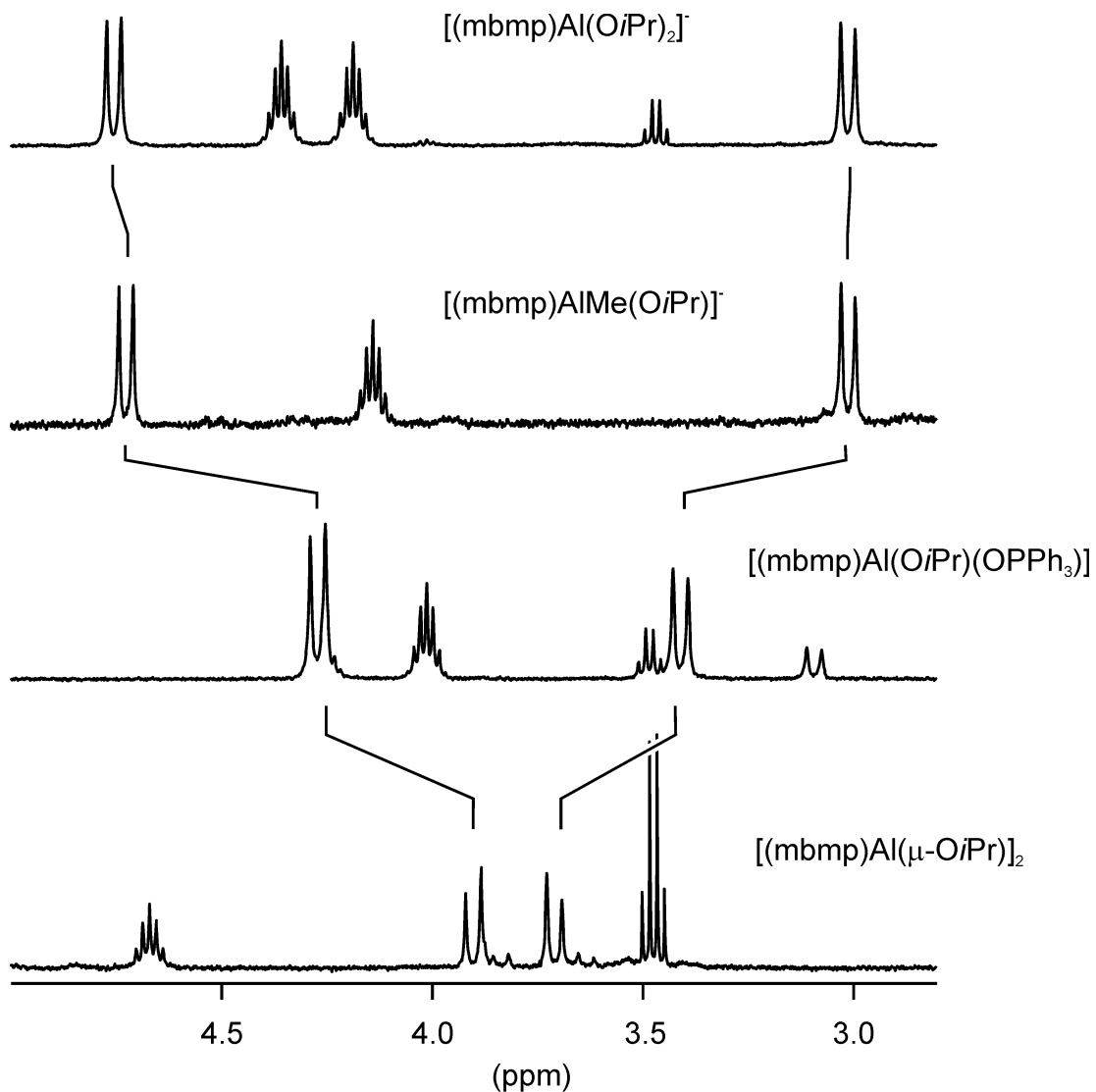


Abbildung 23. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (**36**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

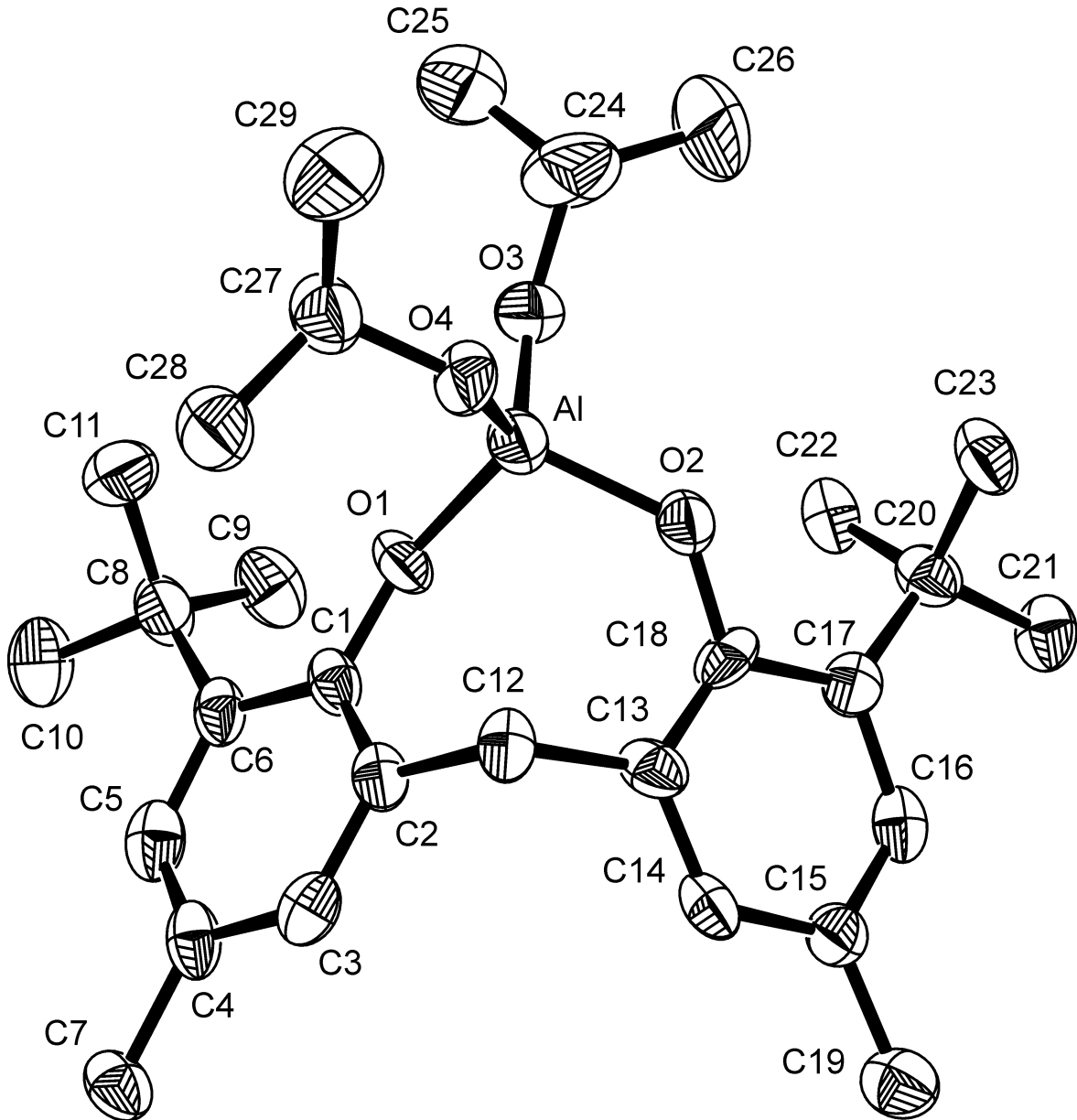
Protonen der Methylenbrücke  $[(\text{mbmp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]^-$ :  $\delta$  3.00 und 4.75 ppm,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.7$  Hz;  $[(\text{mmcp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]^-$ :  $\delta$  3.00 und 4.72 ppm,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.7$  Hz). Im Vergleich mit weiteren vierfach koordinierten Isopropanolatoaluminium-Komplexen verstärkt sich diese Aufspaltung mit zunehmender Ladungsdichte am Metallzentrum, welche eine Verstärkung der C-H...O Wechselwirkung zwischen in Richtung Metallzentrum zeigendem Methylenproton und Isopropanotosauerstoffatom hervorruft. Abbildung 24 stellt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von vier Isopropanolatoaluminium-Komplexen gegenüber. Die fast



**Abbildung 24.** Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Protonen der Methylenbrücke in  $[\text{NEt}_4][(\text{mbmp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]$  (**36**),  $[\text{NEt}_4][(\text{mbmp})\text{AlMe}(\text{O}i\text{Pr})]$  (**34**),  $(\text{mbmp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})(\text{OPPh}_3)$  (**40**) und  $[(\text{mbmp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2]$  (**26**) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

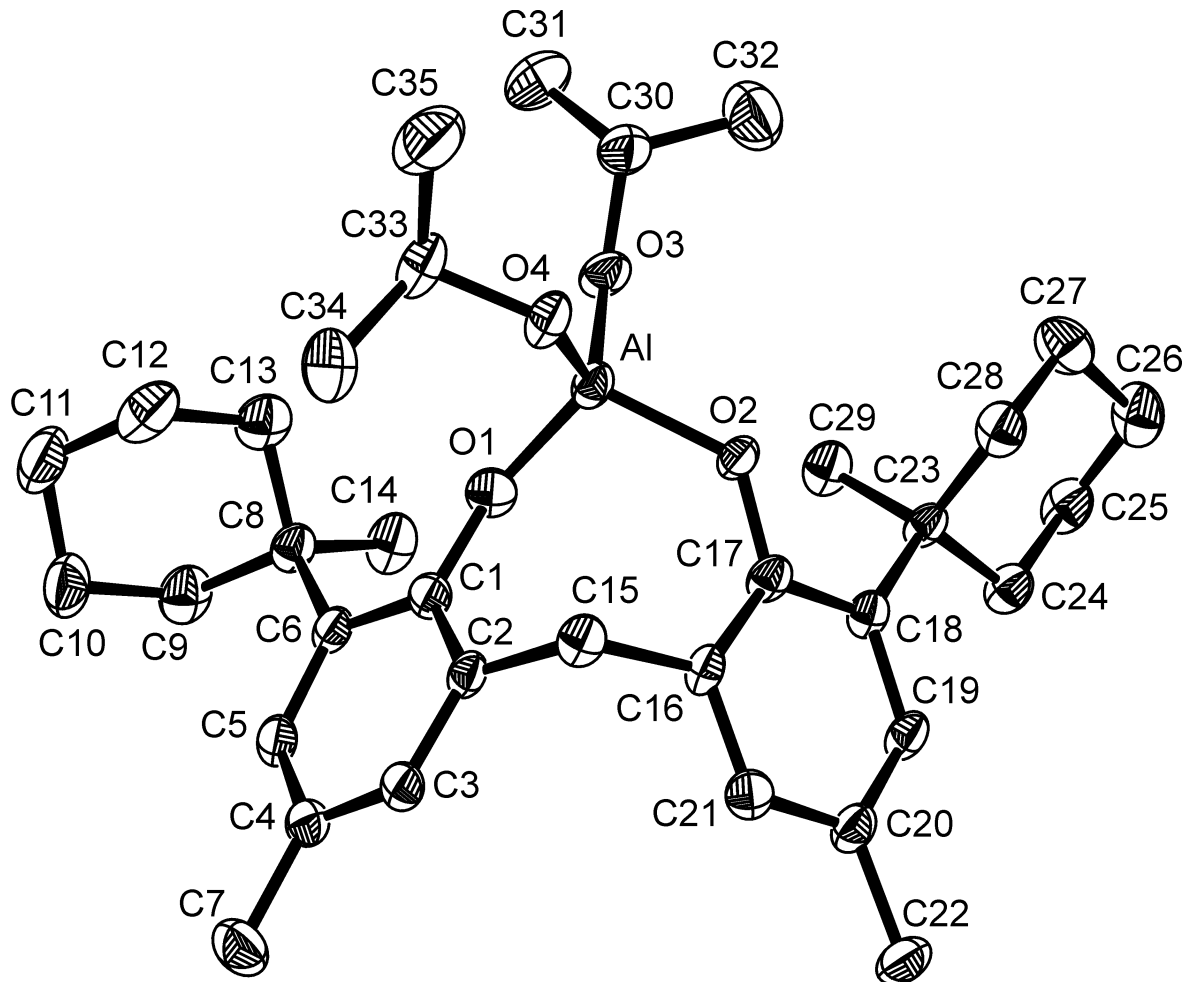


identische Aufspaltung in **34** und **36** ist ein Hinweis darauf, daß **34** in Lösung ausschließlich als *syn*-Isomer vorliegt. Auf das Triphenylphosphinoxid-Addukt [(mbmp)Al(O*i*Pr)(OPPh<sub>3</sub>)] (**40**) wird später näher eingegangen.



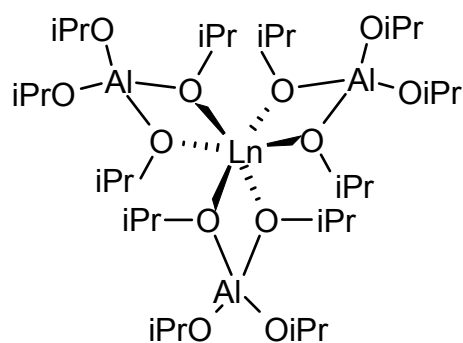
**Abbildung 25.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(mbmp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**36**) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 30 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Von den Aluminaten **36** und **37** ließen sich aus einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Diethylether Einkristalle erhalten, die kristallografisch untersucht wurden. Beide Kristallstrukturen bestätigen die pseudo  $C_s$ -Symmetrie mit tetraedrischer Koordination des Aluminiumzentrums durch die vier Sauerstoffatome (Abbildung 25 und Abbildung 26).



**Abbildung 26.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $[(\text{mmcp})\text{Al}(\text{OiPr})_2]^-$  (**37**) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das vorliegende  $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ -Strukturelement findet sich als einfachstes Beispiel in den häufig beschriebenen heterometallischen Alkoxiden  $\text{Ln}[\text{Al}(\text{OiPr})_4]_3$  ( $\text{Ln}$  = Seltenerdmetall) wieder, die sich formal von der vierkernigen Aluminiumtriisopropoxid-Modifikation  $\text{Al}[\text{Al}(\text{OiPr})_4]_3$  ableiten lassen.<sup>[161]</sup> In diesen Komplexen liegen ein sechs- und drei vierfach koordinierte Metallzentren mit sechs verbrückenden und sechs terminalen



**Abbildung 27.**  $\text{Ln}[\text{Al}(\text{OiPr})_4]_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb}$ ).<sup>[161]</sup>

Isopropanolatoliganden vor (Abbildung 27). Die durchschnittlichen Al-O-Bindungslängen innerhalb des Chelatringes in den einkernigen Aluminaten **36** und **37** betragen 1.76(1) bzw. 1.745(3) Å und liegen damit im Bereich der Phenolatosauerstoff-Aluminium-Bindungslängen vergleichbarer Aluminate (Tabelle 13, Tabelle 14).  $[(\text{ebbp})\text{Al}(\mu\text{-OiPr})_2]$

<b>36</b>		<b>37</b>	
Al-O1	1.74(1)	Al-O1	1.734(3)
Al-O2	1.77(1)	Al-O2	1.756(3)
Al-O3	1.71(1)	Al-O3	1.728(3)
Al-O4	1.74(1)	Al-O4	1.739(3)
O1-Al-O2	108.8(5)	O1-Al-O2	107.8(1)
O1-Al-O3	105.2(6)	O1-Al-O3	106.6(1)
O1-Al-O4	113.6(5)	O1-Al-O4	114.0(1)
O2-Al-O3	109.3(5)	O2-Al-O3	108.9(1)
O2-Al-O4	106.9(5)	O2-Al-O4	108.1(1)
O3-Al-O4	112.9(6)	O3-Al-O4	111.3(2)
Al-O1-C1	142(1)	Al-O1-C1	142.1(3)
Al-O2-C18	132(1)	Al-O2-C17	130.9(2)

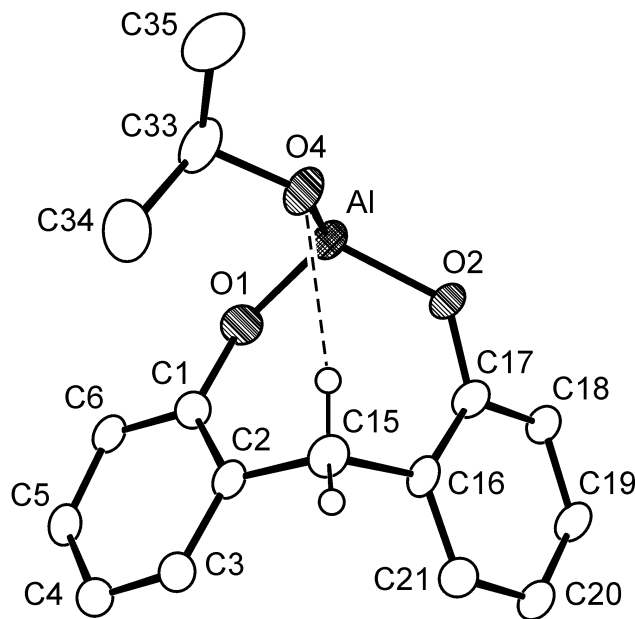
**Tabelle 13.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **36** und **37**.

(ebbp = 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)) als ungeladener Vergleichskomplex weist mit 1.694(3) Å eine kurze Al-O-Bindung auf, was durch seine dimere Struktur bedingt ist, die im Gegenzug die Al-O-Bindungen der verbrückenden Isopropanolatosauerstoffatome auf durchschnittlich 1.815(3) Å erhöht. Die Al-O-Bindungslängen der Isopropanolatosauerstoffatome der Aluminate **36** und **37** betragen 1.73(1) bzw. 1.734(3) Å und stehen in Einklang mit den entsprechenden Bindungslängen der Aluminate [Li(THF)<sub>2</sub>][(BINOL)Al(O*t*Bu)<sub>2</sub>] (1.735(4) Å) und (BHT)<sub>2</sub>Al(μ-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Li (1.733(5) Å). Die durch die Bisphenolato-Sauerstoffatome aufgespannten O-Al-O-Bindungswinkel von 108.8(5) (**36**) und 107.8(1)° (**37**) sind kleiner als die neutraler Bis(phenolato)komplexe wie [(ebbp)Al(μ-O*i*Pr)]<sub>2</sub> (119.0(2)°) oder (ebbp)Al(O*i*Pr)(OPPh<sub>3</sub>) (113.87(8)°). Gleichzeitig sind die O-Al-O-Bindungswinkel der Isopropanolatoliganden aufgeweitet (112.9(6) bzw. 111.3(2)°). Besonders das Triphenylphosphinaddukt besitzt eine zu **36** und **37** vergleichbare Koordinationssphäre, jedoch führt die erhöhte Ladungsdichte der Aluminate zu einer Verstärkung der C-H...O

Verbindung	A-O1/O2 <sup>a)</sup>	Al-O3/O4	O1-Al-O2	O3-Al-O4	Lit.
<b>36</b>	1.76(1)	1.73(1) <sup>b)</sup>	108.8(5)	112.9(6)	c)
<b>37</b>	1.745(3)	1.734(3) <sup>b)</sup>	107.8(1)	111.3(2)	c)
[Li(THF) <sub>2</sub> ][(BINOL)Al(O <i>t</i> Bu) <sub>2</sub> ]	1.751(4)	1.735(4) <sup>b)</sup>	104.4(2)	93.3(2)	[122b]
(BHT) <sub>2</sub> Al(μ-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li	1.738(5)	1.733(5) <sup>b)</sup>	109.4(2)	92.1(2)	[162]
(ebbp)Al(O <i>i</i> Pr)(OPPh <sub>3</sub> )	1.724(2)	1.701(2) <sup>d)</sup>	113.87(8)	103.80(9)	[126a]
[(ebbp)Al(OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]I	1.707(4)	1.747(4) <sup>b)</sup>	117.8(2)	102.7(2)	[127b]
[(ebbp)Al(μ-O <i>i</i> Pr)] <sub>2</sub>	1.694(3)	1.815(3) <sup>b)</sup>	119.0(2)	80.6(1)	[126a]
[NEt <sub>4</sub> ][(ebbp)AlMeCl]	1.729(4)	-	111.3(2)	-	[127a]

<sup>a)</sup> Mittelwert aus Al-O1 und Al-O2; <sup>b)</sup> Mittelwert aus Al-O3 und Al-O4; <sup>c)</sup> diese Arbeit; <sup>d)</sup> Al-O(*i*Pr).

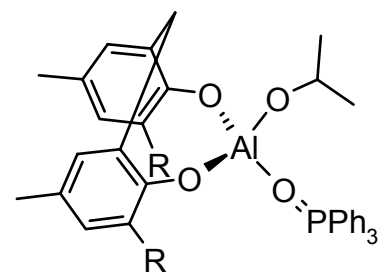
**Tabelle 14.** Vergleich von Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] von anionischen, neutralen und kationischen Bis(phenolato)aluminium-Komplexen. Die Numerierung der Atome im AlO<sub>4</sub>-Koordinations tetraeder wurde Abbildung 25 bzw. Abbildung 26 angepaßt.



**Abbildung 28.** ORTEP-Darstellung der C-H...O-Wechselwirkung in den Aluminaten **36** und **37** (die gezeigten zwei Protonen sind berechnet und nicht verfeinert).

Wechselwirkung zwischen Methylenbrücke und Isopropanolatosauerstoff, was die beobachtete Verzerrung verstärkt.<sup>[127a]</sup> Die Position der entsprechenden Protonen (Abbildung 28) wurde im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse der Aluminate nicht verfeinert.

Die zu den Darstellungen der quartären Ammoniumaluminate analoge Umsetzung des Isopropanolatokomplexes  $[(mbmp)Al(\mu-OiPr)]_2$  (**26**) mit dem Reaktionsprodukt aus Tetraphenylphosphoniumchlorid und Natriumisopropanolat führte nicht zum erwarteten quartären Phosphoniumaluminat  $[PPh_4]-(mbmp)Al(OiPr)_2$ . Unter den in Schema 15 skizzierten Bedingungen bildete sich das neutrale Triphenylphosphinoxidaddukt  $(mbmp)Al(OiPr)(OPPh_3)$  (**40**), welches durch Zersetzung des quartären Phosphoniumisopropanolates entstanden sein muß. Während der Isopropanolatokomplex **26** auch in koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF verbrückt vorliegt, wird durch das basischere Triphenylphosphinoxid die dimer

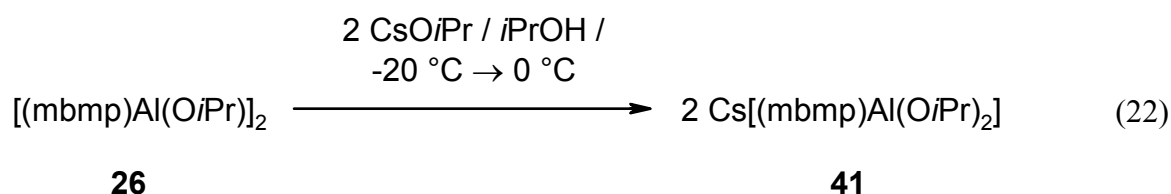


**40** (*syn*-Isomer)

Struktur aufgebrochen. Der Komplex fällt als farbloses Pulver an und läßt sich aus Diethylether und *n*-Pentan auskristallisieren. Ein mögliches weiteres Reaktionsprodukt ist dabei Cumol, das Reaktionsgemisch wurde diesbezüglich aber nicht genauer untersucht.

Komplex **40** liegt in Lösung wie das Chloromethylaluminat  $[(mbmp)AlMeCl]^-$  (**32**) als Gemisch aus zwei geometrischen Isomeren vor. Das Integrationsverhältnis der beiden Signalsätze (hervorgerufen durch den relativ zur Methylenbrücke im gebildeten Achtring *syn*- und *anti*-ständigen Isopropanolatoliganden, vgl. Abbildung 21) im  $^1H$ -NMR-Spektrum beträgt ungefähr 3:1, wie es auch für die literaturbeschriebenen Komplexe  $[(ebbp)AlMeBr]^-$  und  $(ebbp)AlMe(OPPh_3)$  bestimmt wurde.<sup>[127a]</sup> Im Gegensatz dazu wurde für  $(ebbp)Al(OiPr)(OPPh_3)$  in Lösung nur ein geometrisches Isomer beobachtet<sup>[126a]</sup>, was zum einen durch die unterschiedliche Substitution am verbrückten Bisphenolatoliganden aber zum anderen auch durch die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen hervorgerufen werden kann, insofern das koordinierende Triphenylphosphinoxid keinem dissoziativen Gleichgewicht unterliegt.

Alle dargestellten quartären Ammonium- und Phosphoniumaluminate liegen aufgrund des sterischen Anspruchs des Kations Ionenpaar-separiert vor. Erfolgt die Salzbildung dagegen zu Alkalialuminaten, wird die Assoziation von Kation und Aluminat (Alkoholatosauerstoff) auf weitere Umsetzungen oder eventuelle katalytische Aktivität maßgebend Einfluß ausüben. Dabei nimmt die Ionenpaar-Bildung in der Reihenfolge  $Li^+ \gg Na^+ > K^+ \geq Rb^+ \geq Cs^+$  ab, was durch die stärkere Kation-Anion-Wechselwirkung dominiert wird, trotz der gleichzeitig stärkeren Solvation der größeren Alkalikationen.<sup>[163]</sup> Aufgrund dieser Vorüberlegungen wurde neben den bereits diskutierten quartären Ammoniumaluminaten das Cäsiumaluminat  $Cs[(mbmp)Al(OiPr)_2]$  (**41**) entsprechend Gl. 22 durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten



Cäsiumisopropanolat mit **26** dargestellt. Der farblose Komplex ist im Gegensatz zu den quartären Ammoniumsalzen in Chloroform oder Dichlormethan kaum, in THF dagegen sehr gut löslich. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren zeigen im Vergleich zu den Spektren von **36** - **39** keine signifikanten Unterschiede: Für den Bisphenolatoliganden des Aluminates

---

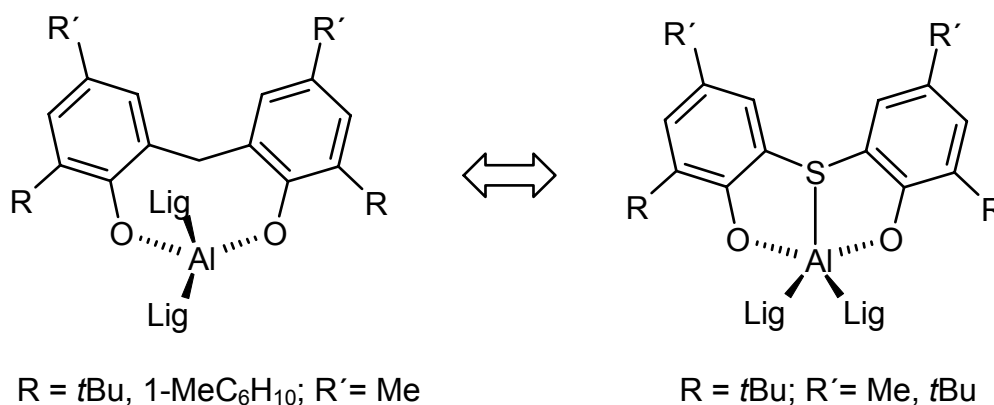
erscheint durch die Spiegelsymmetrie des Komplexes nur ein Signalsatz, und die Isopropanolatoliganden lassen sich als relativ zur Methylenbrücke *syn*- und *anti*-ständig unterscheiden.

## 2.1.4 Aluminiumkomplexe thioverbrückter Bisphenolatoliganden

### 2.1.4.1 Aluminiumkomplexe des tbmp- und tbbp-Liganden

#### Allgemeines

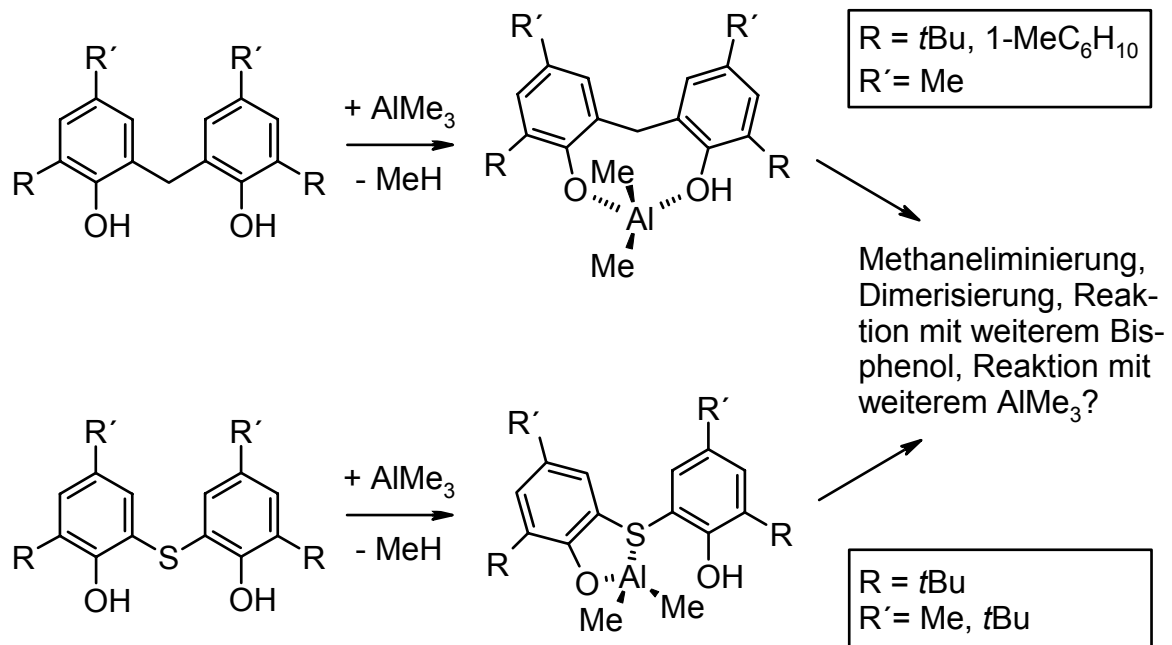
Der Übergang von methylenverbrückten zu thioverbrückten Bisphenolatoliganden ändert sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften der Aluminiumkomplexe. Die einschränkende Geometrie des Kohlenstoffs weicht der beweglicheren Schwefelbrücke, was es dem Bisphenol und den weiteren Liganden ermöglicht, die Koordinationssphäre um das Metallzentrum herum besser auszurichten. Zudem besitzt das Schwefelatom eine weitere Koordinationsmöglichkeit, wodurch der Chelatligand potentiell dreizählig wird. Die Thioether-Koordination ist i. A. schwächer als die entsprechende Ether-Koordination. So beträgt die Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_D$  des Adduktes  $\text{AlMe}_3(\text{OEt}_2)$   $84.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gegenüber  $70.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für  $\text{AlMe}_3(\text{SEt}_2)$ .<sup>[164]</sup> Während die Hybridisierung des Sauerstoffatoms in Ether-Komplexen durch die zumeist planare  $\text{Al-OR}_2$ -Geometrie eher  $\text{sp}^2$  entspricht, führt die Hybridisierung des Schwefels zu pyramidalen Lewis Säure-Base Komplexen, wodurch die prinzipielle Konformation des bereits mehrfach erwähnten Achtrings in Komplexen methylenverbrückter Bisphenolatoliganden auch für thioverbrückte Bisphenolatoliganden erhalten bleibt.<sup>[164]</sup> Die bevorzugt tetraedrische Koordination des Aluminiumzentrums in den Komplexen des mbmp- und mmcp-Liganden wird durch eine trigonal-bipyramidale Geometrie ersetzt (Abbildung 29). Darüber hinaus wirkt die Koordinationsfähigkeit der Schwefelbrücke stabilisierend auf Intermediate, die im Verlauf der zweifachen Deprotonierung des



**Abbildung 29.** Die zusätzliche dative Bindung der Schwefelbrücke (Lig = neutraler (Lewis-Base) oder anionischer Ligand).



verbrückten Bisphenols unter Bildung eines dianionischen Liganden entstehen. Für die zweifach donorfunktionalisierten Liganden vom Salen-Typ wurde eine stufenweise Insertion des Aluminiums in den vierzähligen Liganden vorgeschlagen, bei der Trialkylaluminium unter Eliminierung einer Alkylgruppe und gleichzeitiger Koordination an ein Stickstoffatom zunächst einen „halb-insertierten“ 1:1 Komplex bildet.<sup>[115n]</sup> Erst langsam erfolgt weitere Alkaneliminierung unter Bildung des stabilen Monoalkylkomplexes. Den Transfer dieser stufenweisen Insertion auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten methylen- und thioverbrückten Bisphenolatoliganden zeigt Schema 16. Im Fall der mbmp- und mmcp-Komplex-Bildung kann intramolekulare Stabilisierung des halb-insertierten Metallzentrums nur über die zweite Phenolfunktion erfolgen, womit der achtgliedrige Ring bereits vorgegeben ist. Für die thioverbrückten tbmp- und tbbp-Komplexe ist eine entropisch günstigere intramolekulare Stabilisierung durch das Schwefelatom unter Bildung eines Fünfrings naheliegender. Der achtgliedrige Ring ist in diesem Fall noch nicht vorgegeben und weitere Reaktionen, zum Beispiel Alkaneliminierung durch ein weiteres Molekül Bisphenol oder Trimethylaluminium, könnten mit dem unmittelbaren Ringschluß konkurrieren.

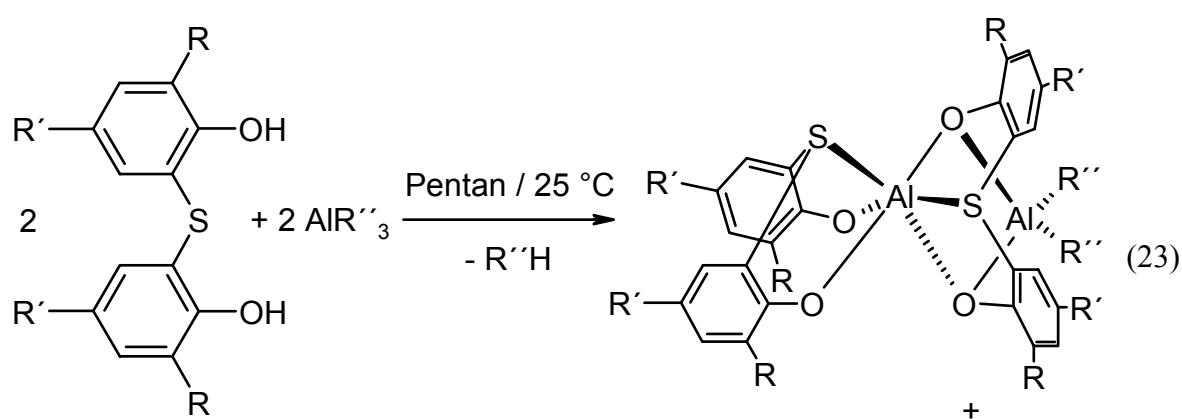


**Schema 16.** Die vorgeschlagene stufenweise Al-Insertion in die methylen- und thioverbrückten Bisphenole mit Augenmerk auf die unterschiedliche Stabilisierung des tetraedrisch koordinierten Metallzentrums.

Lediglich 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (tbmpH<sub>2</sub>, **20**) wurde jüngst in der Literatur als Ligandenvorläufer zur Darstellung eines Aluminiumkomplexes erwähnt.<sup>[128]</sup> Weitergehende Untersuchungen von Aluminiumverbindungen thioverbrückter Bisphenolatoliganden haben bisher nicht stattgefunden.

### Alkylkomplexe

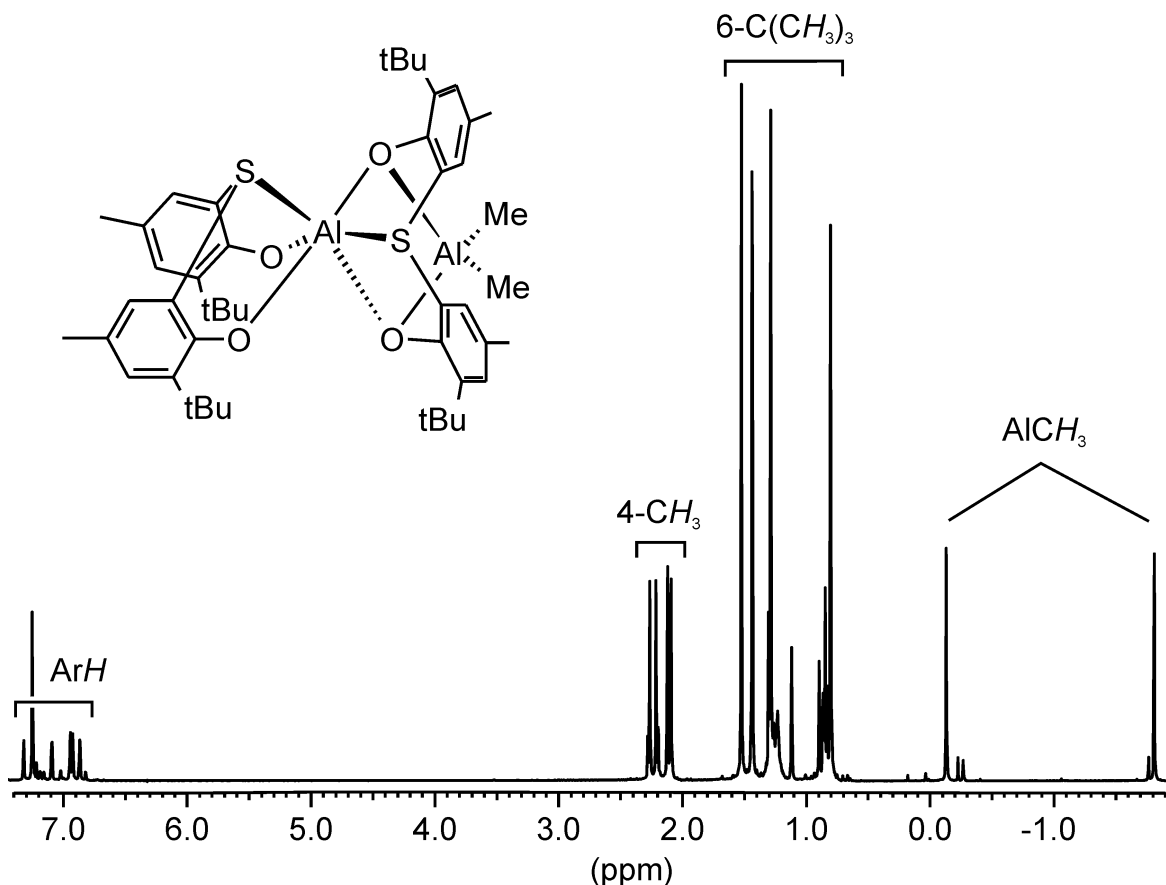
Die äquimolare Umsetzung der Bisphenole tbmpH<sub>2</sub> (**20**) oder tbbpH<sub>2</sub> (**21**) mit Trialkylaluminium AlR<sub>3</sub> (R = Me, Et) bei Raumtemperatur in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln führte entsprechend Gl. 23 unter Gasentwicklung zu den farblosen Produkten „(tbmp)AlMe“ (**42**), „(tbmp)AlEt“ (**43**) und „(tbbp)AlMe“ (**44**). Erstaunlicherweise zeigen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aller drei Verbindungen nicht die durch Dimerisierung über je ein Phenolatosauerstoffatom hervorgerufenen zwei Signalsätze für den Chelatliganden, wie sie sich bei den entsprechenden Komplexen methylenverbrückter Bisphenolatoliganden beobachten ließen (Kapitel 2.1.3.1, S. 64). Im Fall der tbmp-Verbindungen **42** und **43** tritt vielmehr, wie in Abbildung 30 am Beispiel des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von „(tbmp)AlMe“ in CDCl<sub>3</sub> gezeigt, eine Vervierfachung der tbmp- und eine Verdopplung der Al-Alkyl-Resonanzen (chemische Verschiebungen δ **42** <sup>1</sup>H: -1.78, -0.10 ppm, <sup>13</sup>C: -11.9, -5.1 ppm; **43** (AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) <sup>1</sup>H: -1.11, 0.4-1.2 ppm, <sup>13</sup>C: -1.3, 4.7 ppm) auf. Ähnlich verhält es sich für den Methyl-Komplex des tbbp-Liganden: Der an das Metallzentrum gebundenen Methylgruppe lassen sich zwei Resonanzen bei δ -1.77 und



weitere Komplexe

	R	R'	R''	%
<b>42</b>	<i>t</i> Bu	Me	Me	87
<b>43</b>	<i>t</i> Bu	Me	Et	78
<b>44</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Me	89

-0.09 ppm zuordnen. Der Bereich der *tert*-Butyl-Resonanzen des Chelatliganden ist für diese Verbindung aber zu komplex, als daß sich wie im Fall der *tbmp*-Verbindungen ein vierfacher Signalsatz zuordnen ließe.



**Abbildung 30.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**42**) in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Vervielfachung der Signale läßt die gleichzeitige Koordination von zwei Bisphenolatoliganden an dem selben Metallzentrum vermuten. Durch das Vorhandensein zweier stereoisomerer dimerisierter Komplexe vom Typ  $[(\text{tbmp})\text{AlR}]_2$  bzw.  $[(\text{tbbp})\text{AlR}]_2$  ließe sich auch eine Signalverdopplung erklären, jedoch wäre in diesem Fall mit unterschiedlichen Signalintensitäten zu rechnen, da eine solche Isomerbildung kaum statistisch erfolgt. Die Bildung der Bis(ligand)komplexe  $(\text{tbmp})_2\text{Al}$  bzw.  $(\text{tbbp})_2\text{Al}$  erfolgt unter zusätzlicher Verbrückung zwischen zwei Phenolatosauerstoffatomen durch eine  $\text{AlR}_2$ -Einheit, wodurch die bimetallichen chiralen Komplexe  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{R}_2$  und  $(\text{tbbp})(\mu\text{-tbbp})\text{Al}_2\text{R}_2$  entstehen. Die gleichzeitige oktaedrische (eine Wechselwirkung der Schwefelbrücke vorausgesetzt) und tetraedrische Koordination ist in der Komplexchemie des Aluminiums nicht ungewöhnlich und findet sich in der bereits erwähnten Aluminiumtriisopropoxid-Modifikation  $\text{Al}[\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_4]_3$  wieder (vgl. Abbildung 27). Die

strukturell davon abzuleitenden tetrametallischen Verbindungen  $[Al\{(\mu-OR')_2AlR_2\}_3]$  besitzen statt der vier terminalen  $Al(OiPr)_2$ -Einheiten entsprechende  $AlR_2$ -Einheiten.<sup>[165]</sup> In Komplexen verbrückter Bisphenolatoliganden wurde die  $AlR_2$ -Einheit besonders bei mehrkernigen Verbindungen der Liganden vom SALAN-Typ beschrieben.<sup>[136c-e]</sup>

Aus einer Lösung von **42** in *n*-Hexan konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Einkristalle erhalten werden, welche kristallografisch untersucht wurden (Tabelle 15, Abbildung 31). Die Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall bestätigt die oktaedrische Koordination eines Aluminiumzentrums durch zwei Bisphenolatoliganden

Al1-O1	1.770(5)	O3-Al1-S2	83.3(2)
Al1-O2	1.777(5)	O4-Al1-S1	95.1(2)
Al1-O3	1.896(5)	O4-Al1-S2	79.2(2)
Al1-O4	1.986(5)	S1-Al1-S2	88.20(9)
Al1-S1	2.449(3)	Al1-O1-C1	121.1(4)
Al1-S2	2.517(3)	Al1-O2-C13	124.2(5)
Al2-O3	1.878(5)	Al1-O3-C23	117.4(4)
Al2-O4	1.877(5)	Al1-O4-C35	122.4(4)
Al2-C45	1.940(8)	C2-S1-C12	102.7(39)
Al2-C46	1.941(8)	C24-S2-C34	110.2(3)
O1-Al1-O2	103.1(2)	Al1-O3-Al2	98.3(2)
O1-Al1-O3	100.5(2)	O3-Al2-O4	82.7(2)
O1-Al1-O4	92.2(2)	O3-Al2-C45	112.1(3)
O1-Al1-S1	87.2(2)	O3-Al2-C46	111.0(3)
O2-Al1-O3	97.6(2)	O4-Al2-C45	112.8(3)
O2-Al1-S1	85.7(2)	O4-Al2-C46	113.1(3)
O2-Al1-S2	85.5(2)	C45-Al2-C46	119.4(4)
O3-Al1-O4	79.4(2)		

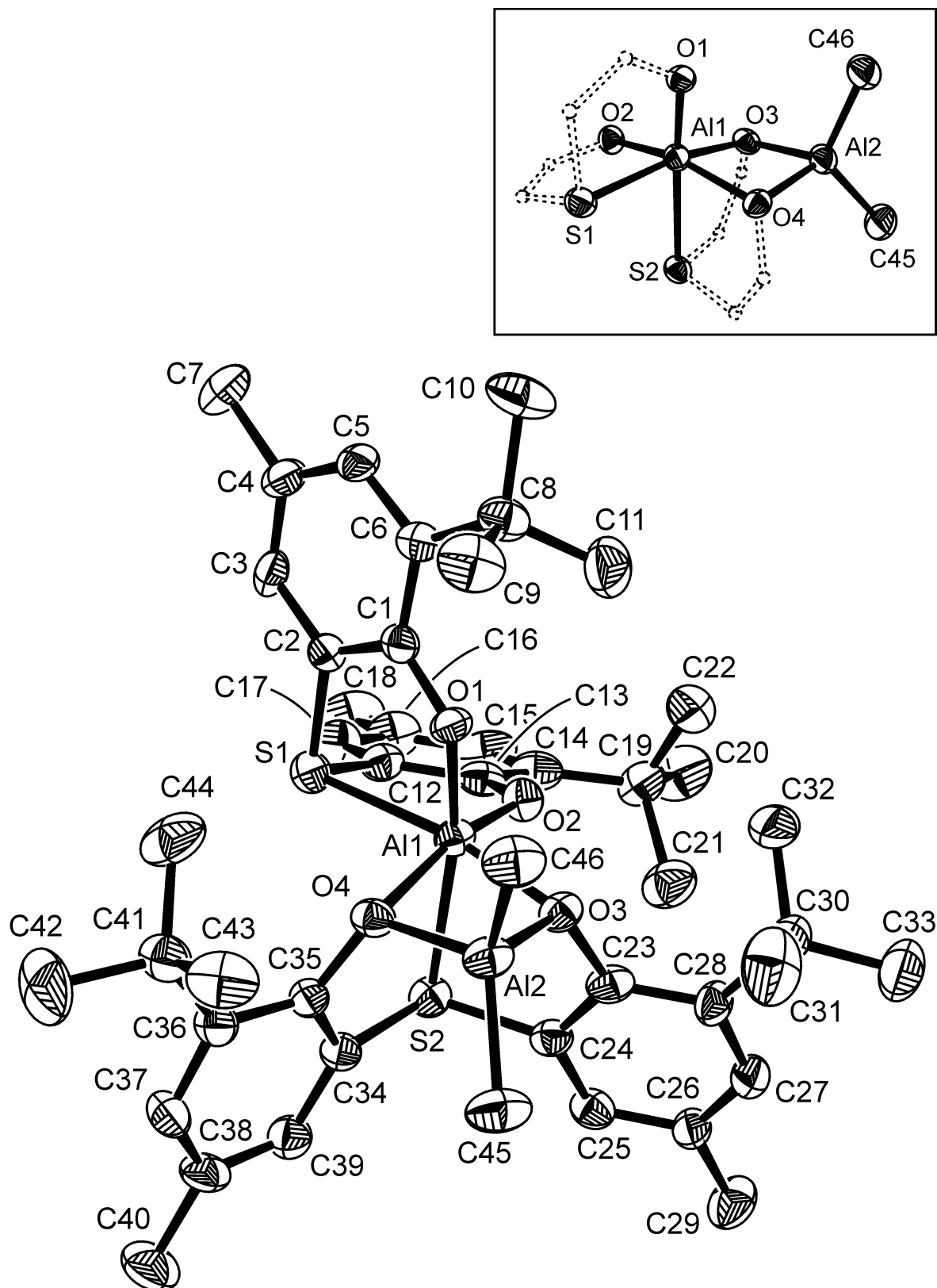
**Tabelle 15.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **42**.

Verbindung	Al-S	Literatur
<b>42</b>	2.449(3) (A11-S1), 2.517(3) (A11-S2)	a)
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-SMe)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.734(6), 2.714(4), 2.767(4) <sup>b)</sup>	[150a]
[Al( $\mu$ -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-SMe) <i>i</i> Bu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.778(1)	[150a]
[Al( $\mu$ -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SMe)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.990	[166]
[Al( $\mu$ -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SMe) <i>i</i> Bu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.95(1)	[164]
[Al( $\mu$ -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S)Me <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.634(1), 2.673(1) <sup>c)</sup>	[167]

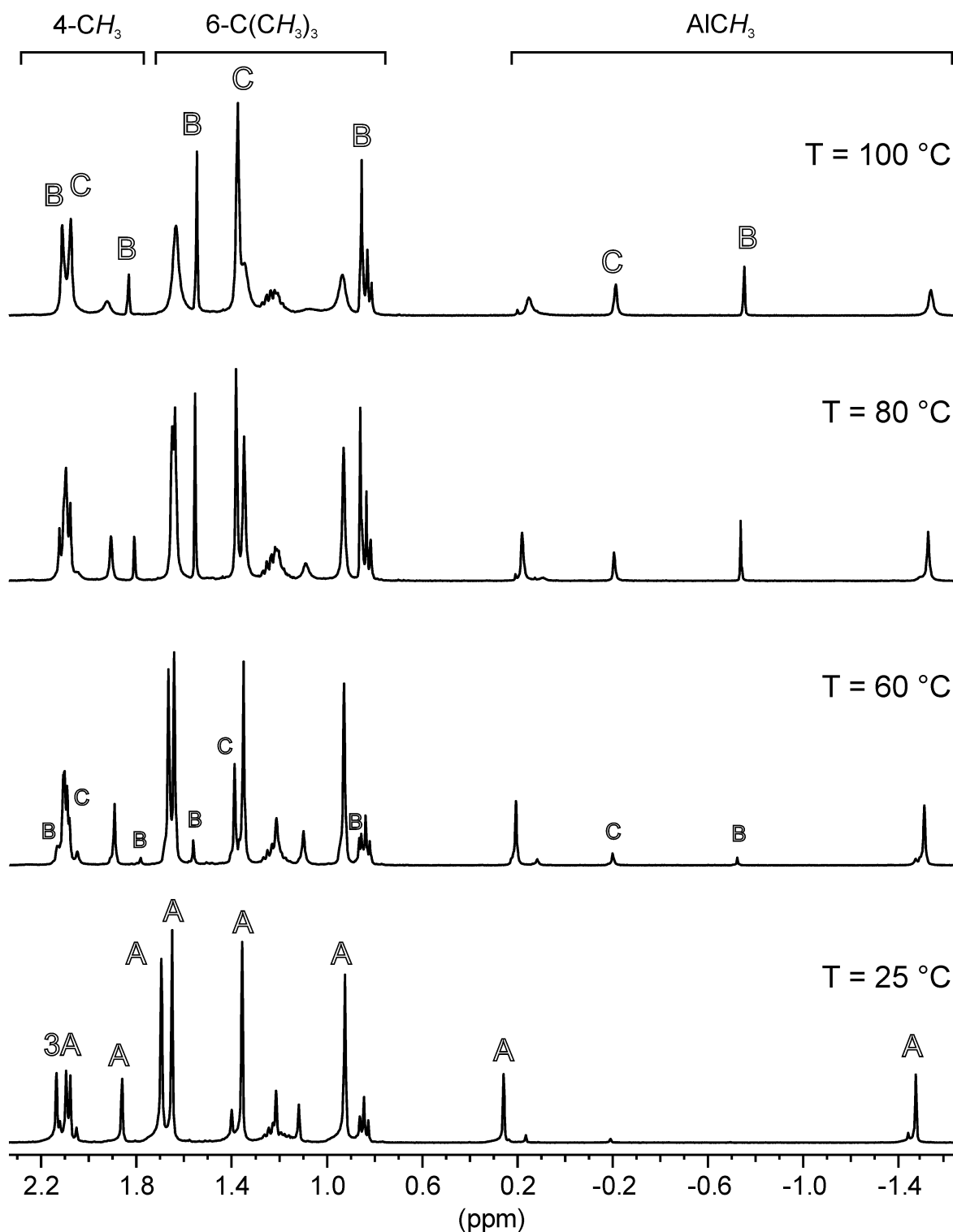
<sup>a)</sup> diese Arbeit; <sup>b)</sup> Die Elementarzelle enthält 1.5 Dimere in der asymmetrischen Einheit. <sup>c)</sup> Angegeben sind die Bindungslängen zu den Thioether-Schwefelatomen in beiden Dimerhälften.

**Tabelle 16.** Vergleich von Al-S-Bindungslängen [Å] verschiedener Organoaluminium-Thioether-Derivate.

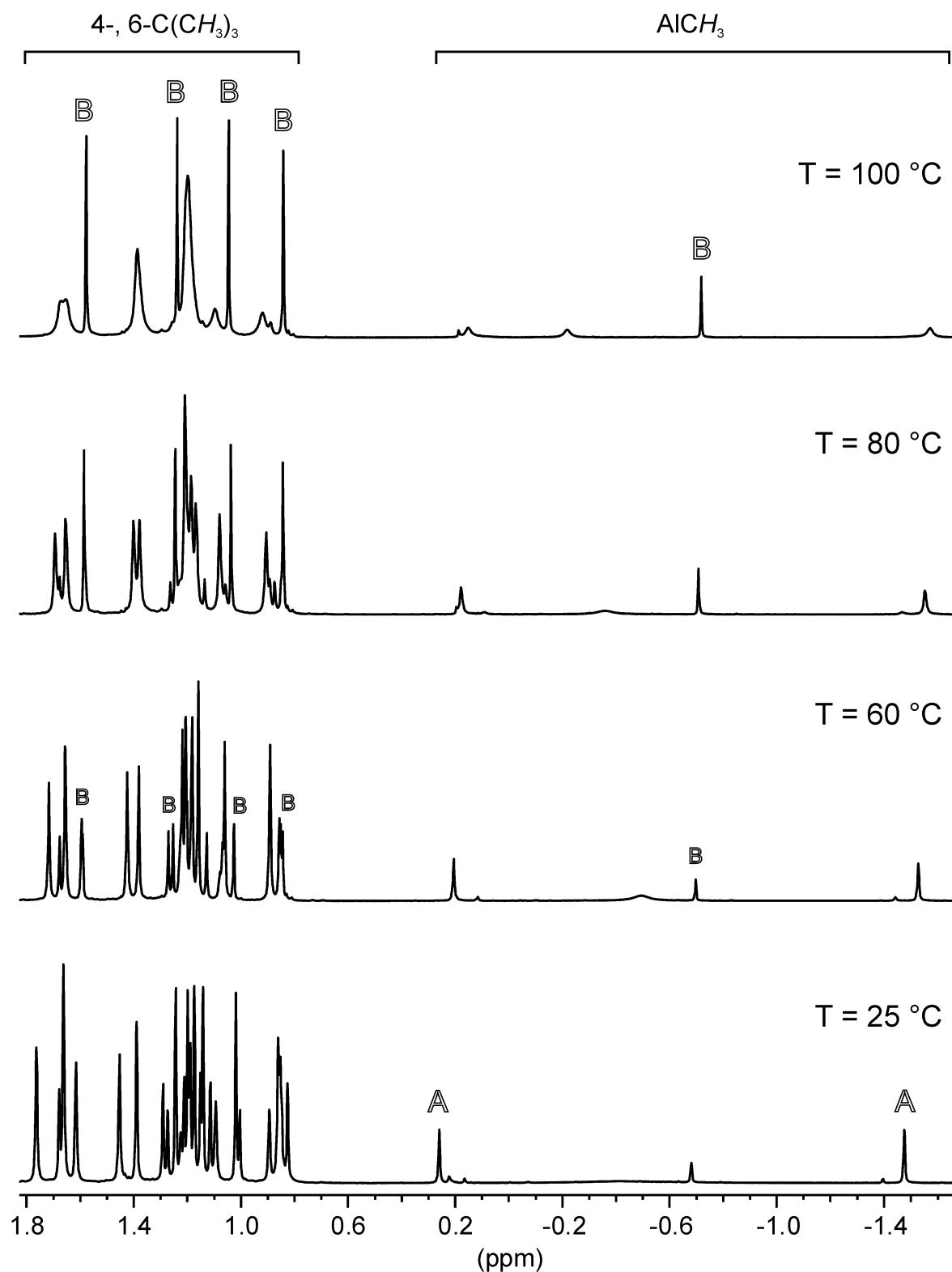
unter *cis*oider Anordnung der beiden Schwefelatome. Auch in der homoleptischen Bis(ligand)verbindung des Titans (tbmp)<sub>2</sub>Ti sind die beiden Schwefelatome *cis*-ständig, was diese Geometrie als die Bevorzugte erscheinen läßt.<sup>[168]</sup> Das zweite Aluminiumzentrum koordiniert unter Ausbildung des planaren Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rings symmetrisch an zwei Phenolatosauerstoffatome eines Bisphenolatoliganden und wird zusammen mit zwei Methylgruppen tetraedrisch koordiniert. Die Al-O-Bindungslängen der verbrückenden Sauerstoffatome fallen mit 1.896(5) und 1.986(5) Å im Vergleich zu durchschnittlichen Al-O-Bindungslängen verbrückender Phenolatosauerstoffatome von 1.85 - 1.88 Å (vergl. Tabelle 10) verhältnismäßig lang aus, was auf die hohe Koordinationszahl von Sechs zurückzuführen ist. Die entsprechenden Bindungsabstände zum tetraedrisch koordinierten Al-Zentrum liegen mit 1.878(5) und 1.877(5) Å wieder im üblichen Bereich.<sup>[122a,146,147,148,151]</sup> Die Al-S-Bindungsabstände des dreizähligen Liganden sind mit 2.449(3) und 2.517(3) Å ungewöhnlich kurz (Tabelle 16). Im fünffach koordinierten Komplex [Al( $\mu$ -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-SMe)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[150a]</sup> ist die dative Al-S-Bindung mit 2.714(4) bis 2.767 Å ungleich schwächer, im entsprechenden Thioether [Al( $\mu$ -OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SMe)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[166]</sup> beträgt sie sogar nur 2.990 Å.



**Abbildung 31.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (42) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 30 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.



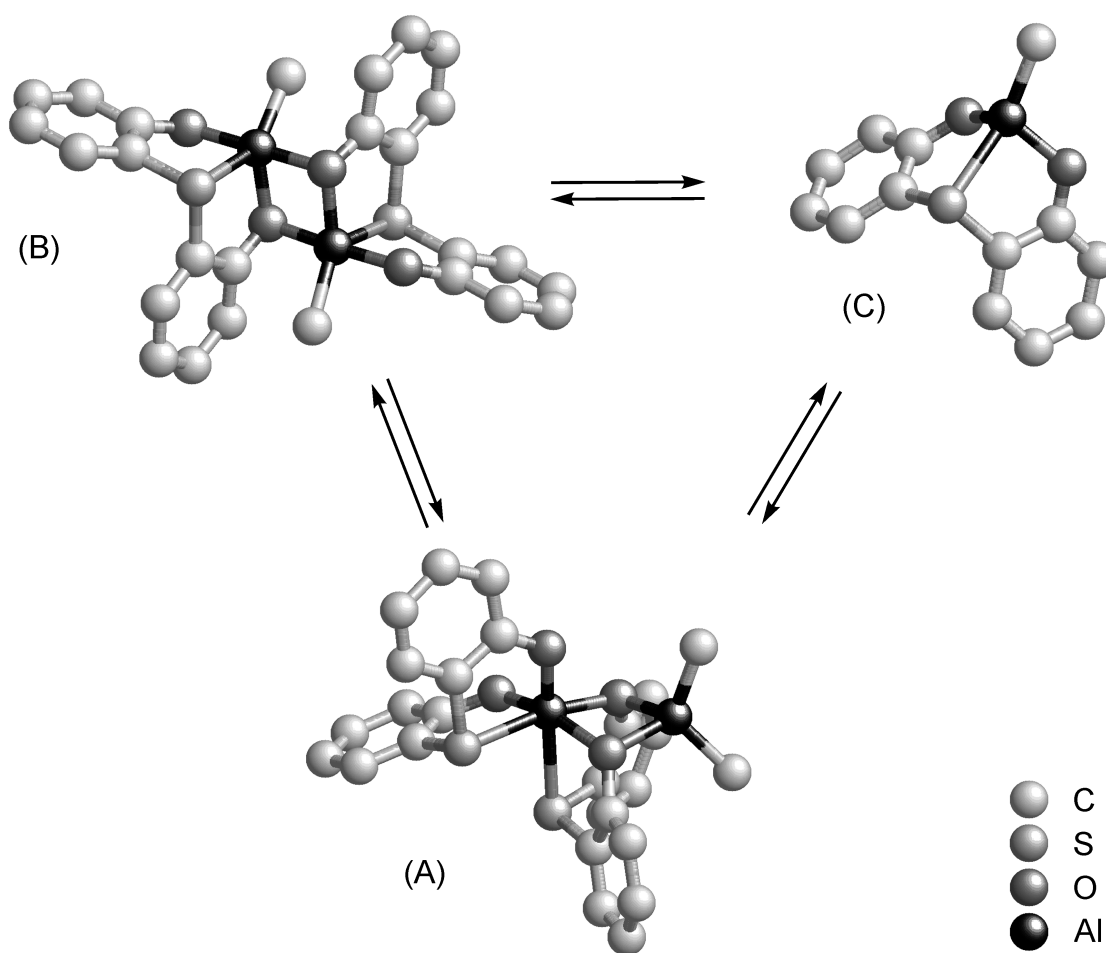
**Abbildung 32.** Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **42** in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br (auf die Darstellung des aromatischen Bereichs wurde verzichtet). Die mit A gekennzeichneten Signale wurden (tbmp)(μ-tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> zugeordnet, ebenso B zu [(tbmp)AlMe]<sub>2</sub> und C zu (tbmp)AlMe.



**Abbildung 33.** Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **44** in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br (auf die Darstellung des aromatischen Bereichs wurde verzichtet). Die mit A gekennzeichneten Signale wurden (tbbp)(μ-tbbp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> zugeordnet, die mit B gekennzeichneten [(tbbp)AlMe]<sub>2</sub>.



Die Komplexität der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von „(tbbp)AlMe“ (**44**) im Bereich der *tert*-Butyl-Resonanzen legt nahe, daß sich in Lösung neben der diskutierten bimetallicen Struktur weitere Spezies im Gleichgewicht befinden, zumal auch „(tbmp)AlMe“ (**42**) trotz mehrerer Reinigungsversuche immer weitere Signale schwacher Intensität im Bereich der Methyl- und *tert*-Butyl-Substituenten aufweist. Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zwischen 25 °C und 100 °C in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  aufgenommen (Abbildung 32 und Abbildung 33). Die Spektren zeigen mit steigender Temperatur eine deutliche reversible Verbreiterung der ursprünglichen Resonanzen (A). Gleichzeitig verstärken sich scharfe Al-Me-Resonanzen bei  $\delta$  -0.75 (80 °C, **42**) und -0.70

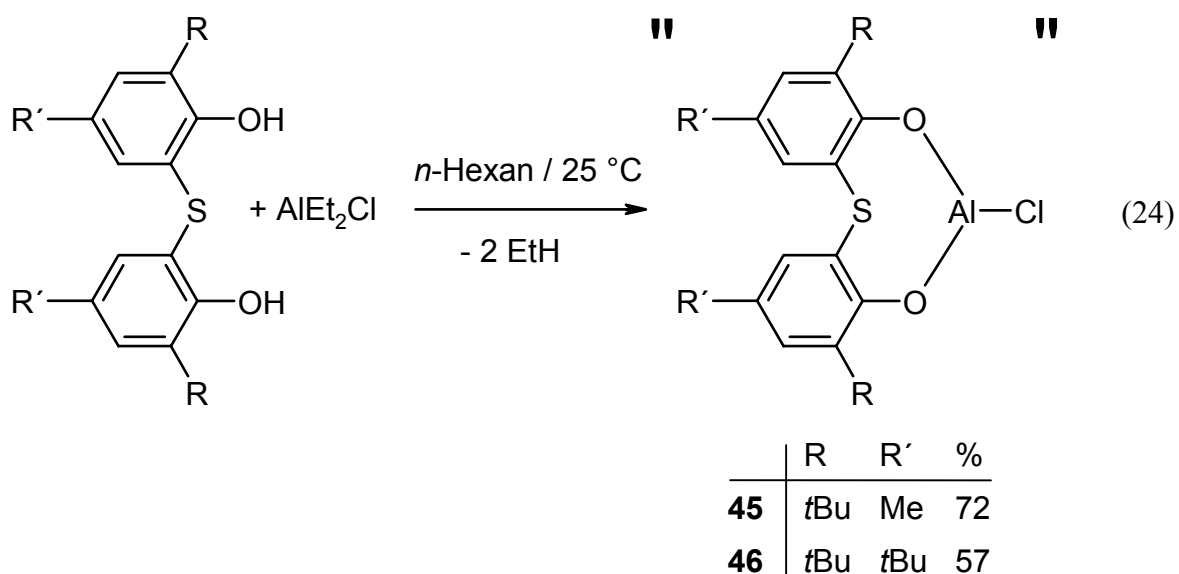


**Schema 17.** Das vorgeschlagene Gleichgewicht zwischen  $(\text{Lig})(\mu\text{-Lig})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (A),  $[(\text{Lig})\text{AlMe}]_2$  (B) und  $(\text{Lig})\text{AlMe}$  (C) in Lösung (Lig = tbmp, tbbp). A ist die „Ball-and-Stick“-Darstellung der Struktur im Festkörper, B und C wurden davon abgeleitet. Die Alkylsubstituenten am Phenylring wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

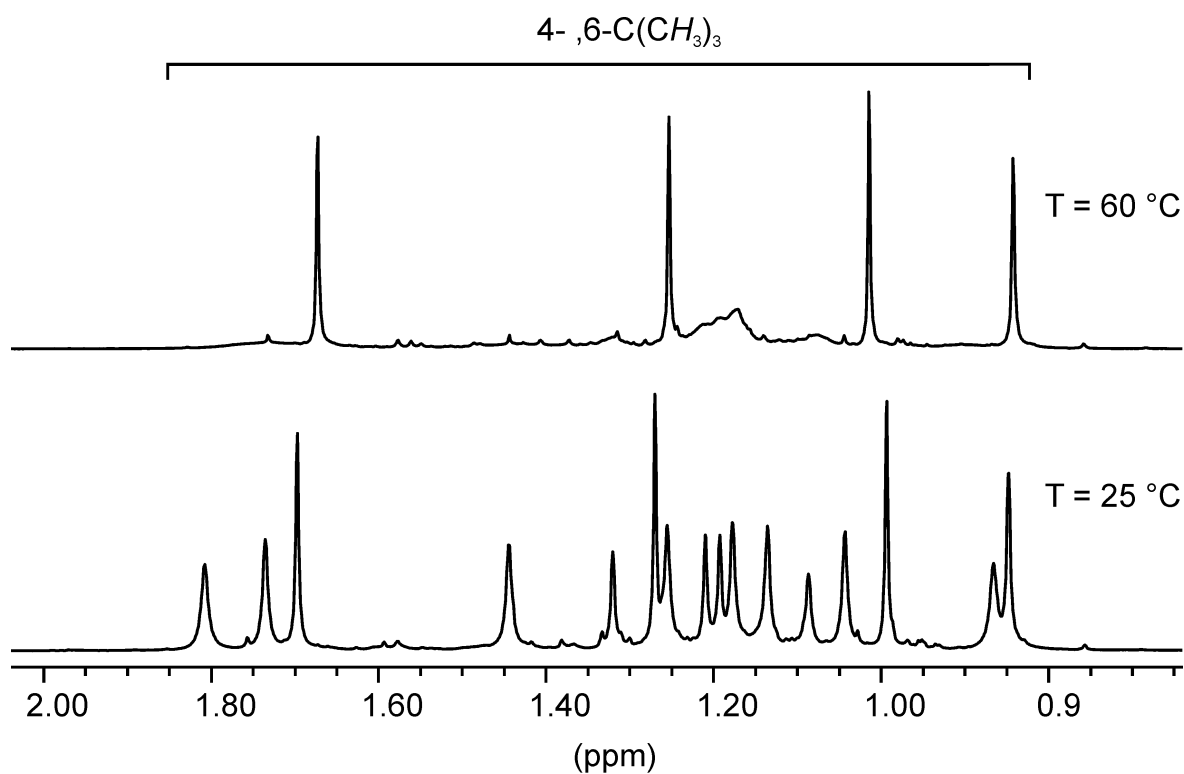
ppm (80 °C, **44**) und besonders im Fall des tbbp-Komplexes **44** läßt sich der verdoppelte Signalsatz für den verbrückten Bisphenolatoliganden erkennen (B), wie er auch in den bereits diskutierten Spektren der über je ein Phenolatosauerstoffatom dimerisierten Komplexe [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub> (**23**) und [(mmcp)AlMe]<sub>2</sub> (**24**) auftritt. Für den tbmp-Komplex **42** läßt sich noch ein weiterer Signalsatz für den Bisphenolatoliganden und eine Al-Me-Resonanz bei -0.22 ppm (80 °C) beobachten (C). Diese zusätzlichen Resonanzen lassen sich durch die Bildung des monomeren Komplexes (tbmp)AlMe erklären. Durch die Donorfunktion der Schwefelbrücke wird das Metallzentrum dieser monomeren Spezies tetraedrisch koordiniert, was im Fall der methylenverbrückten Bisphenolate die bevorzugte Geometrie ist (vgl. Kapitel 2.2). Um die Zuordnung der Resonanzen zu überprüfen, wurde von dem monomeren, fünffach koordinierten Diethylether-Addukt (tbmp)AlMe(Et<sub>2</sub>O) (**54**), auf dessen Darstellung später eingegangen wird, ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br bei 80 °C aufgenommen. Bei dieser Temperatur ist der Diethylether kaum gebunden und die Signale der vierfach koordinierten Spezies sollten Signalsatz C in Abbildung 32 entsprechen. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der 6-*tert*-Butyl-, 4-Methyl- und Al-Methyl-Resonanzen von **54** (-0.29 (Al-CH<sub>3</sub>), 1.38 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.10 ppm (4-CH<sub>3</sub>)) und Spezies C (-0.22 (Al-CH<sub>3</sub>), 1.37 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.09 (4-CH<sub>3</sub>)) bestätigt die Theorie. Die Integration der Signale A, B und C bei einer Temperatur von 100 °C ergibt für Komplex **42** ein Verhältnis von 12:3:5, die der Signale A und B für Komplex **44** ein Verhältnis von 7:3. Ein monomeres Komplex (tbbp)AlMe läßt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **44** anhand der Resonanzen nicht beobachten, was eventuell auf ihre starke Verbreiterung zurückzuführen ist. In Schema 17 ist das in Lösung vorgeschlagene Gleichgewicht zwischen bimetallischem Komplex A (sechs- und vierfach-Koordination), dimerem Komplex B (fünffach-Koordination) und monomerem Komplex C (vierfach-Koordination) zusammengefaßt.

## Chlorokomplexe

Strukturell unterscheiden sich die Alkyl- und Chlorokomplexe der methylenverbrückten Bisphenolatoliganden in Lösung und im Feststoff nicht: Das Zentralmetall wird durch Dimerisierung über je ein Phenolatosauerstoffatom tetraedrisch koordiniert und sowohl der Alkyl- als auch der Chloroligand nehmen terminale Positionen ein (vgl. Kapitel 2.2.1). Durch die Umsetzung der thioverbrückten Bisphenole mit äquimolaren Mengen  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  in *n*-Hexan entsprechend Gl. 24 sollte untersucht werden, ob das in Lösung beobachtete Gemisch verschiedener Spezies der *t*bp- und *t*bbp-Alkyl-Komplexe auch hier auftritt. Die Verbindungen „(*t*bp) $\text{AlCl}$ “ (**45**) und „(*t*bbp) $\text{AlCl}$ “ (**46**) fielen als farblose Pulver in moderaten Ausbeuten an. In ihren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen sich keine Al-Et-Resonanzen erkennen, weshalb von quantitativer Alkaneliminierung ohne reversible Freisetzung von HCl ausgegangen werden kann. In Abbildung 34 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von „(*t*bbp) $\text{AlCl}$ “ in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  unter Vernachlässigung der aromatischen



Region dargestellt. Bei Raumtemperatur geben 16 Signale im Bereich zwischen 1.01 und 1.97 ppm (4,6-*tert*-Butyl) keinen Aufschluß über die in Lösung vorliegenden Spezies. Vier Resonanzen bei chemischen Verschiebungen  $\delta$  von 1.01, 1.15, 1.43 und 1.86 ppm erscheinen deutlich schärfer. Das Spektrum erfährt bereits bei einer Temperatur von 60 °C eine sehr starke Signalverbreiterung, von der nur diese vier Resonanzen ausgenommen sind. Aufgrund des zweifachen Signalsatzes für den Chelatliganden scheint es sich dabei um die dimere Verbindung  $[(\text{tbbp})\text{AlCl}]_2$  zu handeln. Weitere Temperaturerhöhung auf

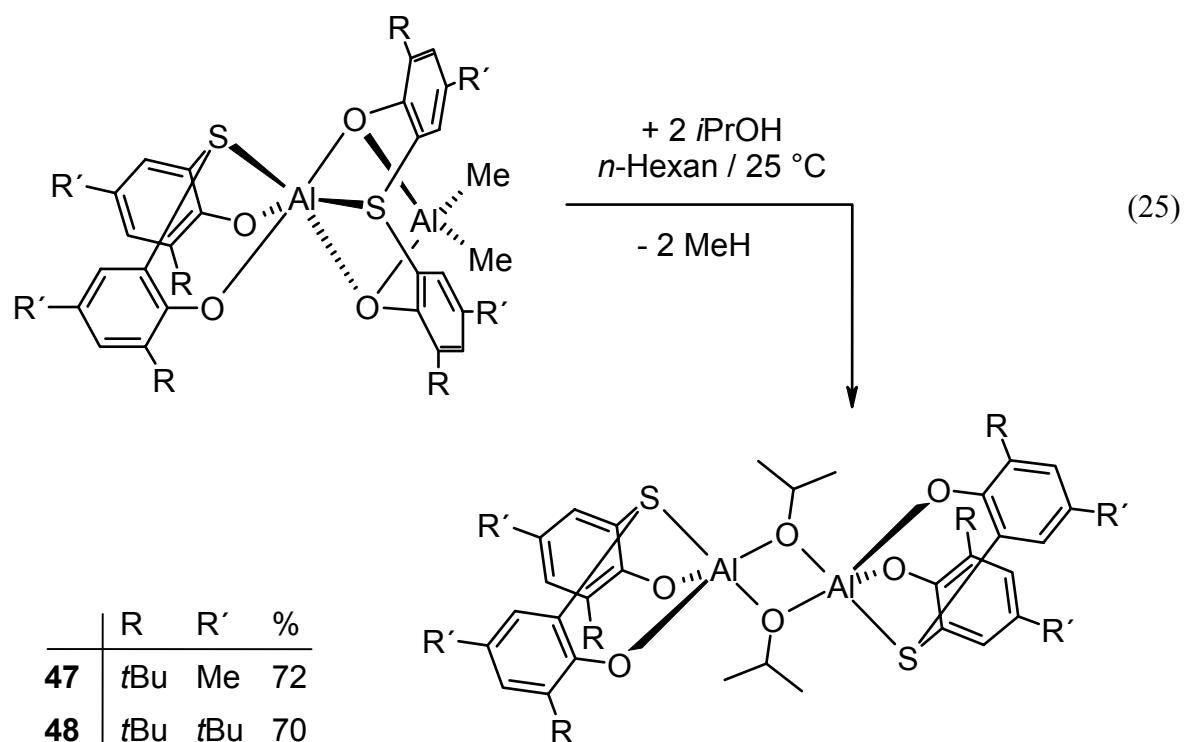


**Abbildung 34.** Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **46** in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br bei den Temperaturen 25 °C und 60 °C (auf die Darstellung des aromatischen Bereichs wurde verzichtet).

100 °C führt zur Bildung eines breiten Signals bei  $\delta$  1.35 ppm, womit für die verbleibenden im Gleichgewicht stehenden, unbekanntenen „(tbbp)AlCl“-Strukturisomere der Bereich der Koaleszenz erreicht wird. Die NMR-Spektren des tbmp-Komplexes **45** erscheinen noch komplexer, weshalb hier auf den Versuch der Interpretation verzichtet wird.

### Alkoholatokomplexe

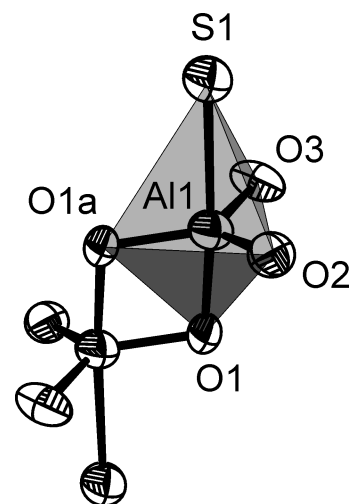
Die bimetallische Struktur der Methylkomplexe  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**42**) und  $(\text{tbbp})(\mu\text{-tbbp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**44**) wirft die Frage auf, ob eine eventuelle weitere Methaneliminierung durch zwei Äquivalente Alkohol unter Erhalt der oktaedrischen und tetraedrischen Koordination der Metallzentren abläuft. Aus diesem Grund wurden die genannten Alkylkomplexe mit Isopropanol entsprechend Gl. 25 umgesetzt. Die Reaktionen zu  $[(\text{tbmp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})]_2$  (**47**) und  $[(\text{tbbp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})]_2$  (**48**) verlaufen unter Alkanentwicklung in guten Ausbeuten von 72 und 70 %. Im Gegensatz zu den



entsprechenden mbmp- und mmcp-Komplexen zeigen die farblosen Feststoffe eine wesentlich schlechtere Löslichkeit. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren läßt für den thioverbrückten Bisphenolatoliganden in **47** und **48** jeweils nur ein Signalsatz für beide Phenylringe beobachten, wonach die chirale bimetallische Struktur aufgehoben wurde und der Komplex vielmehr eine Spiegelebene besitzt, welche durch die Schwefelbrücke verläuft und den Chelatliganden in zwei magnetisch äquivalente Hälften teilt. Darüber hinaus ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von einer Dimerisierung über die Alkoholatosauerstoffatome auszugehen, womit sich die Struktur der tbmp-Alkoholato-Komplexe kaum von der der analogen mbmp- und mmcp Komplexe **26** und **27** unterscheidet. Entweder erfolgt dabei im Anschluß an die Alkaneliminierung eine

Reorganisation der sechsfach- / vierfach-Koordination zum fünffach koordinierten Metallzentrum oder die Reaktion verläuft an einem anderen im Gleichgewicht vorliegenden Strukturisomer (vgl. Schema 17), vorzugsweise das monomere (tbmp)AlMe bzw. (tbbp)AlMe.

Zur genaueren Betrachtung der Struktur wurden aus der Mutterlösung der Reaktion zu **47** Einkristalle erhalten, mit denen eine Strukturanalyse durchgeführt wurde (Tabelle 17, Abbildung 35). Die Molekülstruktur im Kristall bestätigt die dimere Struktur mit  $C_{2h}$  Symmetrie. Das Aluminiumzentrum ist trigonal bipyramidal koordiniert, wobei das Schwefelatom und eines der beiden verbrückenden Sauerstoffatome die apikalen Positionen besetzen und einen Winkel von  $175.6(4)^\circ$  aufspannen. Das zweite verbrückende Sauerstoffatom besetzt zusammen mit den beiden Phenolatosauerstoffatomen die äquatorialen Positionen. Das Metallzentrum liegt in der von den drei äquatorial angeordneten Sauerstoffatomen aufgespannten Ebene ( $\Delta_{O-Al-O}$   $118.8(4)$ ,  $121.8(4)$ ,  $119.1(4)^\circ$ ). Wie bereits für die Methylverbindung **42** beobachtet, weist auch **47** einen ungewöhnlich kurzen Al-S-Abstand von  $2.552(5)$

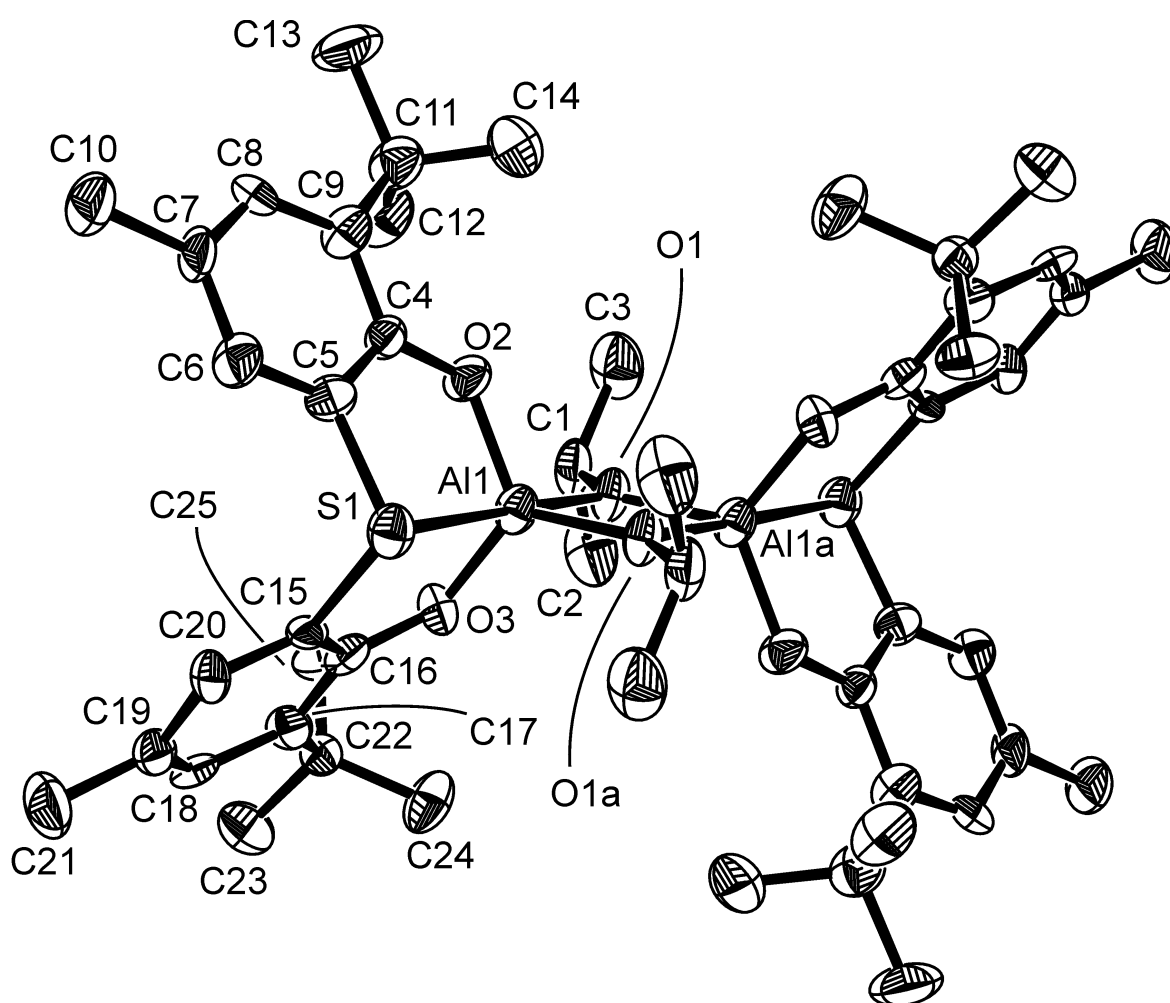


trigonal-bipyramidale Koordination in **47**

Al1-O1	1.861(8)	O1a-Al-O3	119.1(4)
Al1-O2	1.730(9)	O1-Al1-O1a	78.3(4)
Al1-O3	1.743(8)	O1-Al-O2	99.1(4)
Al1-O1a	1.784(8)	O1-Al-O3	98.0(4)
Al1-S1	2.552(5)	O1-Al-S1	175.6(4)
Al1-O2-C4	129.8(10)	Al1-O1-Al1a	101.7(4)
Al1-O3-C16	127.3(9)	O1a-Al1-S1	97.4(3)
O2-Al1-O3	118.8(4)	C5-S1-C15	106.0(5)
O1a-Al1-O2	121.8(4)		

**Tabelle 17.** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **47**.

Å auf (vgl. Tabelle 16). Die durchschnittliche Al-O-Bindungslänge der Phenolatosauerstoffatome ist mit 1.737(9) Å etwas länger als in den entsprechenden methylen- oder ethylenverbrückten Bisphenolaten (Tabelle 18), was sich durch die aufgrund der Schwefelkoordination erhöhten Elektronendichte am Metallzentrum erklären läßt. So besitzt beispielsweise [(mbmp)Al( $\mu$ -O*i*Pr)]<sub>2</sub> (**26**) einen 0.04 Å kürzeren Bindungsabstand von 1.696(3) Å. Der Bindungswinkel O-Al-O der Phenolatosauerstoffatome ist mit 118.8(4)° gegenüber 116.4(1)° (**26**) aufgeweitet und nähert sich damit dem idealen Bindungswinkel von 120° in der äquatorialen Position einer trigonalen Bipyramide. Die verbrückenden Alkoholatosauerstoffatome im Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring



**Abbildung 35.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [(tbmp)Al( $\mu$ -O*i*Pr)]<sub>2</sub> (**47**) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer 30 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Verbindung	Al-O2/O3 <sup>a)</sup>	O2-Al-O3	Al-O1 Al-O1a	O1-Al-O1a	Lit.
<b>47</b>	1.737(9)	118.8(4)	1.861(8) 1.784(8)	78.3(4)	b)
[(mbmp)Al( $\mu$ -O <i>i</i> Pr)] <sub>2</sub> ( <b>26</b> )	1.696(3)	116.4(1)	1.822(2) 1.813(2)	81.1(1)	[125b]
[(mcpmp)Al( $\mu$ -O <i>i</i> Pr)] <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	1.701(2)	114.98(9)	1.805(2) 1.804(2)	81.68(8)	[124]
[(mmpep)Al( $\mu$ -OBz)] <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	1.698(1)	116.39(6)	1.821(1) 1.816(1)	80.45(5)	[125a]
[(ebbp)Al( $\mu$ -O <i>i</i> Pr)] <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	1.694(3)	119.0(2)	1.813(3) 1.816(3)	80.6(2)	[126a]
[(ebbp)Al( $\mu$ -OBz)] <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	1.686(2)	118.2(1)	1.812(2) 1.816(2)	80.5(1)	[126c]
[(OC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -2,4,6- <i>t</i> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al( $\mu$ -OEt)] <sub>2</sub>	1.718(2)	118.6(1)	1.850(2) 1.839(2)	77.7(1)	[169]
[(Acen)Al( $\mu$ -OMe)] <sub>2</sub>	1.829(6)	93.1(2)	1.883(4) 1.910(5)	93.1(2)	[37d]
[(Saleanz <i>t</i> BuH <sub>2</sub> )Al( $\mu$ -OMe)] <sub>2</sub>	1.822(7)	97.3(3)	1.873(5) 1.956(6)	75.1(3)	[136b]

<sup>a)</sup> Mittelwert aus Al-O2 und Al-O3; <sup>b)</sup> diese Arbeit; <sup>c)</sup> mcpmp = 2,2'-methylenbis(4-chloro-6-isopropyl-3-methylphenolato); <sup>d)</sup> mmpep = 2,2'-methylenbis(4,6-di(1-methyl-1-phenylethyl)phenolato); <sup>e)</sup> ebbp = 2,2'-ethylidenbis(4,6-di-*tert*-butylphenolato).

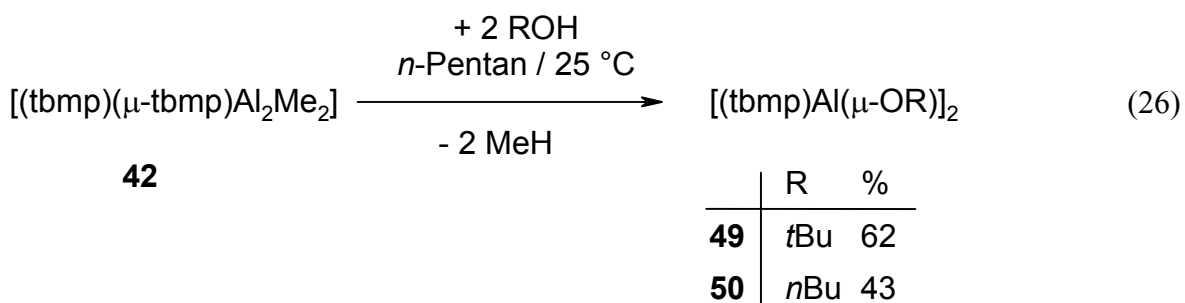
**Tabelle 18.** Vergleich von Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] von über Alkoholatosauerstoffatome dimerisierten Alkoholatobis(phenolato)aluminium-Komplexen. Die Numerierung der Atome wurde Abbildung 35 angepasst.

unterscheiden sich im Gegensatz zu den Komplexen methylen- oder ethylenverbrückter Bisphenolatoliganden in ihren Al-O-Bindungslängen. Die Bindungslänge des zum Schwefelatom *trans*-ständigen Sauerstoffs ist mit 1.861(8) Å signifikant länger als die des äquatorialen mit 1.784(8) Å und bestätigt erneut die ausgeprägte Wechselwirkung der



Schwefelbrücke. Die Geometrie des  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Rings ist erwartungsgemäß flach ( $\Delta_{\text{O-Al-O}}$   $78.3(4)^\circ$ ,  $\Delta_{\text{Al-O-Al}}$   $101.7(4)^\circ$ ,  $\Sigma$   $360.0^\circ$ ).

Der *tert*-Butanolato- bzw. *n*-Butanolatoligand besitzt im Vergleich zum Isopropanolatoliganden einen größeren bzw. einen geringeren sterischen Anspruch. Nach Methaneliminierung aus  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**42**) durch diese Alkohole wird der geänderte Raumbedarf der Alkoholatoliganden auch den Einfluß des Alkoholatoliganden auf die Struktur des Produktes ändern. Dabei wird eventuell im Gegensatz zu den Isopropanolatokomplexen **47** und **48** der Erhalt der oktaedrischen und tetraedrischen Koordination der Metallzentren ermöglicht. Die zu **47** analogen Butanolatokomplexe  $[(\text{tbmp})\text{Al}(\mu\text{-OtBu})]_2$  (**49**) und  $[(\text{tbmp})\text{Al}(\mu\text{-OnBu})]_2$  (**50**) wurden nach Gl. 26 dargestellt und als farblose Pulver in moderaten Ausbeuten isoliert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-



Spektren des *tert*-Butanolatokomplexes **49** zeigen das Signalmuster des Isopropanolatokomplexes, was die gleiche dimere Struktur mit  $C_{2h}$ -Symmetrie vermuten läßt. Der *n*-Butanolatokomplex **50** hingegen unterscheidet sich in seinen Spektren von den beiden vorstehend beschriebenen: Die Resonanzen des *tbmp*-Liganden erscheinen verdoppelt und die des Alkoxids dreifach (Abbildung 36), wobei die jeweiligen durch Integration im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ermittelten Intensitätsverhältnisse vom Lösungsmittel abhängig sind. Erfolgt die Messung in  $\text{CDCl}_3$ , ergibt sich für die *tbmp*-Signalsätze ein Verhältnis von 1:1 und für die *n*-Butanolato-Signalsätze von 1:1:2.  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  verschiebt die entsprechenden Verhältnisse zu 2:1 und 1:1:1, was bereits zwei im Gleichgewicht vorliegende Spezies vermuten läßt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  koaleszieren die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Signale des *n*-Butanolatoliganden bei  $120^\circ\text{C}$  (Abbildung 36). Die Intensitätsverhältnisse der Signale sind invariant bezüglich der Temperatur, was einen intermolekularen Prozeß wie ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht ausschließt. Unter Berücksichtigung der aufgeführten Beobachtungen wird folgendes Gleichgewicht für den

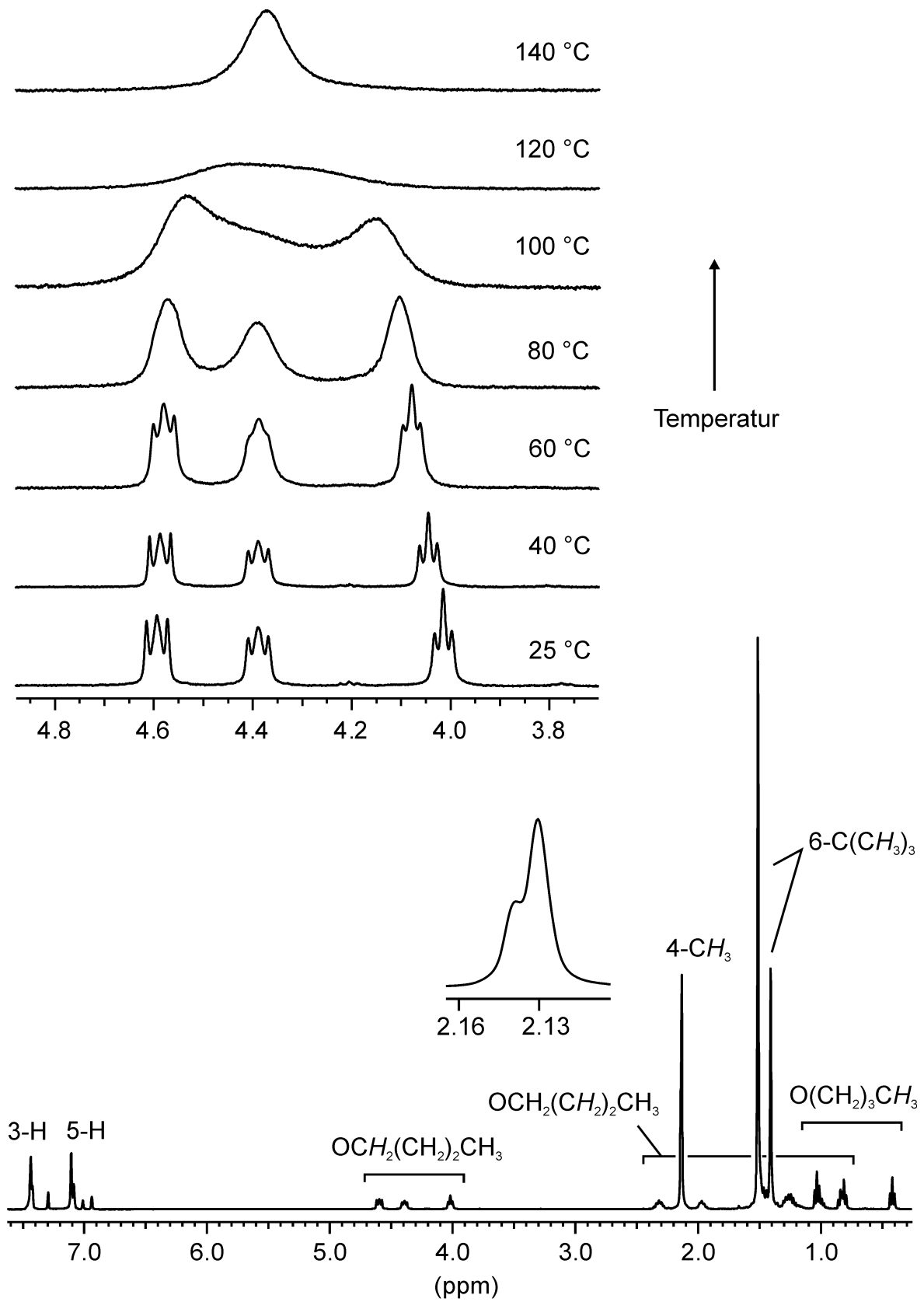
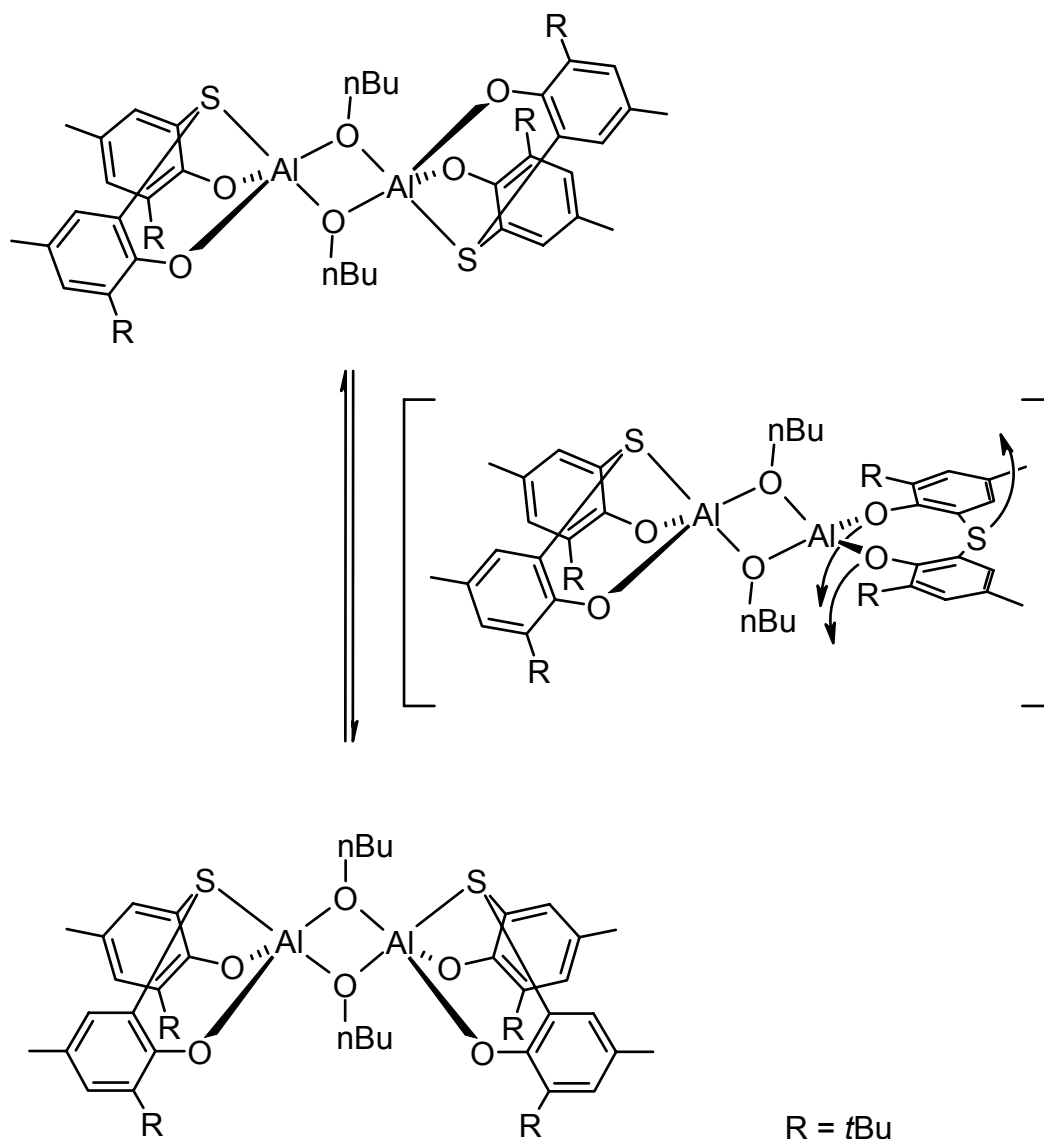


Abbildung 36. Die Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **50** in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br.

Komplex in Lösung vorgeschlagen: Die für **47** und **49** gefundene  $C_{2h}$ -symmetrische dimere Struktur liefert für Chelatligand und *n*-Butanolatoligand im Spektrum je einen Signalsatz. Durch Inversion des durch die Komplexierung am Metallzentrum gebildeten Achtrings unter zwischenzeitlichem Lösen der dativen Al-S-Bindung erfährt der Komplex eine Isomerisierung zur  $C_{2v}$ -symmetrischen Struktur (Schema 18). Die Chelatliganden dieser dimeren Struktur sind magnetisch äquivalent und besitzen eine durch die Schwefelbrücke verlaufende Spiegelebene, wodurch auch beide Hälften des Bisphenols magnetisch äquivalent werden. Der *n*-Butanolatoligand ist *cis* und *trans* zur Schwefelbrücke orientiert, was zur Verdopplung des Signalsatzes in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren führt. Die Unterscheidbarkeit der verbrückenden Alkoholatoliganden aufgrund der Isomerisierung



**Schema 18.** Das für **50** in Lösung vorgeschlagene Gleichgewicht zwischen *cis* und *trans* orientierter Schwefelbrücke.

zur  $C_{2v}$ -symmetrischen Struktur wird durch den verringerten sterischen Anspruch des *n*-Butanolats ermöglicht, da dessen strukturbestimmender Einfluß vergleichsweise gering ist.

Um die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung der Konfigurationsisomere ineinander abzuschätzen, wird ein ungefährender Wert für die korrespondierende freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  mit Hilfe der Eyring-Gleichung berechnet.<sup>[170]</sup> Dabei wird nicht die Koaleszenz der drei in Abbildung 36 dargestellten  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Signale des *n*-Butanolatoliganden betrachtet, da hier die Bestimmung durch die zusätzliche magnetische Inäquivalenz ungenauer wird. Stattdessen erfolgt die Bestimmung der Koaleszenztemperatur für die *tert*-Butyl-Resonanzen des Chelatliganden bei  $\delta$  1.41 und 1.52 ppm. Es gilt:

$$\text{Eyring-Gleichung: } k = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}\right)$$

Bei Koaleszenztemperatur  $T_c$  ist  $k$  gegeben durch:  $k = \frac{\pi \delta \nu_c}{\sqrt{2}}$

$$\text{Daraus folgt: } \Delta G_{AB}^\ddagger = -RT_c \ln\left(\frac{\pi \delta \nu_c h}{k_B T_c \sqrt{2}}\right)$$

$$\text{bzw.: } \Delta G_{AB}^\ddagger = (1.912 \cdot 10^{-2})(T_c) \left(9.972 + \log\left(\frac{T_c}{\delta \nu_c}\right)\right) \text{ in kJ/mol}$$

mit:  $k$  = Gleichgewichtskonstante

$k_B$  = Boltzmann-Konstante =  $1.3807 \cdot 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>

$h$  = Plancksche Konstante =  $6.6262 \cdot 10^{-34}$  J s

$\Delta G_{AB}^\ddagger$  = Freie Aktivierungsenergie für Übergang von Zustand A nach Zustand B

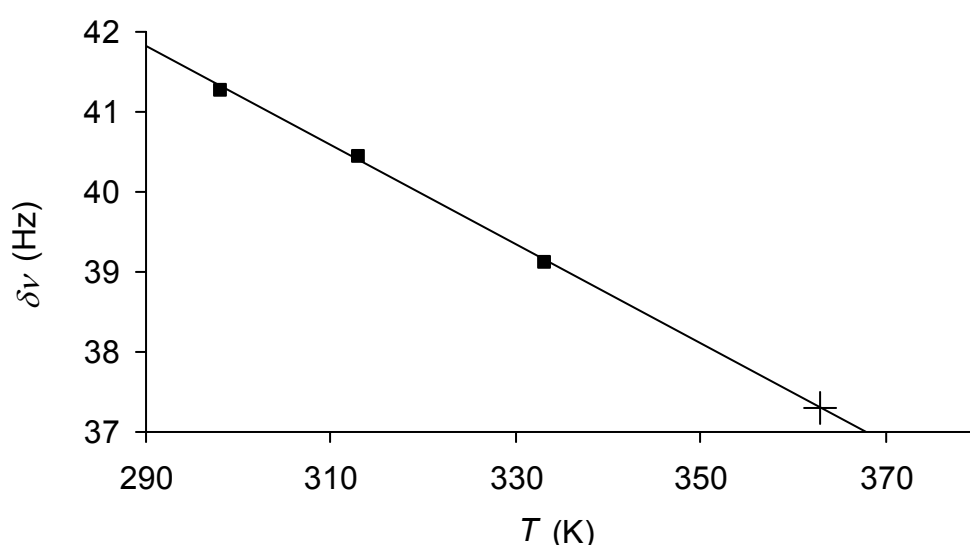
$R$  = Gaskonstante =  $8.314$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$\delta \nu_c$  = Differenz der chemischen Verschiebungen in Hz bei Koaleszenz

$T_c$  = Koaleszenztemperatur in K

Bei der Bestimmung von  $\delta \nu_c$  wird die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung vernachlässigt. Die experimentell bestimmten Werte  $\delta \nu$  werden im Temperaturbereich der langsamen Umwandlung bestimmt, gegen  $T$  aufgetragen und daraus der Wert für  $\delta \nu_c$  aus der extrapolierten Linie (linear least square fit) bei  $T_c$  abgelesen ( $\delta \nu_c$

=  $37.3 \pm 0.1$  Hz, Abbildung 37). Für die Fehlerbestimmung von  $\Delta G^\ddagger$  kann die ermittelte Standardabweichung vernachlässigt werden. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $T_C$  wird auf  $\pm 5$  K geschätzt und über Gaußsche Fehlerfortpflanzung in  $\Delta G^\ddagger$  einbezogen. Es ergibt sich damit eine freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  von  $76.1 \pm 0.1$  kJ/mol. Im Vergleich beträgt die freie Aktivierungsenergie für die Inversion von 3,5,7-Cyclooctatrienon beispielsweise 47.7 kJ/mol,<sup>[171]</sup> was deutlich unter dem vorstehend bestimmten Wert liegt. Die Inversion des von Chelatligand und Metallzentrum gebildeten Achtrings wird folglich durch die ausgeprägte Al-S-Wechselwirkung und durch sterische Hinderungen der *tert*-Butylsubstituenten erwartungsgemäß erschwert.

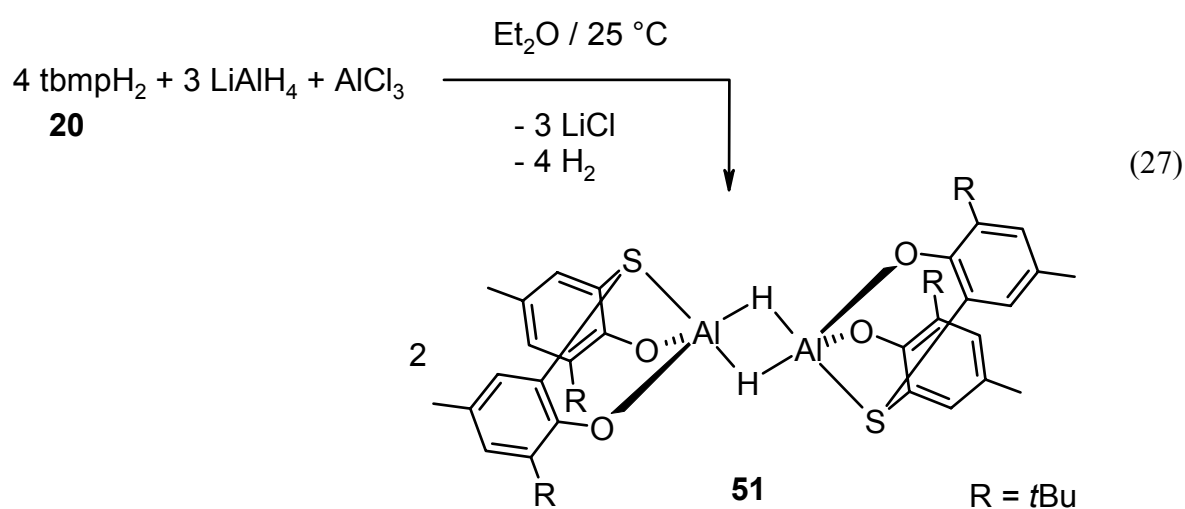


**Abbildung 37.** Die Auftragung  $\delta\nu$  gegen  $T$  (■) und die Extrapolation von  $\delta\nu_C$  bei  $T_C$  (+).

### Hydridokomplexe

Durch die Umsetzung von  $\text{tbmpH}_2$  (**20**) mit *in situ* dargestelltem  $\text{AlH}_3$ <sup>[172]</sup> entsprechend Gl. 27 lässt sich die Komplexgruppe „(tbmp)AlX“ (X = Alkyl (**42**, **43**), Halogeno (**45**), Alkoholato (**47**, **50**, **49**)) mit dem Hydridkomplex [(tbmp)AlH] (**51**) abrunden. Der Komplex wird als farbloses Pulver und in hoher Ausbeute von 91 % erhalten. Dabei ist besonders die Art der Dimerisierung von Interesse. Alane der Zusammensetzung  $\text{AlH}_n(\text{OR})_{3-n}$  dimerisieren bevorzugt über Alkoholato-Sauerstoff-Atome (bzw. Phenolato-Sauerstoff-Atome) unter Ausbildung des planaren  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Rings und nur sterische Hinderung lässt die Dimerisierung über die Hydride erfolgen.<sup>[172,173]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Komplexes in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur zeigen nur einen Signalsatz

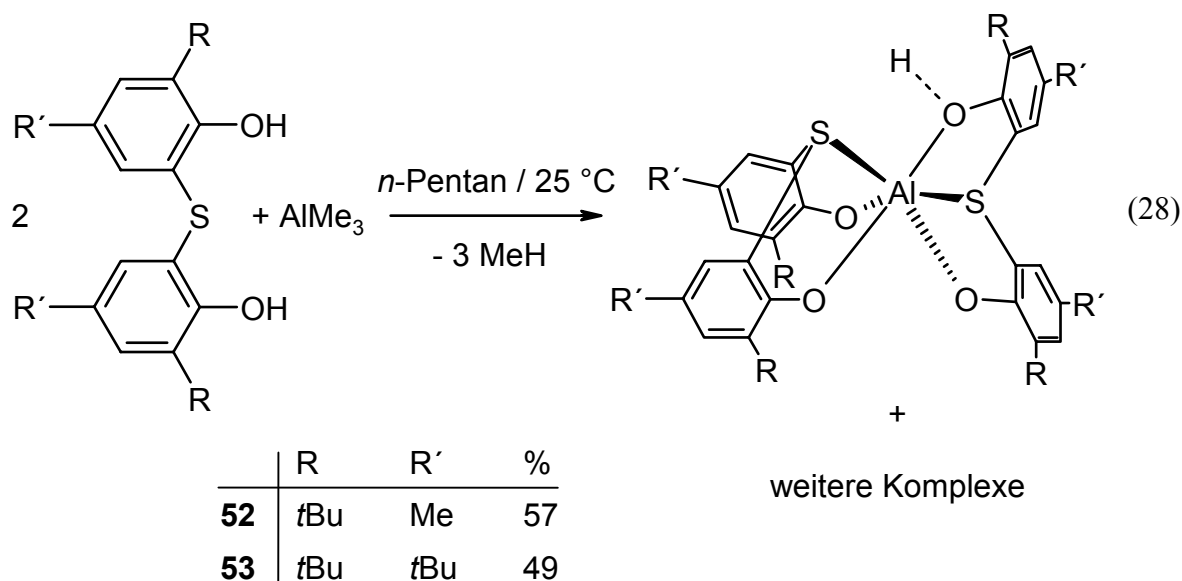
für beide Hälften des Chelatliganden, was auf das Vorhandensein einer durch die Schwefelbrücke verlaufenden Spiegelebene hindeutet und eine Dimerisierung über Phenolatosauerstoffatome bereits ausschließt. Die an das Metallzentrum gebundenen Hydride sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu erkennen und lassen so leider keine weitergehenden Schlußfolgerungen zu. Das Massenspektrum zeigt den Peak für das Molekülion  $\text{M}^{+\bullet}$  bei  $m/z = 384$ , was der exakten Masse von  $(\text{tbmp})\text{AlH}$  entspricht. Die weitere Umsetzung von **51** mit Isopropanol verläuft erfolgreich unter Gasentwicklung zu  $[(\text{tbmp})\text{Al}(\mu\text{-OiPr})]_2$ . Es wird deshalb für das Hydrid eine  $\text{C}_{2\text{h}}$ -symmetrische dimere Struktur unter Ausbildung des  $\text{Al}_2\text{H}_2$ -Rings vorgeschlagen.



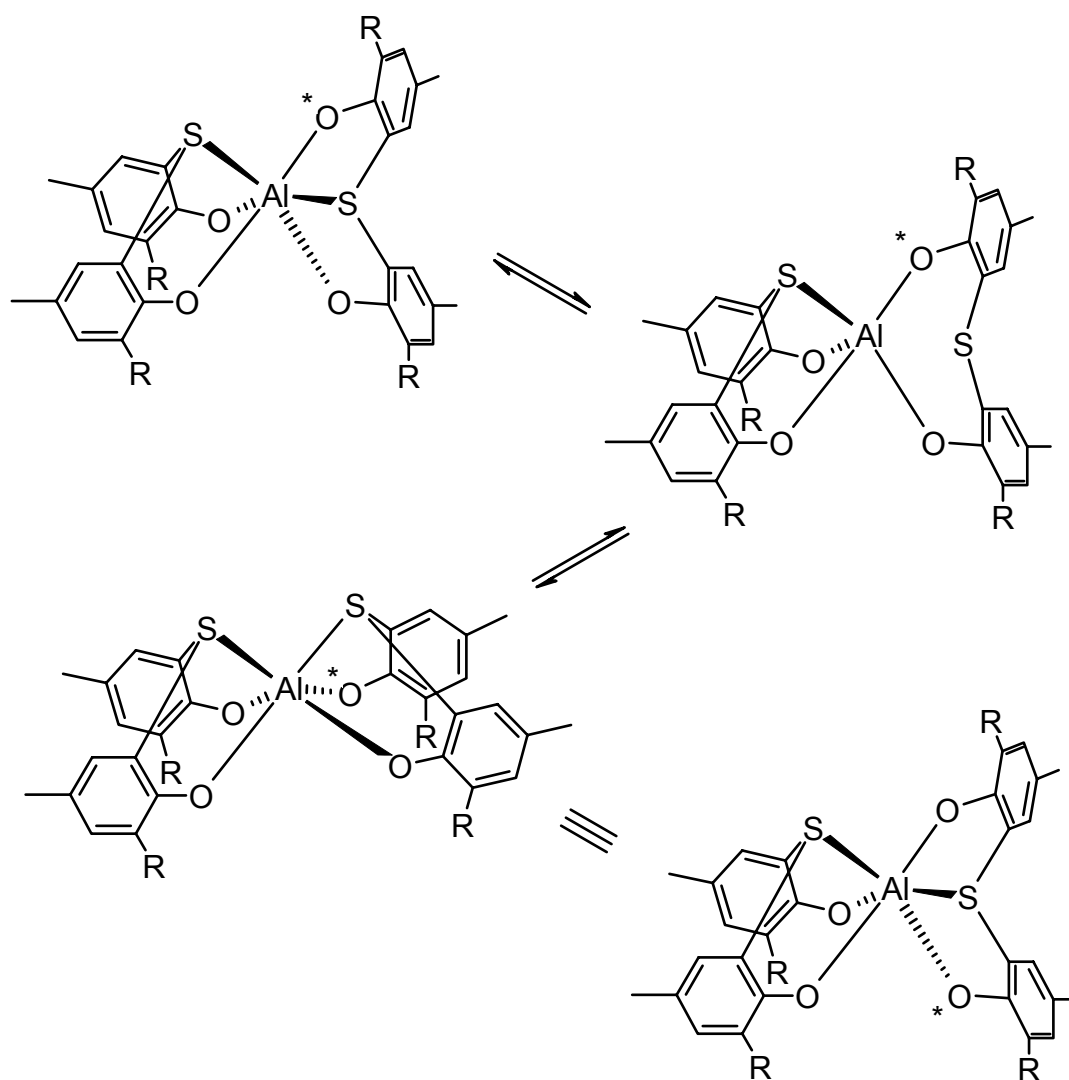
### Bis(ligand)komplexe

Die bimetallische Struktur der Aluminiumkomplexe vom Typ  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Me}$  (**42**),  $\text{Et}$  (**43**),  $\text{Cl}$  (**45**)) und  $(\text{tbbp})(\mu\text{-tbbp})\text{Al}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Me}$  (**44**),  $\text{Cl}$  (**46**)) konnte zwar nicht für alle genannten Verbindungen zweifelsfrei nachgewiesen werden und wird in Lösung noch von weiteren Strukturen begleitet, sie zeigt jedoch, daß die Koordination von zwei thioverbrückten Bisphenolatoliganden an das selbe Aluminiumzentrum unter Ausbildung eines oktaedrisch koordinierten Metallzentrums möglich ist. Im Vergleich dazu führt die Umsetzung von  $\text{AlMe}_3$  mit zwei Äquivalenten des methylenverbrückten Bisphenols  $\text{mbmpH}_2$  nicht zum Bis(ligand)komplex sondern ausschließlich zu  $[(\text{mbmp})\text{AlMe}]_2$  (**23**).<sup>[174]</sup> Im Hinblick darauf wurde die analoge Darstellung der Bis(ligand)komplexe  $(\text{tbmp})(\text{tbmpH})\text{Al}$  (**52**) und  $(\text{tbbp})(\text{tbbpH})\text{Al}$  (**53**) entsprechend Gl. 28 durchgeführt, wobei die Komplexe in moderaten Ausbeuten als farblose Pulver anfielen.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **52** zeigen aufgrund vollständiger Alkaneliminierung keine  $\text{AlCH}_3$ -Resonanzen mehr. Darüber hinaus sind sie mit nur einem Signalsatz für den tbmp-Liganden von überraschend hoher Symmetrie. Die Lokalisierung des verbleibenden phenolischen Protons unter Ausbildung einer rein dativen Bindung zum Lewis-sauren Metallzentrum würde zu einem chiralen Komplex mit vier magnetisch unterscheidbaren Phenylgruppen führen und kann bereits ausgeschlossen werden. Zudem zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine  $\text{PhOH}$ -Resonanz. Deshalb ist von einem auf der



Zeitskala des NMR-Experimentes schnellen Austausch des Protons in der Ligandensphäre des Komplexes auszugehen, was bei *cis*oider Koordination der Schwefelbrücken in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu zwei Signalsätzen für den Chelatliganden führen würde ( $C_2$ -Achse, welche winkelhalbierend in der von  $\text{S1-Al-S2}$  aufgespannten Ebene liegt;  $C_2$ -symmetrisch). Bei einer eventuellen *trans*oiden Koordination der beiden Schwefelatome besäße **52**  $C_{2h}$ -Symmetrie, wodurch für den Chelatliganden in Übereinstimmung mit dem Experiment nur ein Signalsatz im NMR-Spektrum zu erwarten wäre. Das Vorliegen ausschließlich dieses geometrischen Isomers ist aber im Hinblick auf die *cis*oiden Strukturen des bimetallichen Komplexes  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**42**) (S. 96) und des Titan(IV)-Komplexes  $(\text{tbmp})_2\text{Ti}^{[168]}$  unwahrscheinlich. Es erscheint wahrscheinlicher, daß der sechsfach koordinierte Komplex mit *cis*-ständigen Schwefelatomen vorliegt und mit dem schnellen Austausch des verbleibenden Protons auch ein schneller Wechsel der im Koordinationsoktaeder apikalen und äquatorialen Positionen unter zwischenzeitlichem



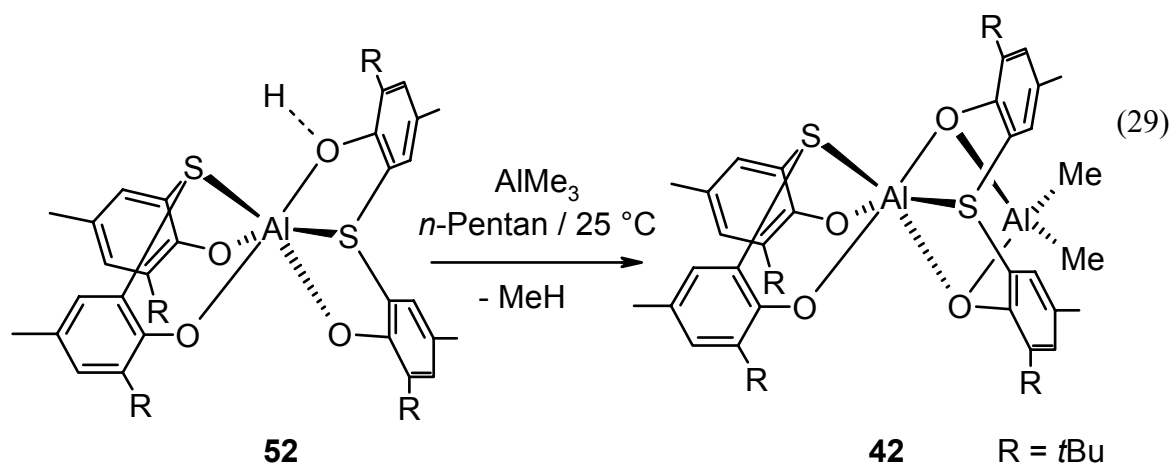
**Schema 19.** Berry-Pseudorotation des zwischenzeitlich durch Aufhebung einer Al-S-Bindung fünffach koordinierten Komplexes **52** in Lösung. Das delokalisierte Proton ist nicht dargestellt. Die Markierung (\*) dient dem besseren Verständnis.

Lösen der Al-S-Bindung einhergeht. Im Schema 19 ist die Berry-Pseudorotation des zwischenzeitlich fünffach koordinierten Komplexes dargestellt. Das bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt eine deutliche Verbreiterung der 4-Me-Resonanz bei 2.17 ppm und die stark verbreiterte Aufspaltung der 6-*t*Bu-Resonanz in drei Signale bei 1.05, 1.14, 1.39 ppm. Das vollständige „Ausfrieren“ des Protonenaustauschs und der Pseudorotation gelingt aber nicht.



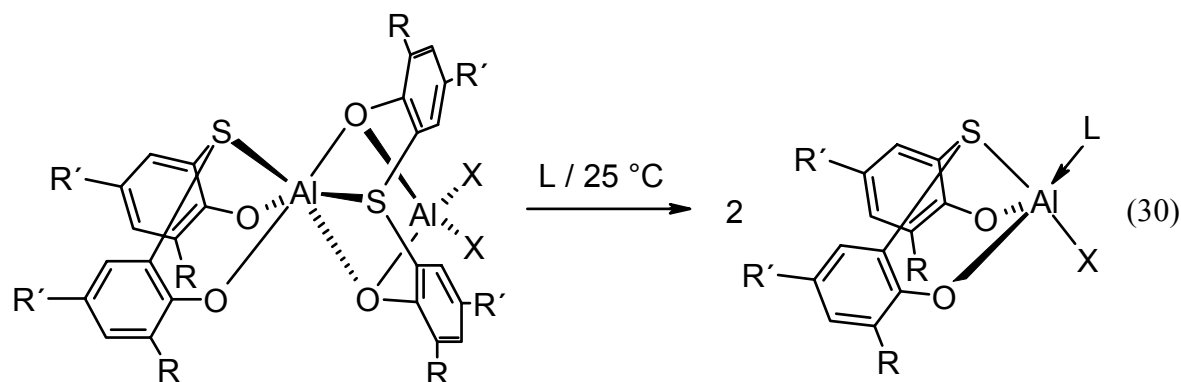
Erstaunlicherweise unterscheiden sich die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **53** signifikant von **52**: Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist 16 Resonanzen im Bereich der *tert*-Butyl-Substituenten des Chelatliganden auf, zudem läßt sich ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  6.47 ppm dem verbleibenden phenolischen Proton PhOH zuordnen. Das bei 120 °C in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei *tert*-Butyl-Resonanzen bei  $\delta$  1.36 und 1.53 ppm, die einem Komplex mit hoher Symmetrie zuzuordnen sind und bei dem es sich um die zum vorstehend diskutierten Komplex **52** analoge *tbbp*-Verbindung handeln könnte. Aber auch bei dieser Temperatur liegen weitere Verbindungen mit teilweise stark verbreiterten Resonanzen nebeneinander vor, weshalb bei **53** in Lösung von einem Gemisch mehrerer im Gleichgewicht vorliegender Strukturen ausgegangen werden muß.

Die Bisligandkomplexe **52** und **53** sind durch das verbleibende phenolische Proton Brönsted-Säuren, die eine entsprechende Reaktivität zeigen. So ließ sich **52** entsprechend Gl. 29 mit einem weiteren Äquivalent  $\text{AlMe}_3$  im nicht-koordinierenden Lösungsmittel unter Alkaneliminierung zu  $(\text{tbbp})(\mu\text{-tbbp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**42**) umsetzen, was alternativ nach Gl. 23 direkt darstellbar ist. Die Reaktion verläuft in guter Ausbeute von 82 %. Eine weitere Derivatisierung der Brönsted-sauren Verbindungen ist die in Kapitel 2.1.4.2 (S. 124) beschriebene Salzbildung mit Triethylamin zu  $[\text{HNEt}_3][(\text{tbbp})_2\text{Al}]$  und  $[\text{HNEt}_3][(\text{tbbp})_2\text{Al}]$ .



### Lewis-Base-Addukte

Bei der Darstellung der Aluminiumkomplexe vom Typ  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Me}$  (**42**),  $\text{Et}$  (**43**),  $\text{Cl}$  (**45**)) und  $(\text{tbbp})(\mu\text{-tbbp})\text{Al}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Me}$  (**44**),  $\text{Cl}$  (**46**)) muß in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln gearbeitet werden, um die Bildung von Lösungsmittel-Addukten zu vermeiden. Aus den genannten Verbindungen lassen sich wie aus den Komplexen der methylenverbrückten Bisphenolatoliganden (vgl. Kapitel 2.2.1) durch Lösen in Diethylether oder THF die entsprechenden Addukte erhalten (Gl. 30). Dabei erfolgt die Addukt-Bildung durch Diethylether langsamer als die durch THF, was auf die niedrigere Basizität des Diethylethers zurückzuführen ist (Vergleich der  $pK_a$  Werte der konjugierten Säuren von Diethylether und Tetrahydrofuran in wäßriger Schwefelsäure: -3.59 und -2.08).<sup>[175]</sup> Jedoch läßt sich das farblose Produkt aus Diethylether direkt



	R	R'	X	L	%		R	R'	X	L	%
<b>54</b>	<i>t</i> Bu	Me	Me	$\text{Et}_2\text{O}$	79	<b>58</b>	<i>t</i> Bu	Me	Cl	$\text{Et}_2\text{O}$	51
<b>55</b>	<i>t</i> Bu	Me	Me	THF	82	<b>59</b>	<i>t</i> Bu	Me	Cl	THF	78
<b>56</b>	<i>t</i> Bu	Me	Et	$\text{Et}_2\text{O}$	75	<b>60</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Me	$\text{Et}_2\text{O}$	65
<b>57</b>	<i>t</i> Bu	Me	Et	THF	46	<b>61</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Cl	$\text{Et}_2\text{O}$	46

auskristallisieren, was im Fall der besser löslichen THF-Addukte zweckmäßiger aus *n*-Pentan erfolgt. Alle Reaktionen verlaufen glatt und in moderaten bis guten Ausbeuten. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Addukte erscheinen beide Hälften der Bisphenolatoliganden chemisch äquivalent und liefern folglich nur einen Signalsatz. Das erfordert eine durch die Schwefelbrücke verlaufende Spiegelebene, weshalb für die Addukte **54** bis **61** in Lösung die  $C_s$ -symmetrische Struktur der bereits beschriebenen Addukt-Komplexe der methylenverbrückten Bisphenolatoliganden (vgl. Kapitel 2.1.3.1, S. 71) postuliert wird. Durch die Fähigkeit des Schwefelatoms, eine zusätzliche dative

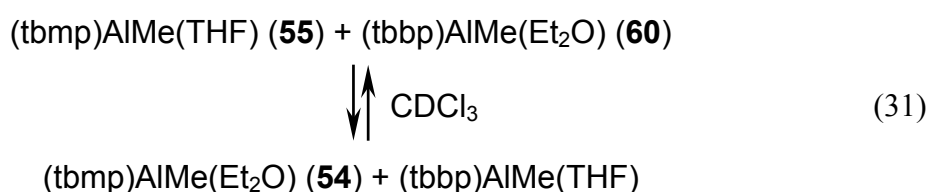
Komplex	<sup>1</sup> H-NMR (Multiplizität, Kopplungskonstante, Gruppe)	<sup>13</sup> C-NMR (Gruppe)
<b>54</b>	-0.45 (s, CH <sub>3</sub> )	a)
<b>55</b>	-0.46 (s, CH <sub>3</sub> )	-8.6 (CH <sub>3</sub> )
<b>56</b>	0.16 (q, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.06 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	2.7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 9.3 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>57</b>	0.16 (q, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.08 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	1.7 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 9.4 (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>60</b>	-0.46 (s, CH <sub>3</sub> )	-7.1 (CH <sub>3</sub> )

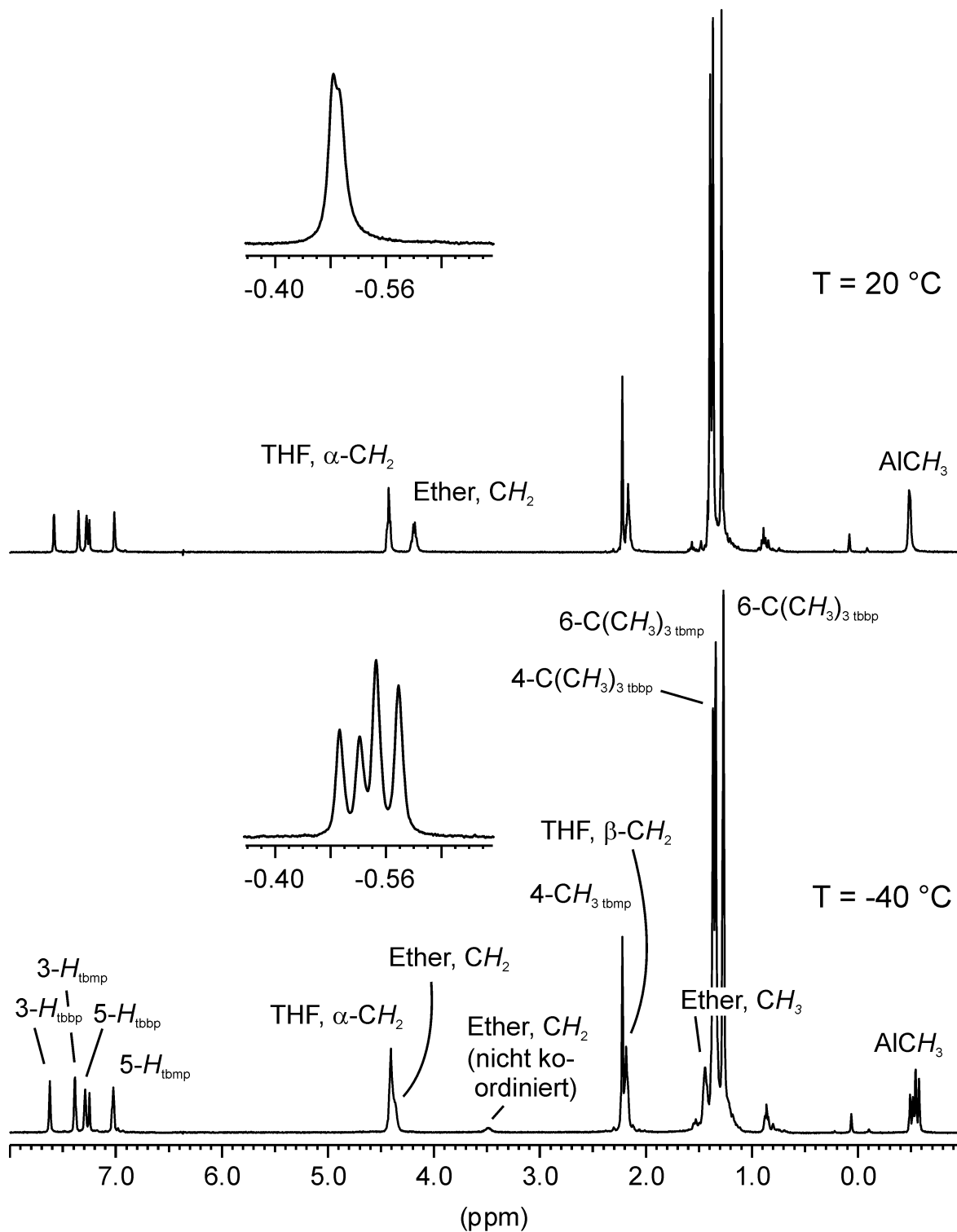
<sup>a)</sup> Das Signal konnte durch die starke Verbreiterung nicht bestimmt werden.

**Tabelle 19.** Chemische Verschiebungen (ppm) der AlMe- bzw. AlEt-Resonanzen der Komplexe **54** bis **57** und **60** in CDCl<sub>3</sub>.

Bindung einzugehen, erfolgt dabei jedoch eine fünffach-Koordination des Metallzentrums. Die chemischen Verschiebungen der an das Aluminiumzentrum koordinierten Alkylgruppen (Methyl bzw. Ethyl) sind in Tabelle 19 zusammengefaßt. Dabei fällt auf, daß jede Gruppe nur eine(n) Signal(satz) liefert und damit im NMR-Spektrum keine zum verbrückenden Schwefelatom *syn*- und *anti*-ständigen Alkylgruppen unterscheidbar sind. Wie bereits für die Addukte (mbmp)AlCl(Et<sub>2</sub>O) (**28**) und (mmcp)AlMe(Et<sub>2</sub>O) (**29**) diskutiert (Kapitel 2.1.3.1, S. 71), liegt danach in Lösung nur ein geometrisches Isomer vor. Des weiteren werden die in Tabelle 19 angegebenen chemischen Verschiebungen kaum von der Basizität des koordinierenden Lösungsmittels beeinflusst.

Um einen möglichen schnellen Austausch der koordinierenden Base in den Addukt-Komplexen im Experiment nachzuweisen, wurde entsprechend Gl. 31 eine äquimolare Mischung von **55** und **60** bei -40 °C in CDCl<sub>3</sub> gelöst und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein eventueller Verteilungsprozeß von Diethylether und THF verfolgt (Abbildung 38).





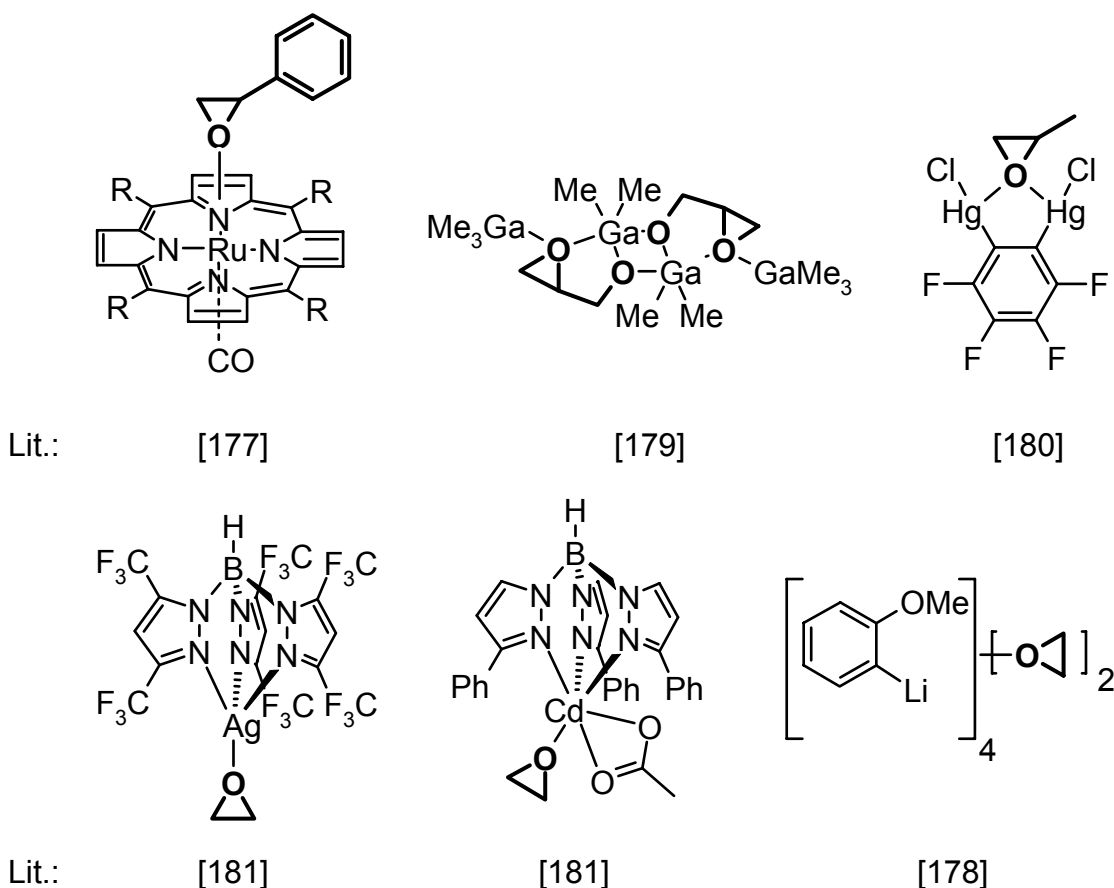
**Abbildung 38.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der äquimolaren Mischung von **55** und **60** bei -40 und +20 °C in  $\text{CDCl}_3$  entsprechend Gl. 31.

Während sich anhand der Resonanzen des Chelatliganden kein Austausch beobachten läßt, zeigen die an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen bereits bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  unmittelbar vier Signale bei chemischen Verschiebungen von  $-0.49$ ,  $-0.52$ ,  $-0.55$  und  $-0.58$  ppm, welche sich den vier in Gl. 31 aufgeführten Verbindungen zuordnen lassen. Der Austausch der koordinierten THF- bzw.  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle erfolgt bei dieser Temperatur auf der Zeitskala des NMR-Experimentes langsam. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sowohl koordinierten Diethylether bei  $\delta$  4.36 ppm ( $\text{CH}_2$ ) als auch überschüssigen, nicht koordinierten Diethylether bei 3.49 ppm. Bei Temperaturerhöhung auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigt das Spektrum lediglich eine  $\text{Et}_2\text{O}$ -Resonanz bei  $\delta$  4.19 ppm ( $\text{CH}_2$ ). Die bei tiefer Temperatur zu beobachtenden vier Signale der an das Aluminiumatom gebundenen Methylgruppen koaleszieren zu zwei Signalen  $(\text{tbmp})\text{AlMe}(\text{Et}_2\text{O}/\text{THF})$  und  $(\text{tbbp})\text{AlMe}(\text{Et}_2\text{O}/\text{THF})$  bei  $-0.48$  und  $-0.49$  ppm.<sup>[176]</sup>

Wie im Fall des in Schema 17 (Kapitel 2.2.1) vorgeschlagenen Gleichgewichtes zwischen bimetallischem Komplex  $(\text{Lig})(\mu\text{-Lig})\text{Al}_2\text{Me}_2$  und dimerisiertem  $[(\text{Lig})\text{AlMe}]_2$  ( $\text{Lig} = \text{tbmp}, \text{tbbp}$ ) kann auch die Adduktbildung durch Zugabe einer Lewis Base L wie Diethylether oder THF nur unter Übertragung einer Methylgruppe des vierfach koordinierten Metallzentrums zum ursprünglich oktaedrisch koordinierten erfolgen. Dieser bemerkenswerte Prozeß führt zum einkernigen Komplex  $(\text{Lig})\text{Al}(\text{Me})(\text{L})$  mit fünffach-Koordination. Durch die Art der Verbrückung des  $\text{AlMe}_2$ -Molekülfragmentes in  $(\text{Lig})(\mu\text{-Lig})\text{Al}_2\text{Me}_2$  muß keine Aluminium-Phenolatosauerstoff-Bindung neu gebildet werden.

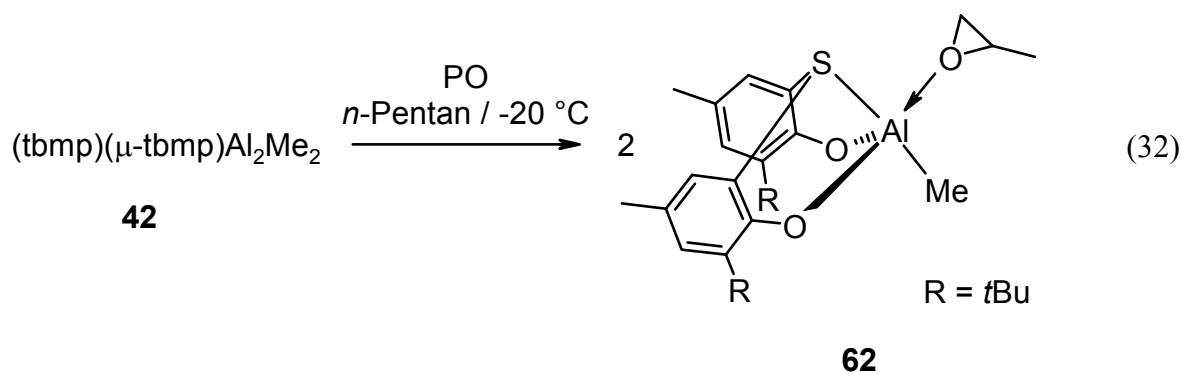
### Epoxid-Addukte

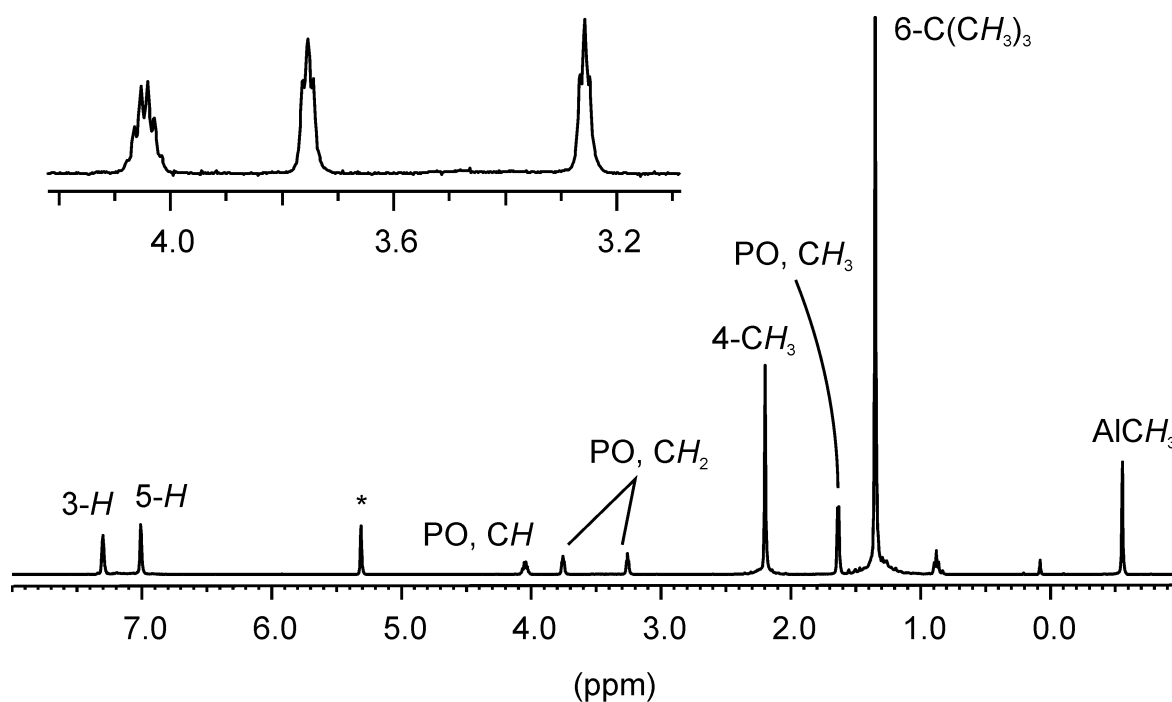
Trotz der herausragenden Bedeutung von Lewis-Säure-Epoxid-Addukten für ringöffnende Umsetzungen (organische Synthese und Polymerisation) sind nur wenige vollständig charakterisierte metallorganische Epoxid-Komplexe beschrieben. Im Jahr 1990 wurden die ersten beiden Komplexe dieser Art, ein Ruthenium(II)-Porphyrin<sup>[177]</sup> und ein mehrkerniger Organolithiumkomplex, beschrieben.<sup>[178]</sup> Nur vier weitere folgten in den anschließenden Jahren (Abbildung 39).<sup>[179,180,181]</sup> Unter dem Aspekt der ringöffnenden Polymerisation von Epoxiden durch die hier beschriebenen Aluminiumkomplexe wäre die Isolierung eines Epoxid-Adduktes analog zu den Addukten **54** bis **61** von großem Interesse. Dabei bereitet die Labilität der Komplexe durch die mögliche Ringöffnung des Epoxids während der Darstellung Schwierigkeiten, weshalb stets unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und in



**Abbildung 39.** In der Literatur beschriebene metallorganische Epoxid-Komplexe.

unpolaren Lösungsmittel gearbeitet werden muß. Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang die Isolierung des Propylenoxid-Adduktes (tbmp)AlMe(PO) (**62**) entsprechend Gl. 32 in moderater Ausbeute von 59 %. Bei der Umsetzung hat sich ein 10-facher molarer Überschuß an Epoxid bewährt, damit die Reaktion trotz tiefer Temperaturen zügig ablaufen kann, ohne daß ein zu hoher Überschuß die Gefahr der Ringöffnung erhöht. Die farblose Verbindung ist als kristalliner Feststoff bei Raumtemperatur stabil. Gelöst läßt sie sich in Benzol oder Toluol mehrere Stunden handhaben, in Dichlormethan erfolgt





**Abbildung 40.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **62** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*) bei Raumtemperatur.

innerhalb von 2 Stunden weitgehend Zersetzung. Da Propylenoxid ein chirales Molekül ist, sollte das Addukt **62** im Gegensatz zu den  $C_5$ -symmetrischen Addukten **54** bis **61** kein Symmetrieelement besitzen und die beiden diastereotopen Hälften des verbrückten Bisphenols sollten im NMR-Spektrum eine geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebung zeigen. Zur Untersuchung dieses Phänomens und zur Bestätigung der postulierten Struktur wurde die Verbindung sowohl mit racemischem als auch mit enantiomerenreinem (*S*)-(-)-Propylenoxid dargestellt und temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gemessen. In Toluol- $d_8$  zeigt sich im Protonen-Spektrum eine deutliche Verbreiterung der Signale des koordinierten Propylenoxids bei einer Temperatur um  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , bei tieferen Temperaturen erscheinen die Signale wieder scharf und die Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppen des Phenols bei 1.44 bzw. 2.08 ppm verdoppeln sich mit einem geringen Unterschied von 0.02 bzw. 0.03 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Propylenoxid-Resonanzen ändern sich jedoch nicht, weshalb von einer festen Koordination ausgegangen werden muß und der Effekt der zwischenzeitlichen Verbreiterung auf das beginnende Einfrieren der freien Rotation des Propylenoxids zurückzuführen ist. In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auch eine vorübergehende Verbreiterung, eine Verdopplung der Substituenten-Signale des Bisphenols läßt sich hier nicht beobachten.

Jedoch zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen eine feine Verdopplung der aromatischen Kohlenstoff-Signale. In Abbildung 40 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **62** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur abgebildet. Die Resonanzen des koordinierten Propylenoxids erfahren gegenüber unkoordiniertem eine Tieffeldverschiebung zwischen 0.47 (Methyl) und 1.16 (Methin) ppm. Zur Untersuchung des thermischen Zersetzungsproduktes von **62** siehe Kapitel 2.2.2 (S. 134).

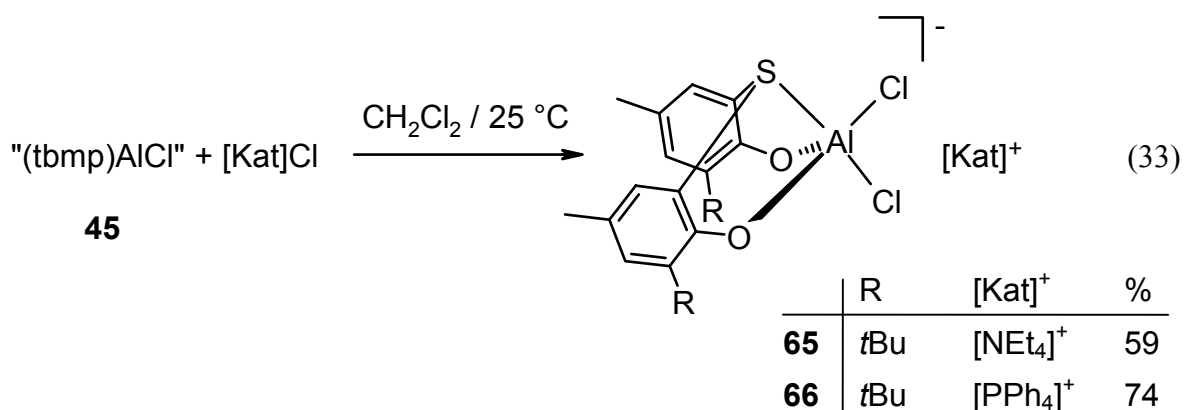
Die Synthese der zum Propylenoxid-Addukt analogen Ethylenoxid- und Styroloxid-Addukte gelang nicht. Weitere Addukt-Komplexe ließen sich in mäßigen Ausbeuten mit Cyclohexenoxid als  $(\text{tbmp})\text{AlMe}(\text{CHO})$  (**63**) und  $(\text{tbbp})\text{AlMe}(\text{CHO})$  (**64**) erhalten. Die Darstellung eines 1,2-Epoxypropanolato-Komplexes durch Methaneliminierung aus  $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**42**) mit Glycidol ist nicht möglich. Das dabei gebildete Alkoholat führt wahrscheinlich zur Ringöffnung des potentiellen Liganden.

#### 2.1.4.2 Aluminate des **tbmp**- und **tbbp**-Liganden

Durch die zusätzliche Koordination der Schwefelbrücke an das Metallzentrum sind neutrale Komplexe thioverbrückter Bisphenolatoliganden schwächere Lewis-Säuren als entsprechende Komplexe methylenverbrückter Bisphenolatoliganden. Als korrespondierende Basen versprechen Aluminate des **tbmp**- und **tbbp**-Liganden eine im Vergleich zu den in Kapitel 2.1.3.2 diskutierten **mbmp**- und **mmcp**-Aluminaten gesteigerte Lewis-Basizität.

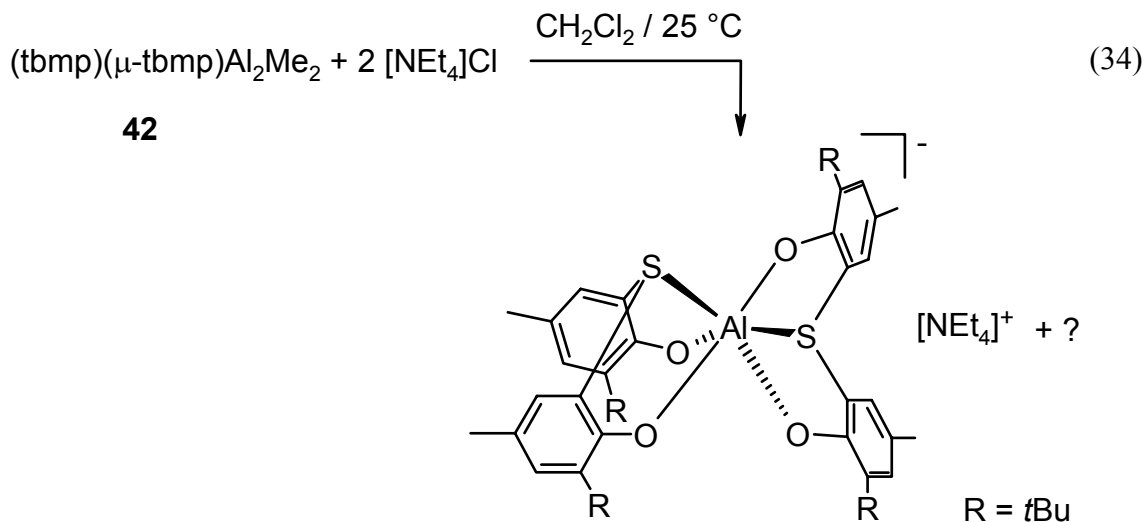
Die Synthese der Aluminate kann analog zur Darstellung der Aluminate der methylenverbrückten Bisphenolatoliganden erfolgen. Durch die Umsetzung des strukturell nicht vollständig geklären Chlorobis(phenolato)komplexes „ $(\text{tbmp})\text{AlCl}$ “ (**45**) mit einem Äquivalent Tetraethylammoniumchlorid bzw. Tetraphenylphosphoniumchlorid ließ sich das Dichlorobis(phenolato)aluminat  $[(\text{tbmp})\text{AlCl}_2]^-$  als  $[\text{NEt}_4][(\text{tbmp})\text{AlCl}_2]$  (**65**) und  $[\text{PPh}_4][(\text{tbmp})\text{AlCl}_2]$  (**66**) entsprechend Gl. 33 erhalten. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der farblosen Komplexe erscheinen beide Hälften des Bisphenolatoliganden magnetisch äquivalent. Die im Fall der neutralen Alkyl- und Chlorokomplexe beobachtete zumindest anteilig mehrkernige Struktur ist wie bereits bei der Addukt-Bildung mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF oder Epoxiden durch die Aluminatbildung verloren gegangen. Der Komplex besitzt in Lösung  $C_s$ -Symmetrie mit einer durch die Schwefelbrücke verlaufenden Spiegelebene, weshalb





von einer monomeren fünffach koordinierten Struktur auszugehen ist. Die chemischen Verschiebungen des Anions in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unterscheiden sich für **65** und **66** kaum und belegen das erwartete separierte Ionenpaar (<sup>1</sup>H: 1.36, 2.18 (**65**) gegenüber 1.30, 2.12 ppm (**66**) (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C: 20.6, 29.5, 35.1 (**65**) gegenüber 20.6, 29.5, 35.0 ppm (**66**) (4-CH<sub>3</sub>, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

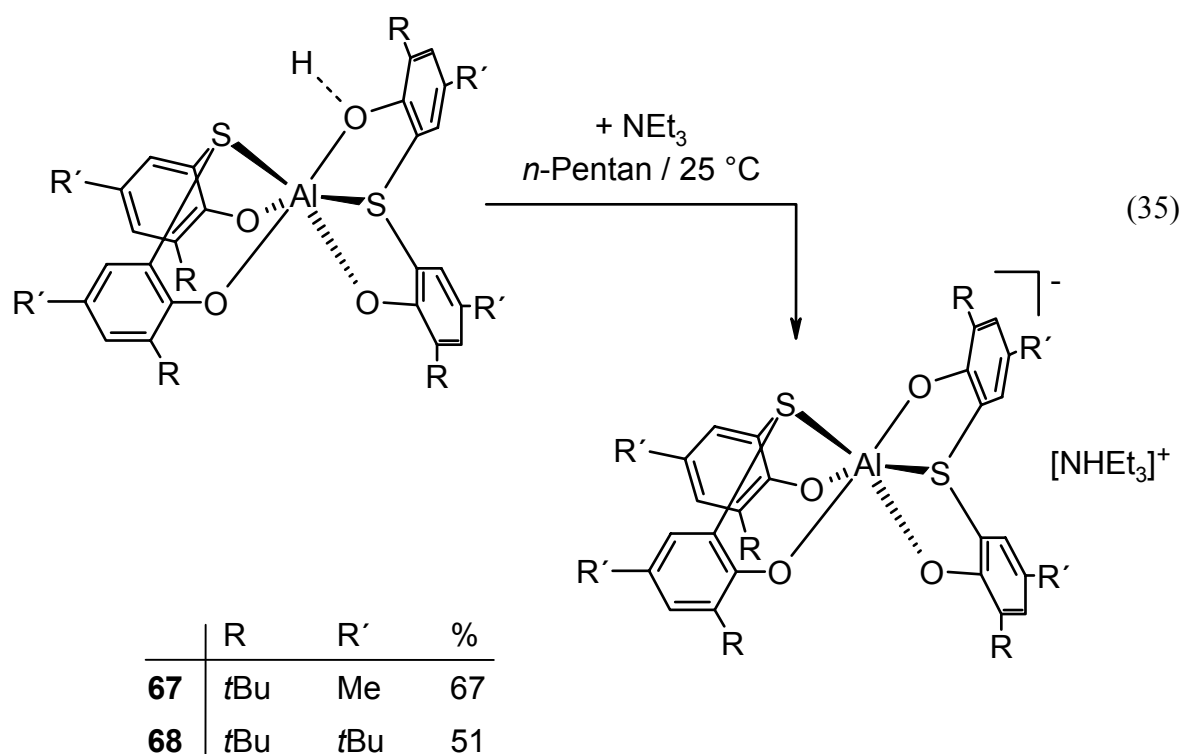
Die Darstellung des Alkylchloroaluminates [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlMeCl] (**32**) konnte analog zum Dichloroaluminat erfolgen (Kapitel 2.1.3.2, S. 76). Bei der entsprechenden Umsetzung von (tbmp)(μ-tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) mit zwei Äquivalenten Tetraethylammoniumchlorid (Gl. 34) ließ sich erstaunlicherweise unmittelbar Gasentwicklung beobachten. Die Kristallisation aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether



lieferte ein farbloses Pulver, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum den Verlust der an das Metallzentrum gebundenen Methylgruppen bestätigte. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen für den Bisphenolatoliganden zwei Signalsätze gleicher Intensität. Die chemischen Verschiebungen schließen das Dichlorobis(phenolato)aluminat [(tbmp)AlCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> aus, und die

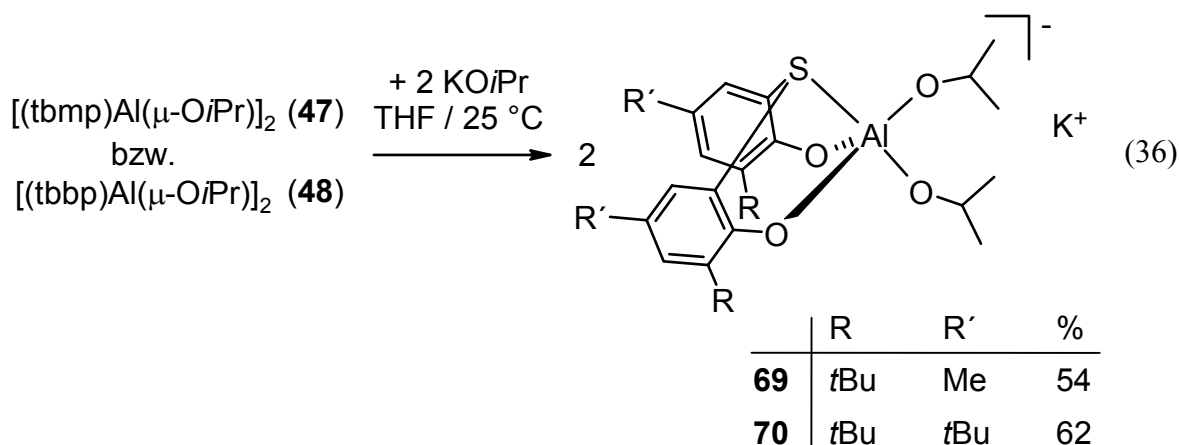
erfolgreiche Kristallisation aus Dichlormethan und Diethylether ohne Bildung eines Addukt-Komplexes läßt bereits die Bildung des Bis(ligand)aluminates  $[(\text{tbmp})_2\text{Al}]^-$  vermuten. Tatsächlich entsprechen die Resonanzen des Chelatliganden dem im folgenden Absatz diskutierten  $[\text{HNEt}_3][(\text{tbmp})_2\text{Al}]$  (**67**). Das in Lösung  $C_2$ -symmetrische Aluminat besitzt eine Drehachse, welche winkelhalbierend in der vom Aluminiumzentrum und von den beiden im Koordinationsoktaeder *cisoid* angeordneten Schwefelatomen aufgespannten Ebene liegt, und entspricht dem deprotonierten Bis(ligand)komplex **52**. Die Ausbeute des Aluminates ist mit 73 % (bezogen auf den Chelatliganden) verhältnismäßig hoch und bestätigt es als Hauptprodukt. Die Reaktion nach Gl. 34 im NMR-Experiment zeigt, daß die Eliminierung der Methylgruppe unmittelbar erfolgt. Bei einer quantitativen Abspaltung durch Zersetzung des intermediär entstehenden Tetraethylammoniumsalzes  $[\text{NEt}_4][(\text{tbmp})\text{AlMeCl}]$  unter Bildung von tertiärem Amin und Olefin bzw. Alkan wäre die hohe Ausbeute an Bis(ligand)aluminat stöchiometrisch nicht zu erklären. Die Reaktion, welche zur Bildung von  $[(\text{tbmp})_2\text{Al}]^-$  führt, konnte nicht geklärt werden.

Die Brönsted-sauren Bis(ligand)komplexe  $(\text{tbmp})(\text{tbmpH})\text{Al}$  (**52**) und  $(\text{tbbp})(\text{tbbpH})\text{Al}$  (**53**) lassen sich durch äquimolare Mengen Triethylamin neutralisieren und in die entsprechenden Aluminate  $[\text{HNEt}_3][(\text{tbmp})_2\text{Al}]$  (**67**) und  $[\text{HNEt}_3][(\text{tbbp})_2\text{Al}]$  (**68**) überführen (Gl. 35). Bei Reaktionsführung in *n*-Pentan bildet sich **67** unmittelbar als farbloser flockiger Niederschlag, während sich **68** erst innerhalb von 30 Minuten aus der



Reaktionslösung abzuscheiden beginnt. Die vergleichsweise langsame Reaktion des 4-*tert*-Butyl-substituierten Bis(phenolato)komplexes bestätigt die bei der Diskussion der neutralen Bis(ligand)komplexe anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gemachte Annahme, daß es sich bei **53** in Lösung um mehrere im Gleichgewicht vorliegende Strukturen handelt. Beide Aluminate zeigen in ihren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die Bisphenolatoliganden zwei Signalsätze, was ihre  $C_2$ -symmetrische Struktur bestätigt. Dabei ist eine oktaedrische Koordination des Metallzentrums mit *cisoid* angeordneten Schwefelatomen anzunehmen, wie sie für die neutrale Titan(IV)-Verbindung  $(\text{tbmp})_2\text{Ti}$  durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde.<sup>[168]</sup>

Um einen Vergleich mit dem Dichlorobis(phenolato)aluminat  $[(\text{tbmp})\text{AlCl}_2]^-$  zu ermöglichen, wurden durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Kalium-isopropanolat mit den dimeren Komplexen  $[(\text{tbmp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2]$  (**47**) bzw.  $[(\text{tbbp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2]$  (**48**) in THF die Kaliumaluminate  $\text{K}[(\text{tbmp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]$  (**69**) und  $\text{K}[(\text{tbbp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]$  (**70**) als farblose Pulver erhalten (Gl. 36). Beide Komplexe kristallisieren mit etwas unter einem



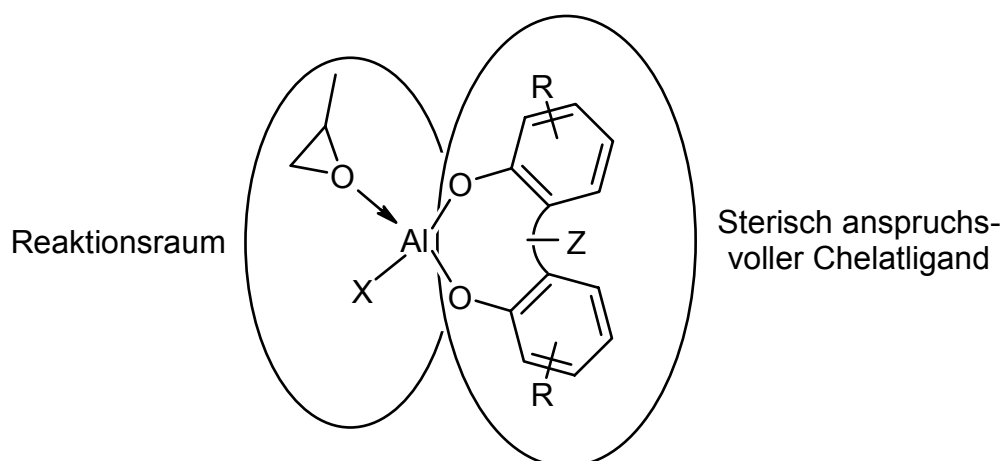
Moläquivalent THF aus, dessen Resonanzen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aber gegenüber unkoordiniertem THF weder Tieffeld- noch Hochfeld-verschoben sind und folglich in Lösung keiner Bindung unterliegt. Für die Bisphenolatoliganden der Aluminate ist durch die Spiegelsymmetrie der Komplexe in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils ein Signalsatz zu erkennen. Die Isopropanolatoliganden erscheinen erwartungsgemäß jeweils doppelt, ein Signalsatz für den relativ zur Schwefelbrücke *syn*-ständigen und einer für den *anti*-ständigen Liganden (Bsp. **47** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $^1\text{H}$ : 1.12, 1.17 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.16, 4.37 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{13}\text{C}$ : 27.2, 28.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 62.3, 63.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )). Ihre chemischen Verschiebungen unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Aluminaten der methylenverbrückten Bisphenolatoliganden (**36** - **39**). Die zwei in den NMR-Spektren

unterscheidbaren Isopropanolatoliganden zeigen, daß der vom Chelatliganden durch die Komplexierung gebildete Achtring keiner schnellen Inversion unterliegt und die Schwefelbrücke fest koordiniert sein muß.

## 2.2 Polymerisation von Propylenoxid

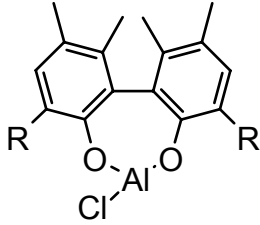
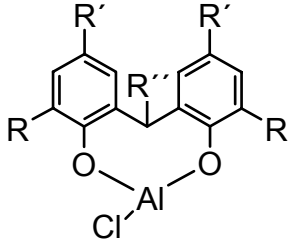
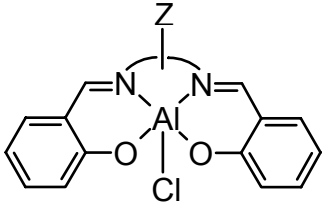
### 2.2.1 Allgemeines

Neutrale Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden entsprechen dem Konzept eines „single site“-Katalysators mit der allgemeinen Formel  $L_nMX$ :  $L_n$  ist ein Satz von  $n$  organischen Liganden, der fest an das Metall (M) gebunden ist und dadurch die Reaktivität des aktiven Metallzentrums während des gesamten Verlaufs der chemischen Umsetzung bestimmt.<sup>[182]</sup> X ist im Fall der Polymerisation die wachsende Polymerkette oder der initiierende anionische Ligand. Verbrückte Bisphenolatoliganden erfüllen durch ihren variablen sterischen Anspruch und ihre feste Chelatkoordination die an  $L_n$  gestellten Anforderungen, während das Lewis-saure Aluminiumzentrum dem basischen Substrat die Koordination im Reaktionsraum ermöglicht (Abbildung 41).

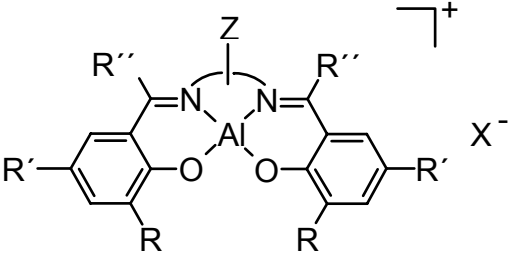


**Abbildung 41.** Das Prinzip des „single site“-Katalysators am Beispiel von Aluminiumkomplexen verbrückter Bisphenolatoliganden (X = Hal, OR', OH, OAc, OTf, u.a.). Zu Variationsmöglichkeiten bezüglich der Brücke Z und den Arylsubstituenten R (hauptsächlich in 4- und 6-Position) vgl. Tabelle 7.

Als erster Aluminiumkomplex eines verbrückten Bisphenolatoliganden wurde 1989 (Salcen)AlCl (SalcenH<sub>2</sub> = N,N'-(1R,2R)-1,2-Cyclohexylenbis{(2-hydroxyphenyl)methylimin}) zur Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid (PO) eingesetzt.<sup>[37g,h]</sup> Aufgrund der Chiralität des Liganden wurden dem Initiator ein stereoselektiver Charakter

Komplex	Polymerisationsergebnisse <sup>a)</sup>						Lit.	
	$\frac{[\text{PO}]_0}{[\text{Al}]_0}$	$T$ [°C]	$t$ [h]	Umsatz [%]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w/M_n$		
	R = <i>t</i> Bu	250 <sup>b)</sup>	25	48	54	k. A.	k. A.	[120b]
	R = R' = <i>t</i> Bu; R'' = Me	300 <sup>b)</sup>	25	48	41	k. A.	k. A.	[120b]
	R = <i>t</i> Bu; R' = Me; R'' = H (25)	200 - 300	25	48	40 - 50	k. A.	k. A.	
	Z = 1,3-Propylen	10	80	24	97	510 <sup>c)</sup> 570 <sup>d)</sup>	k. A.	[37f]
	Z = 1,3-Propylen <sup>e)</sup>	200	25	0.5	22 <sup>f)</sup>	1800	1.12	[28]
	Z = 1,2-Phenylen	8.3	80	130	82	540 <sup>d)</sup>	k. A.	[37f]
	Z = 1,2-Phenylen <sup>e)</sup>	200	25	1.2	43 <sup>f)</sup>	4200	1.18	[28]
	Z = 1,2-Cyclohexylen	20	60	62	70	k. A.	k. A.	[37g,h]
	Z = 1,2-Ethylen <sup>e)</sup>	200	25	1.25	45 <sup>f)</sup>	2900	1.06	[28]

**Tabelle 20.** In der Literatur beschriebene Polymerisationen von PO, initiiert durch Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden (Fortsetzung nächste Seite).

Komplex	Polymerisationsergebnisse <sup>a)</sup>					Lit.	
	$\frac{[\text{PO}]_0}{[\text{Al}]_0}$	$T [^\circ\text{C}]$	$t [\text{h}]$	Umsatz [%]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]		$M_w/M_n$
							
Z = 1,3-Propylen oder 1,2-(3,4-Dimethylphenylen); R = R' = <i>t</i> Bu; R'' = H; X <sup>-</sup> = [GaCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	480 <sup>b)</sup>	25	12	k. A.	2000 - 3000	1.6	[37c]
Z = 1,2-Ethylen; R = R' = <i>t</i> Bu; R'' = H; X <sup>-</sup> = [BPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sup>g)</sup>	140	25	24	k. A.	400000	1.32	[37a]
Z = 1,2-Propylen; R = R' = <i>t</i> Bu; R'' = H; X <sup>-</sup> = [BPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sup>g)</sup>	140	25	24	k. A.	180000	1.16	
Z = 1,2-Ethylen; R = H; R' = H, Cl; R'' = H, Me; X <sup>-</sup> = [BPh <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sup>h)</sup>	k. A.	25	12	k. A.	750 - 1000	k. A.	[37d]
Z = 1,2-Ethylen; R = R' = <i>t</i> Bu; R'' = H; X <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> <sup>h)</sup>	340	25	48	k. A.	415	1.45	[37b]
Z = 2,2'-Diethylenamin oder 3,3'-Dipropylenamin; R = R' = R'' = H; X <sup>-</sup> = [AlMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> <sup>i)</sup>	140	25	12	k. A.	700	1.5	[38]

<sup>a)</sup> Polymerisation in Substanz; <sup>b)</sup> Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf den dimeren Komplex; <sup>c)</sup> Molekulargewichtsbestimmung durch Osmose; <sup>d)</sup> Molekulargewichtsbestimmung durch Elementaranalyse anhand des Cl-Gehalts; <sup>e)</sup> Polymerisation erfolgte unter Zusatz von einem Moläquivalent (BHT)<sub>2</sub>AlMe; <sup>f)</sup> Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR; <sup>g)</sup> Der Komplex liegt als Bis(THF)-Addukt vor; <sup>h)</sup> Der Komplex liegt als Bis(MeOH)-Addukt vor; <sup>i)</sup> Der Komplex liegt als THF-Addukt vor.

**Tabelle 20 (Fortsetzung).**

zugesprochen, und tatsächlich erfolgte im Experiment eine bevorzugte Polymerisation des (S)-Enantiomers aus racemischem PO. In den folgenden Jahren wurden mehrere Komplexe des Salen-Typs auf ihre Initiatoreigenschaften bezüglich Ringöffnungspolymerisation von PO getestet (Tabelle 20).<sup>[37,38]</sup> Dabei zeigten sowohl neutrale als auch kationische Verbindungen Aktivität, die Umsetzungen wurden aber nur stichprobenartig durchgeführt und nicht weiter ausgewertet. AIDA und INOUE wandten 1994 das von ihnen für Aluminiumporphyrine entwickelte Prinzip der durch Lewis-Säuren (z. B. (BHT)<sub>2</sub>AlMe) beschleunigten Polymerisation von Methylmethacrylat auf Epoxide an.<sup>[27,28]</sup> Im Rahmen dieser Untersuchungen polymerisierten sie auch mit Komplexen vom Salen-Typ und erhielten nach kurzer Reaktionszeit Polypropylenoxid mit enger Molekulargewichtsverteilung. Polymerisation durch (Salen)AlCl und (BHT)<sub>2</sub>AlMe mit  $[(\text{Salen})\text{AlCl}]_0/[(\text{BHT})_2\text{AlMe}]_0/[\text{PO}]_0 = 1/1/200$  in Substanz bei Raumtemperatur lieferte zum Beispiel nach einer Reaktionsdauer von 75 min bei 45 % Umsatz Polyether mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 2900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und einer Polydispersität von  $M_w/M_n = 1.06$ .<sup>[28]</sup>

Aluminiumkomplexe methylenverbrückter Bisphenolatoliganden wurden in erster Linie zur Lacton-Polymerisation eingesetzt.<sup>[124,125,126c]</sup> Darüber hinaus wurden ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich Diels-Alder-Reaktion und Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion beschrieben.<sup>[126a,b]</sup> Eine Untersuchung der ringöffnenden Eigenschaften der Komplexe unter mechanistischen Aspekten erfolgte jüngst durch CHISHOLM et al.: Mit dem durch zweitägige Substanzpolymerisation erhaltenen regio- und stereoirregulären Polypropylenoxid (PPO) wurde in den Signalbereichen der Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eine Triadenanalyse durchgeführt und daraus ein koordinativ-kationischer Polymerisationsmechanismus gefolgert.<sup>[120b]</sup>

### 2.2.2 Polymerisation von PO durch neutrale Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten neutralen Aluminiumkomplexe methylen- und thioverbrückter Bisphenolatoliganden wurden in Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und in Substanz auf ihre ringöffnenden Eigenschaften bezüglich PO getestet (Tabelle 21). Die Polymerisationen verlaufen bei Raumtemperatur ausgesprochen langsam, und die durch



Exp.	Initiatorvorläufer	$\frac{[\text{PO}]_0}{[\text{Al}]_0^{\text{a)}}$	Lsgsm. <sup>b)</sup>	$T$ [°C]	$t$ [h]	Umsatz [%]	$M_n$ [ $10^3 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] <sup>c)</sup>	$\frac{M_w}{M_n}$ <sup>c)</sup>
1	$[(\text{mbmp})\text{AlMe}]_2$ ( <b>23</b> )	400	Toluol	60	48	7	1.00	1.64
2	$[(\text{mbmp})\text{AlMe}]_2$ ( <b>23</b> )	400	Toluol	80	96	16	2.07	1.38
3	$[(\text{mbmp})\text{AlCl}]_2$ ( <b>25</b> )	400	Toluol	60	48	7	0.91	1.36
4	$[(\text{mbmp})\text{AlCl}]_2$ ( <b>25</b> )	400	Toluol	80	96	22	1.80	1.47
5	$[(\text{mbmp})\text{AlCl}]_2$ ( <b>25</b> )	200	-	25	120	15	0.94	1.33
6	$(\text{tbmp})_2\text{Al}_2\text{Me}_2$ ( <b>42</b> )	400	-	60	96	45	4.88	1.31
7	$(\text{tbmp})_2\text{Al}_2\text{Et}_2$ ( <b>43</b> )	400	Toluol	80	48	17	1.44	1.53
8	$[(\text{tbmp})\text{AlH}]_2$ ( <b>51</b> )	400	Toluol	80	48	16	1.12	1.48
9	$[(\text{tbmp})\text{Al}(\text{OiPr})]_2$ ( <b>47</b> )	400	Toluol	80	48	22	2.01	1.53
10	$[(\text{tbmp})\text{Al}(\text{OiPr})]_2$ ( <b>47</b> )	400	-	60	96	64	4.32	1.19
11	$(\text{tbmp})\text{AlMe}(\text{Et}_2\text{O})$ ( <b>54</b> )	200	Toluol	80	96	23	1.66	1.72
12	$(\text{tbmp})\text{AlCl}(\text{Et}_2\text{O})$ ( <b>58</b> )	200	Toluol	80	96	32	1.32	1.32
13	$[(\text{tbbp})\text{Al}(\text{OiPr})]_2$ ( <b>48</b> )	400	-	60	96	60	2.57	1.12
14	$[(\text{tbmp})\text{Al}(\text{OnBu})]_2$ ( <b>50</b> )	400	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	60	96	12	1.17	1.16
15	$(\text{tbmp})_2\text{Al}_2(\text{DMHD})^{\text{d)}$	400	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	60	96	14	1.46	1.23

a) Im Fall der dimeren Komplexe bezieht sich  $[\text{Al}]_0$  auf die Konzentration der dimeren Initiatorvorläufer, nicht der Metallzentren. b) 2 ml PO in 4 ml Toluol bzw. 1.75 ml PO in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c) GPC-Messungen gegen Polystyrol Standard; d) DMHD = 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiolato.

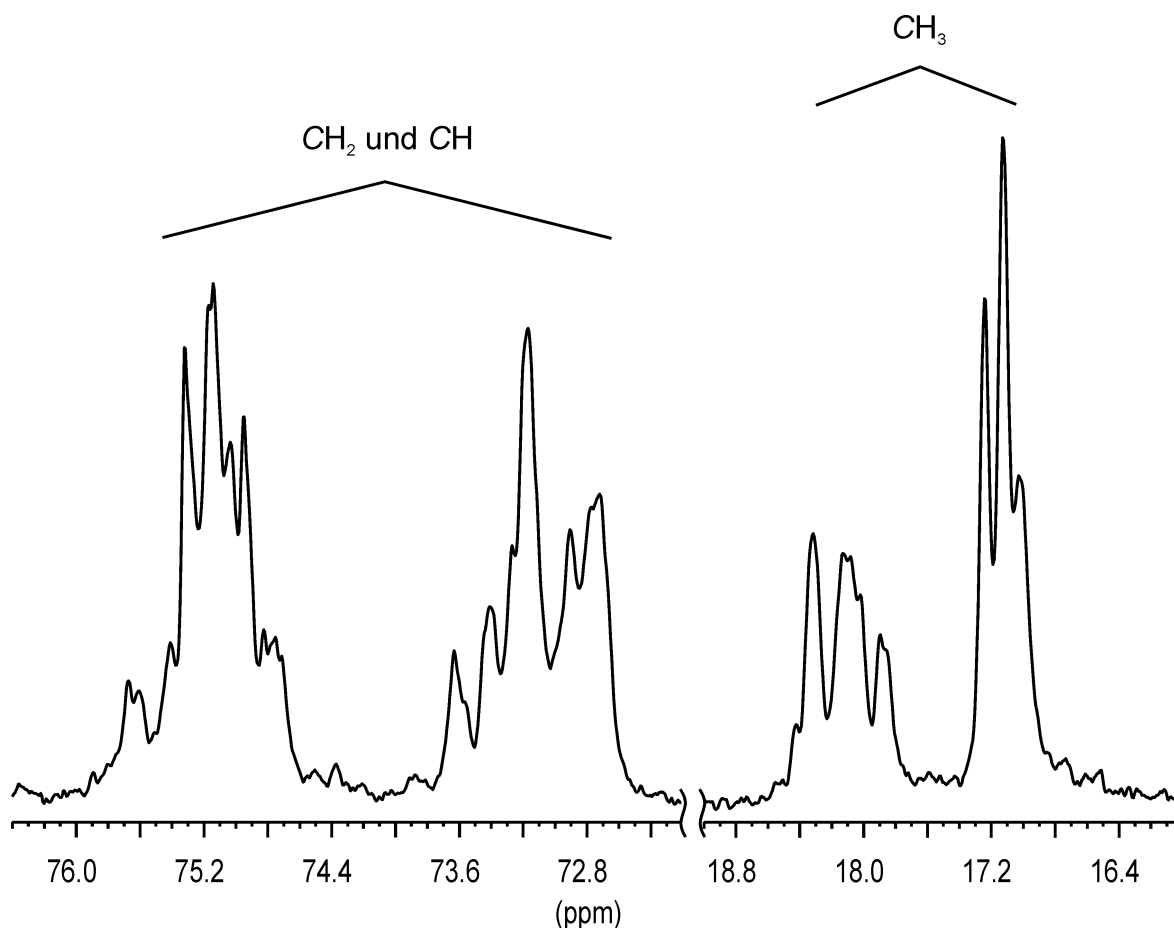
**Tabelle 21.** Polymerisationen von PO mit Aluminiumkomplexen methylen- und thioverbrückter Bisphenolatoliganden.

$[(\text{mbmp})\text{AlCl}]_2$  (**25**) erreichten 15 % Umsatz nach 5 Tagen Substanzpolymerisation (Tabelle 21 - Exp. 5) können den Literaturwert von 40 % oder höher nach 2 Tagen nicht bestätigen.<sup>[120b]</sup> Auch bei 80 °C in Toluol war mit **25** eine viertägige Polymerisationsdauer nötig, um einen Umsatz von 22 % und ein Molekulargewicht  $M_n$  von  $1800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei

$M_w/M_n = 1.47$  zu erreichen (Tabelle 21 - Exp. 4). Der entsprechende tbmp-Komplex (als Diethylether-Addukt **58**, Tabelle 21 - Exp. 12) polymerisierte innerhalb dieser Zeit 32 % des Monomers und ist damit etwas aktiver. Die schnellste Polymerisation erfolgt durch die Isopropoxide: Bei Initiierung durch  $[(\text{tbmp})\text{Al}(\text{OiPr})_2]$  (**47**) ließen sich nach einer Polymerisationszeit von 4 Tagen bei 60 °C in Substanz 64 % des ursprünglich eingesetzten Epoxids als Polyether isolieren (Tabelle 21 - Exp. 10). Das Molekulargewicht  $M_n$  beträgt 4300 g·mol<sup>-1</sup> bei einer Polydispersität  $M_w/M_n$  von 1.19.

Hinsichtlich des eingesetzten Molverhältnisses zwischen Monomer (PO) und Initiator fallen die durch GPC-Messung gegen Polystyrol Standard ermittelten Molekulargewichte etwas zu niedrig aus. Die Initiatoreffizienz (Anzahl der gestarteten Polymerketten pro Aluminiumzentrum) beträgt zum Beispiel in der vorstehend erwähnten Substanzpolymerisation durch **47** (Tabelle 21 - Exp. 10) 1.72. Die zu erwartende Effizienz eines Abbildung 41 entsprechenden „single site“-Katalysators ist 1, falls die Polymerisation ohne Abbruchreaktionen bzw. Übertragung erfolgt. Die GPC-Profile der Molekulargewichtsverteilungen der Polyether sind monomodal.

Abbildung 42 zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des durch Initiierung mit  $(\text{tbmp})\text{AlMe}(\text{Et}_2\text{O})$  (**54**) erhaltenen Polyethers in CDCl<sub>3</sub>. Das Polymer ist zu einem hohen Anteil regioirregulär, was eine einfache Zuordnung der Resonanzen anhand der Ergebnisse von SCHILLING und TONELLI ausschließt.<sup>[6]</sup> Diesbezüglich bietet sich der Vergleich mit dem in Abbildung 13 dargestellten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des durch  $\text{Y}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  (**11**) erhaltenen PPO an. Das Polymer ist regioregulär und besitzt vier im NMR unterscheidbare Kopf-Schwanz-Triaden (von den acht möglichen Stereosequenzen sind R- und S-Zentren im achiralen Lösungsmittel nicht unterscheidbar). Für das regioirreguläre PPO der Aluminiumkomplexe existieren auf der Triaden-Ebene statt reiner Kopf-Schwanz-Triaden (KS)(KS)(KS) acht mögliche Regiosequenzen ((KS)(KS)(KS), (KS)(KS)(SK), (KS)(SK)(KS), usw.), von denen jede nochmals vier unterscheidbare Stereosequenzen besitzt. Im dazugehörigen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abbildung 42) überlappen die KK-Sequenzen der Methin-Kohlenstoffatome mit den KS-Sequenzen der Methylen-Kohlenstoffatome und die KK-Sequenzen der Methylen-Kohlenstoffatome mit den KS-Sequenzen der Methin-Kohlenstoffatome. Das dadurch entstehende komplizierte Signalmuster wurde wie bereits erwähnt von CHISHOLM et al. anhand von DEPT NMR-Spektren analysiert, was eine Erweiterung zu der von SCHILLING und TONELLI erfolgten

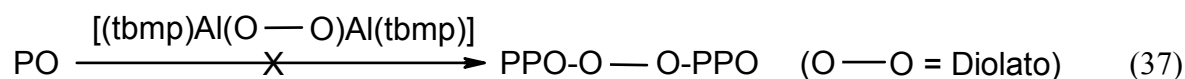


**Abbildung 42.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von PPO in  $\text{CDCl}_3$  (Methin-, Methylen- und Methylregion). Das Polymer wurde durch Initiierung mit  $(\text{tbmp})\text{AlMe}(\text{Et}_2\text{O})$  (**54**) erhaltenen.

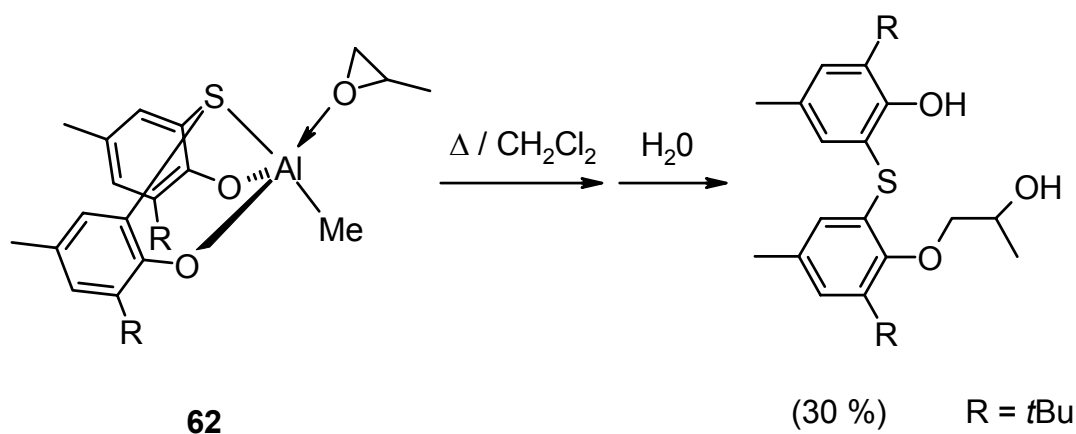
Zuordnung ist.<sup>[120b]</sup> Die daraus gezogene Schlußfolgerung, daß die durch Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden initiierte ringöffnende Polymerisation zumindest teilweise kationischer Natur ist, erscheint in Anbetracht der hohen Anzahl an Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Vernüpfungen plausibel und trifft auch auf alle in Tabelle 21 zusammengefaßten Polymerisationen zu. Ein kationischer Mechanismus läßt erwarten, daß sich die in Tabelle 21 aufgeführten Initiatorvorläufer leicht in Kationen überführen lassen.<sup>[36,37c,183]</sup> Der Versuch, aus  $(\text{tbmp})_2\text{Al}_2\text{Me}_2$  (**42**) durch Alkylabstraktion mit Tris(pentafluorphenyl)boran  $[(\text{tbmp})\text{Al}]_2^{2+}$  darzustellen, mißlang aber ebenso wie die Darstellung des Kations aus  $[(\text{tbmp})\text{AlCl}]_2$  (**45**) und Zink- bzw. Aluminiumchlorid.

In der Literatur beschriebene Umsetzungen von Trialkylaluminium mit (teilweise sterisch gehinderten) Diolen werfen die Frage auf, ob solche Diolatokomplexe in der ringöffnenden Polymerisation von PO Polyether mit doppeltem Molekulargewicht und doppelter

Endgruppenfunktionalität (-OH) liefern.<sup>[184,185]</sup> Dieses Ergebnis würde ein kontrolliertes Kettenwachstum unter Insertion des Monomers in die Metall-Alkoholatosauerstoff-Bindung voraussetzen, wie es für einen kationischen Mechanismus nicht zu erwarten ist. Methaneliminierung an (tbmp)<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) durch Ethylenglycol verläuft unter gleichzeitiger Alkoholyse des Bisphenolatoliganden, weshalb zur Darstellung eines Diolatokomplexes auf das sterisch anspruchsvollere 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol zurückgegriffen wurde. Der Komplex wurde ohne weitere Charakterisierung entsprechend Gl. 37 als Initiatorvorläufer zur Polymerisation eingesetzt und unterschied sich in seiner Aktivität und dem Molekulargewicht des erhaltenen Polymers nicht von den restlichen Aluminiumkomplexen (Tabelle 21 - Exp. 15).



Zur Untersuchung des ersten ringöffnenden Schritts in der Polymerisation von PO wurde das Zersetzungsprodukt des PO-Adduktes (tbmp)AlMe(PO) (**62**) untersucht. Die thermische Zersetzung im NMR-Experiment (CDCl<sub>3</sub>) führte zu keinem charakterisierbaren Produkt. Deshalb wurde der Komplex in Dichlormethan gelöst, 24 Stunden bei leicht erhöhter Temperatur von 30 °C gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet (Schema 20). Es ließ sich in 30 %-iger Ausbeute ein in Dichlormethan und Ethanol gut und in *n*-Pentan schlecht löslicher farbloser Feststoff isolieren. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren deuten auf einen (tbmp)-Mono(1,2-propandiol)ether hin,<sup>[186]</sup> was durch das Massenspektrum bestätigt wird. Es zeigt den Molekülionenpeak M<sup>+</sup> bei m/z = 416 und

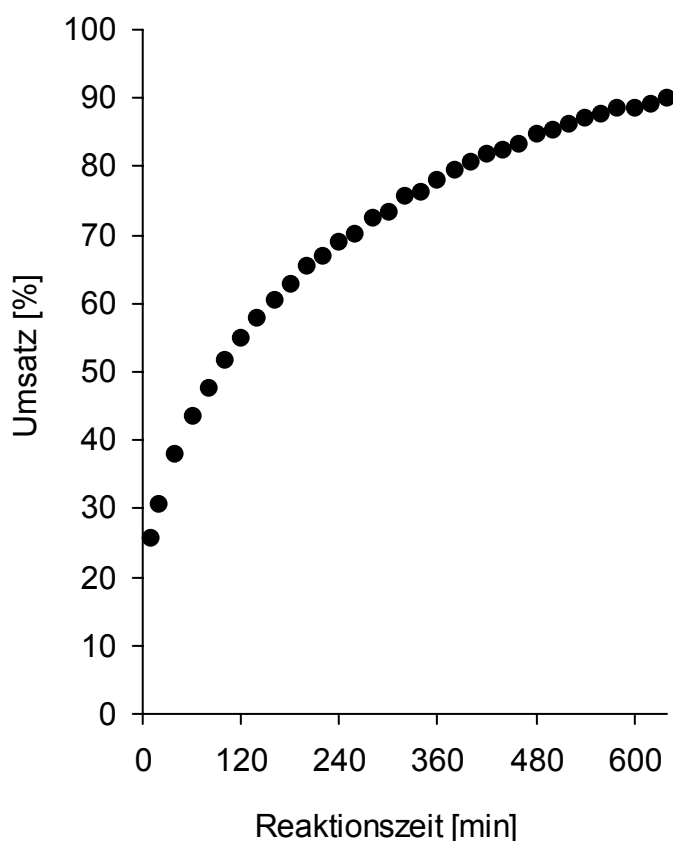


**Schema 20.** Die thermische Zersetzung von (tbmp)AlMe(PO) (**62**).

tbmp<sup>+</sup> bei  $m/z = 358$ . Die Ringöffnung des Propylenoxids erfolgt also zumindest anteilig durch den Chelatliganden, was dem Prinzip eines „single site“-Katalysators widerspricht.

### 2.2.3 Polymerisation von PO durch Aluminate verbrückter Bisphenolatoliganden in Kombination mit neutralen Lewis-Säure-Vorläufern

Die in den Kapiteln 2.1.3.2 und 2.1.4.2 beschriebenen Aluminate initiieren bei Raumtemperatur keine Polymerisation von PO.<sup>[187]</sup> Sie wurden deshalb mit den entsprechenden neutralen Komplexen der Kapitel 2.2.1 und 2.3.1 zu Initiatorsystemen  $[(L)Al(X)]_2 / [(L)Al(X)_2]$  ( $L = mbmp, mmcp, tbmp$ ;  $X = Cl, OiPr$ ) kombiniert, um den eventuell aktivitätssteigernden Einfluß der Lewis-Säuren zu untersuchen. Wie im einleitenden Kapitel (S. 6) erwähnt, läßt sich durch sterisch anspruchsvolle Lewis-Säuren die Ringöffnungspolymerisation von PO im Fall mehrerer Aluminiumkomplexe



**Abbildung 43.** Polymerisation von 0.21 ml PO durch die Initiatoren **26** und **36** ( $[26]_0/[36]_0/[PO]_0 = 1:1:200$ ) in 0.45 ml  $CDCl_3$  bei Raumtemperatur.

Exp.	Aluminat AT	Lewis-Säure-Vorläufer LA	[LA] <sub>0</sub> / [AT] <sub>0</sub>	Zeit [min]	Verhältnis PO : Aktive Zentren <sup>a)</sup>	Ausbeute [%]	M <sub>n</sub> [10 <sup>3</sup> g ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (36)	[(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (26)	1	180	100	49	2.50	1.18
2	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (36)	[(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (26)	1.5	180	100	49	2.32	1.20
3	[NEt <sub>4</sub> ][(mmcp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (37)	[(mmcp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (27)	1	180	100	77	3.58	1.22
4	[NEt <sub>4</sub> ][(mmcp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (37)	[(mmcp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (27)	1.5	180	100	65	3.09	1.22
5	[Cs][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (41)	[(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (26)	1	180	100	-	-	-
6	[Cs][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (41) + 1 Äquiv. 18-Krone-6	[(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (26)	1	180	100	33	1.68	1.12
7	[Cs][(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (41) + 2 Äquiv. 18-Krone-6	[(mbmp)Al(O <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> ] (26)	1	180	100	42	2.27	1.19
8	[NEt <sub>4</sub> ][(mbmp)AlCl <sub>2</sub> ] (30)	[(mbmp)AlCl] <sub>2</sub> (25)	1	180	100	22	1.19	1.09
9	[NEt <sub>4</sub> ][(tbmp)AlCl <sub>2</sub> ] (65)	„(tbmp)AlCl“ (45)	2	180	100	13	0.91	1.03

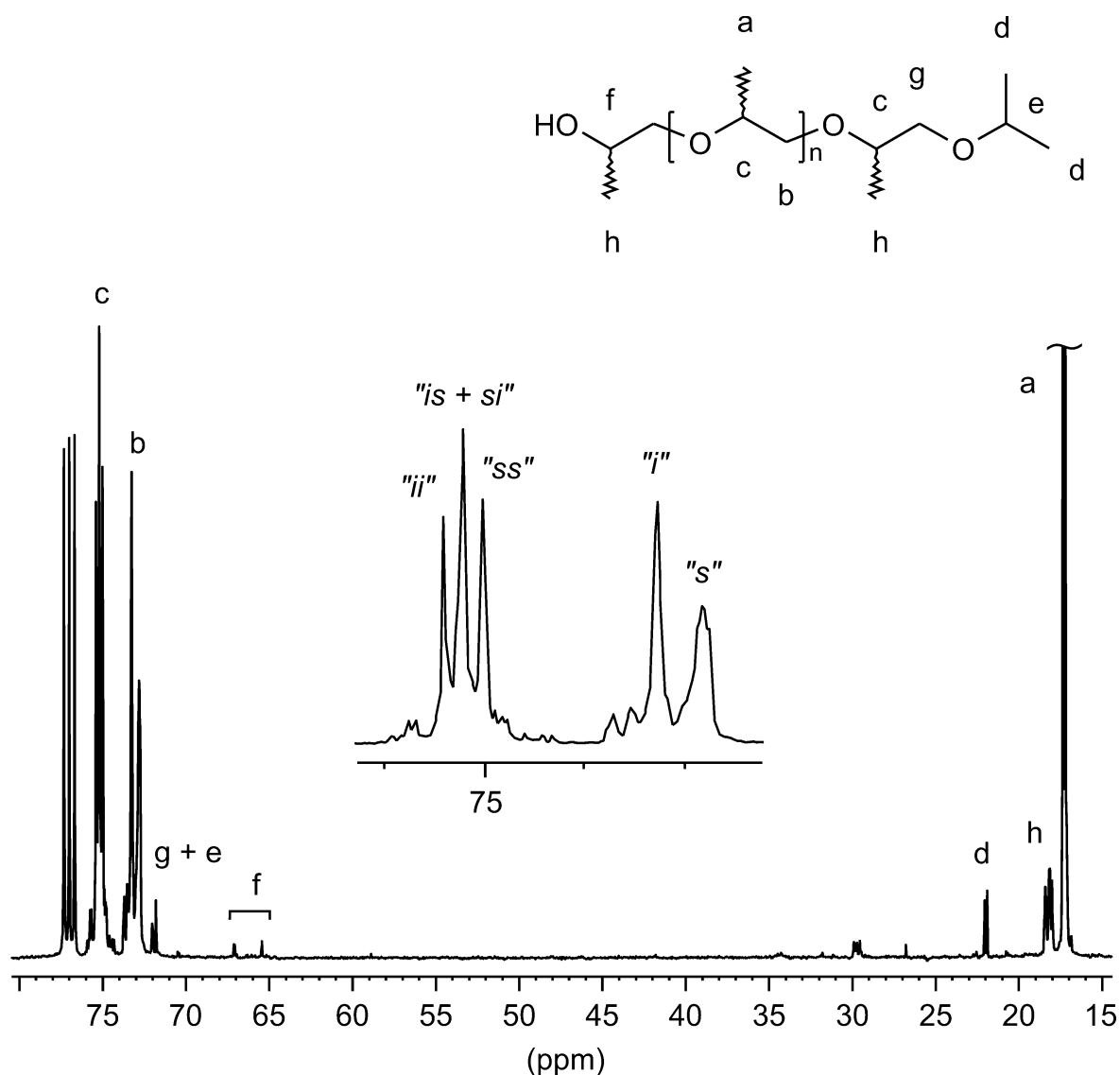
<sup>a)</sup> Aktive Zentren sind Alkoholato- und Chloro-Liganden. <sup>b)</sup> GPC-Messungen gegen Polypropylenoxid-Standard.

**Tabelle 22.** Polymerisation von 2 ml PO in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit verschiedenen Systemen aus neutraler Lewis-Säure-Vorstufe (LA) und „at“-Komplex (AT).

vierzähliger Liganden (Porphyrine, Phthalocyanine, Tetraazaannulene, Liganden vom Salen-Typ) stark beschleunigen.<sup>[11b,28,29]</sup> Die neuen Initiatorsysteme polymerisieren PO bei Raumtemperatur ausgesprochen rasch und kontrolliert. Abbildung 43 zeigt den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgten Umsatz von 0.21 ml PO in 0.45 ml CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur mit dem Initiatorsystem aus äquimolaren Mengen an [(mbmp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>] (**26**) und [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>] (**36**) bei einem nach dem unten diskutierten Mechanismus errechneten Monomer-Initiator-Verhältnis von 50. In Tabelle 22 werden die Umsätze der Polymerisationen bei Raumtemperatur mit Verhältnissen von Lewis-Säure-Vorstufe zu Aluminat von 1 und 1.5 miteinander verglichen.

Die durch die Isopropanolato-Systeme initiierten Polymerisationen verlaufen deutlich schneller als die des vergleichbaren Chloro-Systems. Das aktivste Initiatorsystem ist die Kombination aus [(mmcp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>] (**27**) und [NEt<sub>4</sub>][(mmcp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>] (**37**) mit einem Umsatz von 77 % nach 180 min (Tabelle 22 - Exp. 3). Durch den 1-Methylcyclohexyl-Substituenten des Bisphenolatoliganden mmcp erfolgt bei **27** eventuell eine ausgeprägtere Verschiebung des Monomer-Dimer-Gleichgewichtes zu Gunsten der monomeren Spezies, welche den eigentlich Lewis-sauren Charakter besitzt (Kapitel 2.1.3.1, S. 65).<sup>[125b]</sup> Das Cäsiumaluminat **41** in Verbindung mit **26** initiiert keine Polymerisation (Tabelle 22 - Exp. 5), durch Zusatz von Kronenether läßt sich aber eine zu Exp. 1 vergleichbare Aktivität erreichen. Vergleichbare Auswirkungen der Ionenpaarseparierung durch Überführung des Metallkations in einen stabilen Komplex wurden bereits für die anionische Ringöffnungspolymerisation mit KOH beschrieben und lassen somit einen kationischen Mechanismus ausschließen.<sup>[188]</sup> Das Chloro-System des tbmp-Liganden (**45** und **65**, Tabelle 22 - Exp. 9) besitzt im Vergleich die geringste Aktivität.

Gelpermeationschromatographie(GPC)-Messungen der Polyether ergeben Polydispersitäten zwischen 1.03 und 1.22. Zur näheren Untersuchung der Polymer-Endgruppen wurde durch die jeweils äquimolaren Kombinationen von **25** mit **30** bzw. **26** mit **36** aus racemischem PO erhaltenes Polymer mit Molekulargewichten von  $2.4 \cdot 10^3$  g·mol<sup>-1</sup> bzw.  $2.5 \cdot 10^3$  g·mol<sup>-1</sup> durch Säulenchromatographie vom Initiator getrennt. Als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Volumenverhältnis von 4 zu 1 gewählt und die Trennung erfolgte auf Kieselgel. Abbildung 44 zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des durch die Isopropanolato-Komplexe **26** und **36** erhaltenen Polyethers in CDCl<sub>3</sub>. Die Signale der CH<sub>3</sub>- (a), CH<sub>2</sub>- (b) und CH-Gruppen (c) erscheinen bei δ 17, 73 und 75 ppm und zeigen reine Kopf-Schwanz-Verknüpfung im chiralen Polymer, wobei die vier möglichen Kopf-

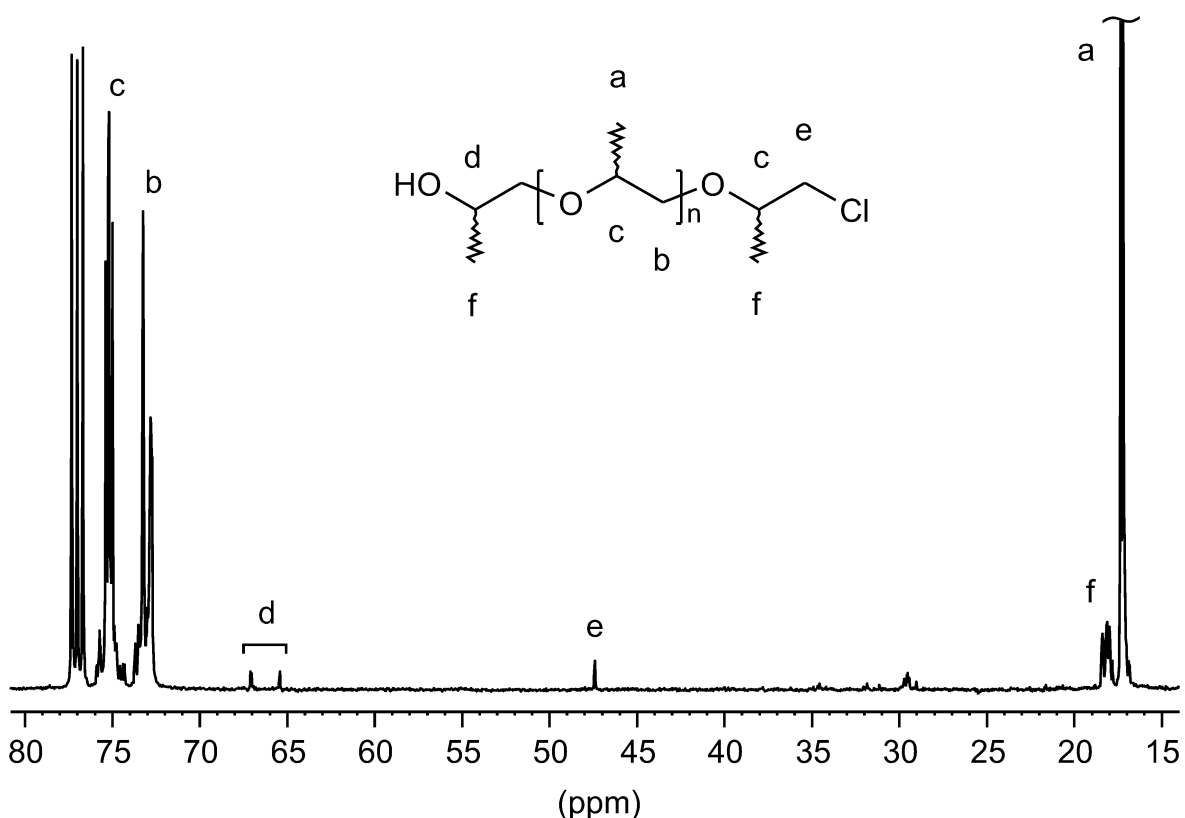


**Abbildung 44.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des durch die Initiatoren **26** und **36** ( $[\mathbf{26}]_0/[\mathbf{36}]_0/[\text{PO}]_0 = 1:1:400$ , 49 % Umsatz) erhaltenen Polyethers in  $\text{CDCl}_3$ .

Schwanz-Triaden rein statistisch mit gleicher Häufigkeit vorkommen.<sup>[6,120b]</sup> Die schwachen Signale werden durch die Endgruppen hervorgerufen. So erscheint die *iso*-Propoxygruppe bei  $\delta$  21.9, 22.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (d)) und 71.8 ppm ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (e)) und der terminale Methin-Kohlenstoff  $\text{CHOH}$  (f) bei  $\delta$  65.4 und 67.1 ppm.<sup>[29a,189]</sup> Die Resonanz des terminalen Methylen-Kohlenstoff  $\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr}$  (g) lässt sich  $\delta$  72.0 ppm zuordnen. Die schwachen Signale bei  $\delta$  30 ppm werden durch die *tert*-Butyl-Kohlenstoffe  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  des Bisphenolatoliganden verursacht, welcher offenbar trotz seiner chelatisierenden Eigenschaft zu einem geringen Anteil die Ringöffnung von PO initiiert.<sup>[190]</sup> Folglich rühren die vergleichsweise starken Resonanzen bei  $\delta$  18 ppm durch endständige Methylgruppen

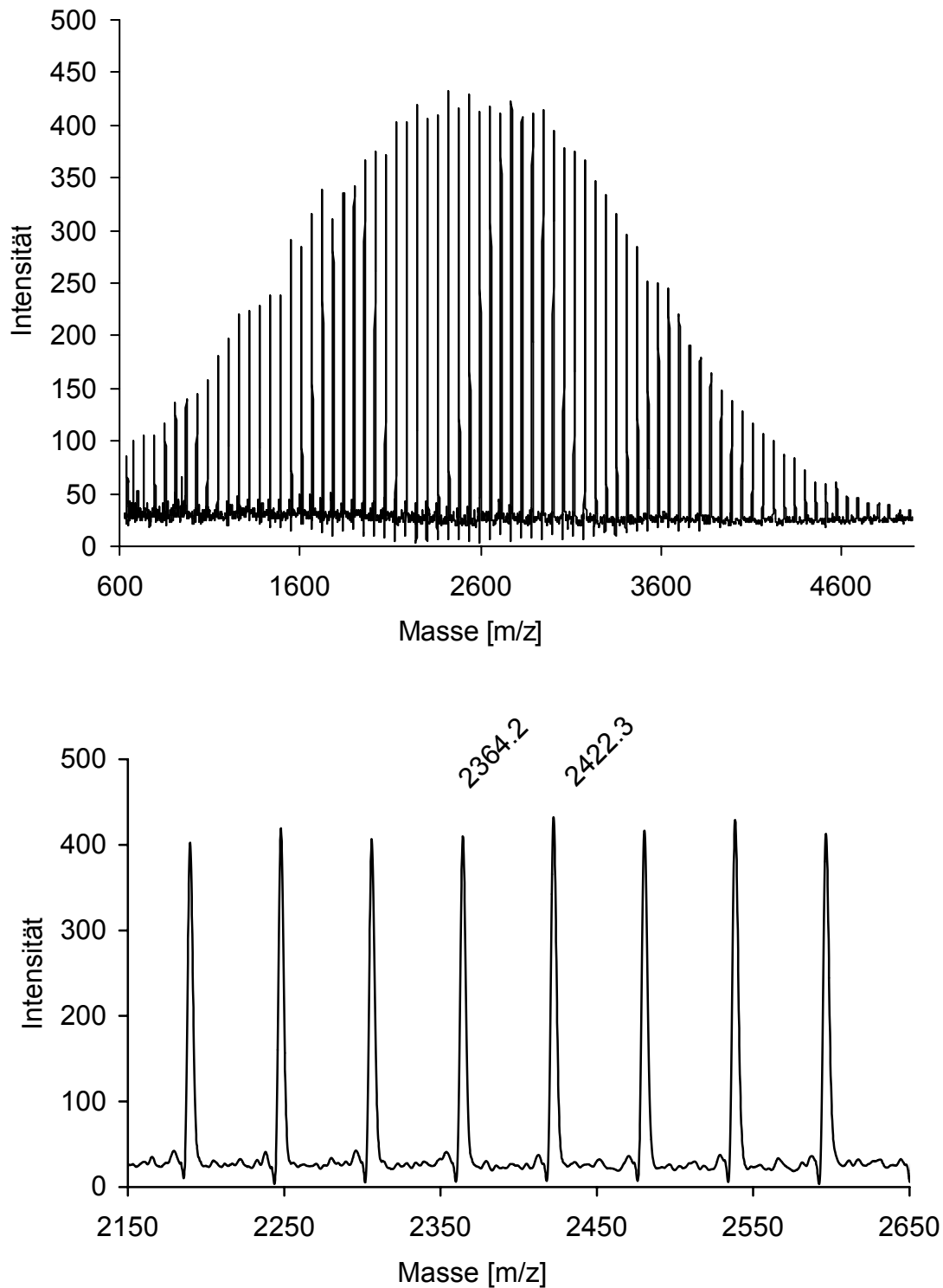


CH<sub>3</sub> (h) sowohl des regulär erhaltenen Polymers als auch des sehr niedermolekularen, durch den Bisphenolatoliganden initiierten Oligomers her. Das Molekulargewicht des Oligomers liegt dabei unter 600 g·mol<sup>-1</sup>, da das MALDI-TOF Massenspektrum des Polymers oberhalb von 600 ausschließlich Massen im Abstand von 58 ohne dazwischenliegende Massen zeigte. Das in Abbildung 45 gezeigte <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des durch die Chloro-Komplexe **25** und **30** erhaltenen Polyethers zeigt die gleiche Triadenstatistik und den Endgruppen entsprechende Resonanzen (CH<sub>2</sub>Cl (e): δ 47.4 ppm; CHOH (d): δ 65.4, 67.1 ppm).

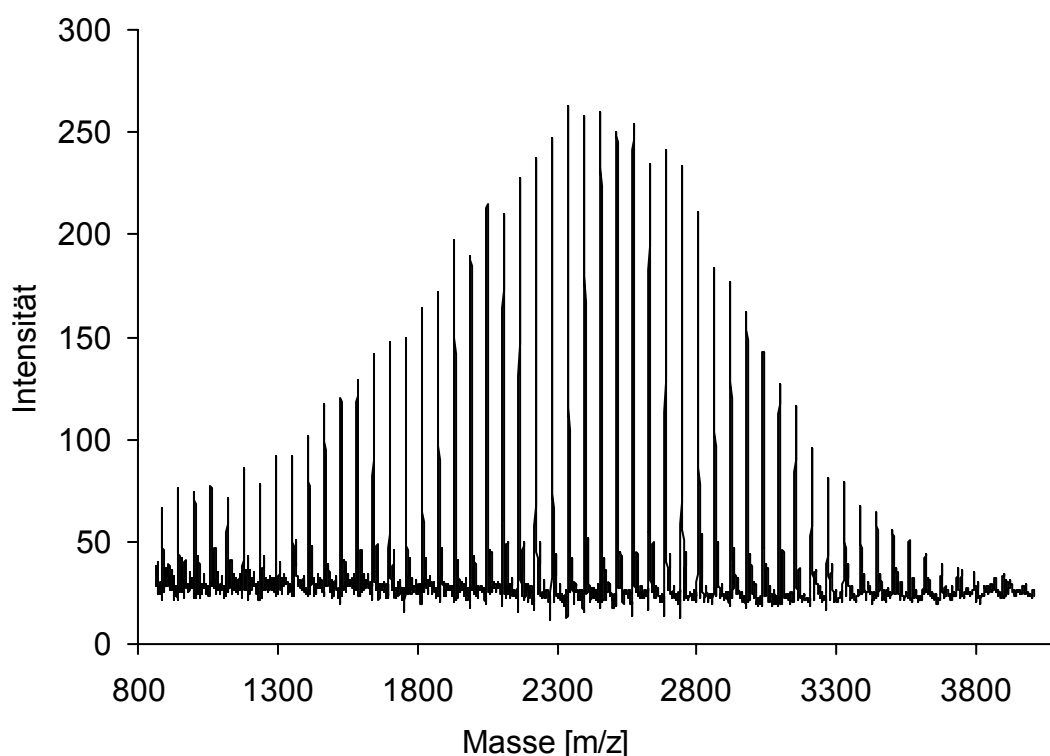


**Abbildung 45.** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des durch die Initiatoren **25** mit **30** ([**25**]<sub>0</sub>/[**30**]<sub>0</sub>/[PO]<sub>0</sub> = 1:1:200, vollständiger Umsatz) erhaltenen Polyethers in CDCl<sub>3</sub>.

Die MALDI-TOF Massenspektren (Dithranol, K, THF) der untersuchten Polymere besitzen monomodale Molekulargewichtsverteilungen. Der Massenabstand beträgt jeweils 58 und die detektierten Massen bestätigen die in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestimmten Endgruppen. Abbildung 46 und Abbildung 47 zeigen die Massenspektren der im letzten Absatz anhand ihrer <sup>13</sup>C-NMR-Spektren diskutierten Polymere. Für die Anzahl der Monomereinheiten gilt:  $N = (M_{\text{det}} - M_+ - M_{\text{end}}) / M_{\text{PO}}$ , mit  $M_{\text{det}}$  = detektierte Masse;  $M_+$  =



**Abbildung 46.** MALDI-TOF Massenspektrum des durch die Initiatoren **26** und **36** ( $[\mathbf{26}]_0/[\mathbf{36}]_0/[\text{PO}]_0 = 1:1:400$ , 49 % Umsatz) erhaltenen Polyethers (Dithranol, K, THF). Die untere Abbildung ist eine Ausschnittsvergrößerung des Gesamtspektrums.



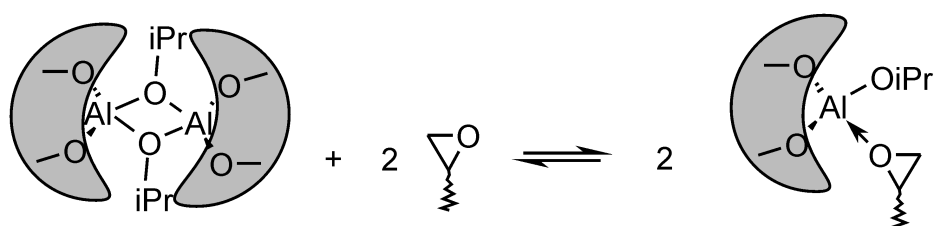
**Abbildung 47.** MALDI-TOF Massenspektrum des durch die Initiatoren **25** mit **30** ( $[\mathbf{25}]_0/[\mathbf{30}]_0/[\text{PO}]_0 = 1:1:200$ , vollständiger Umsatz) erhaltenen Polyethers (Dithranol, K, THF).

Masse des Kations;  $M_{\text{end}}$  = Masse der Endgruppe;  $M_{\text{PO}} = 58.08$  (Masse PO). Anhand der Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 46 läßt sich exemplarisch der Massenabstand  $\Delta$  (Masse) =  $2422.3 - 2364.2 = 58.1$  [m/z] und die Anzahl der Monomereinheiten  $N = \{2364.2 - 39.1 (\text{K}) - 59.1 (\text{OiPr})\} / 58.08 = 39$  berechnen.

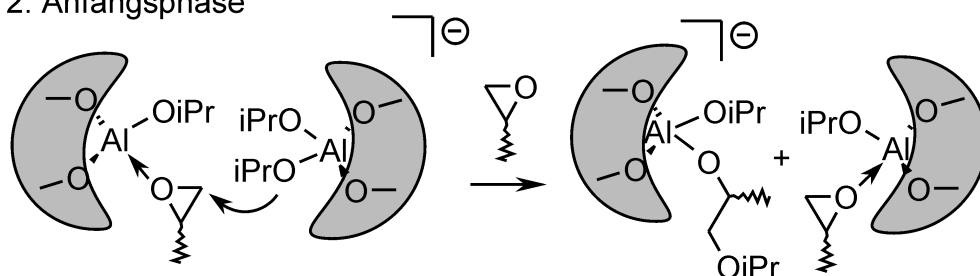
Die Ringöffnungspolymerisation erfolgt gemäß Schema 21 unter synergistischer Wirkung eines Aluminiumphenolatokomplexes mit dem korrespondierenden „at“-Komplex. Im ersten Schritt reagiert die dimere neutrale Verbindung mit PO zu einem labilen Addukt (Schritt 1 in Schema 21).<sup>[124,125b,126a,c]</sup> Die Ringöffnung des durch die monomere Verbindung aktivierten Epoxids erfolgt durch Übertragung eines Alkoholats vom korrespondierenden At-Komplex unter gleichzeitiger Neubildung des Aluminats (Schritte 2 und 3 in Schema 21). Die Aktivität des Initiatorsystems auf Basis des Cäsiumalkoholats bei Zusatz von Kronenether ([18]Krone-6) zeigt, daß die Separation des Ionenpaares Voraussetzung für die effiziente Alkoholatübertragung ist. Bei Initiierung durch Kombination von **25** und **30** findet eine vorgelagerte Reaktion der Chlorokomplexe

mit PO zu den entsprechenden 1-Chloro-2-propanolato-Komplexen statt. Im Verlauf der Polymerisation tragen die neutralen Aluminiumphenolato-Komplexe eine und die Aluminate zwei wachsende Polymerketten (Schritt 3 in Schema 21). Die durchschnittliche Initiatoreffizienz (Zahl der gestarteten Polymerketten pro Aluminiumatom) sollte daher vom Verhältnis der neutralen zur anionischen Verbindung abhängen. Zur Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus wurde PO mit jeweils vier unterschiedlichen durchschnittlichen Initiatoreffizienzen bis zum vollständigem Umsatz polymerisiert

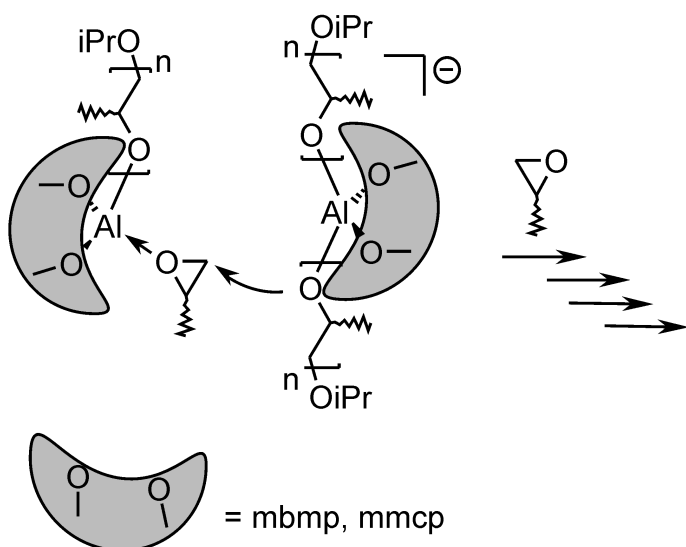
### 1. PO-Aktivierung



### 2. Anfangsphase

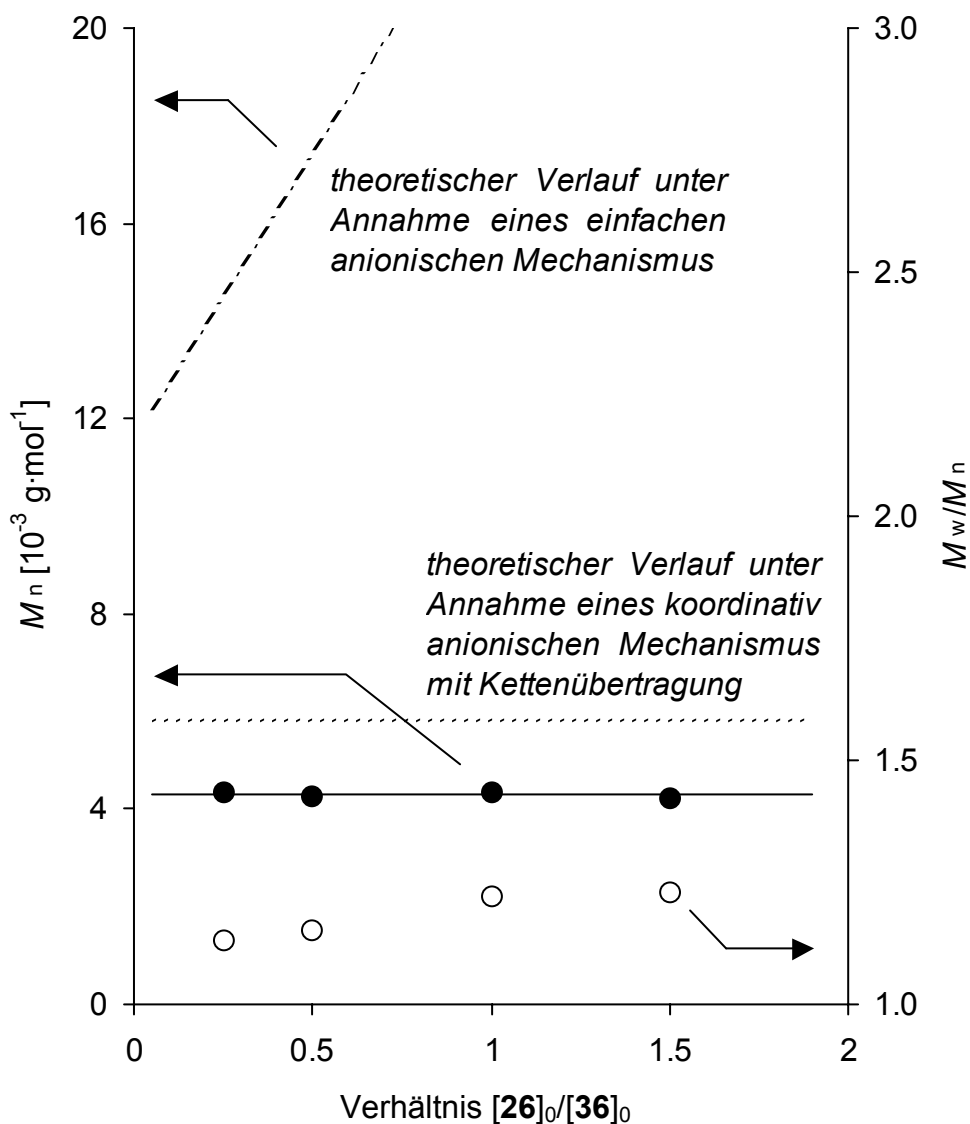


### 3. Polymerisation



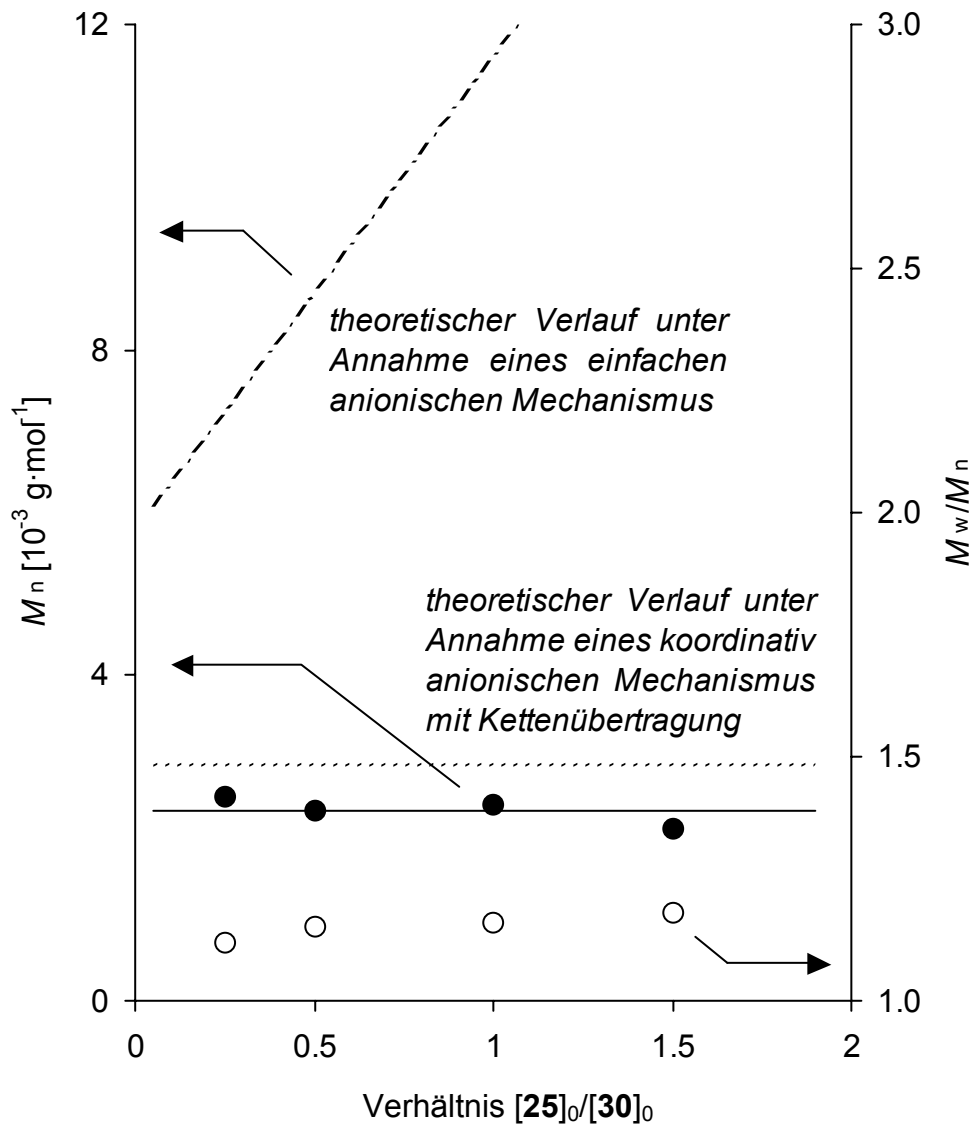
**Schema 21.** Das Konzept der koordinativ anionischen Polymerisation mit Kettenübertragung.

(Abbildung 48 und Abbildung 49). Das Verhältnis von Monomer zur Gesamtzahl der polymerisationsaktiven Zentren wird bewußt konstant gehalten (Abbildung 48: 100; Abbildung 49: 50). In guter Übereinstimmung mit der Hypothese weichen die in einer Versuchsreihe bestimmten Molekulargewichte  $M_n$  kaum voneinander ab. Ein einfacher



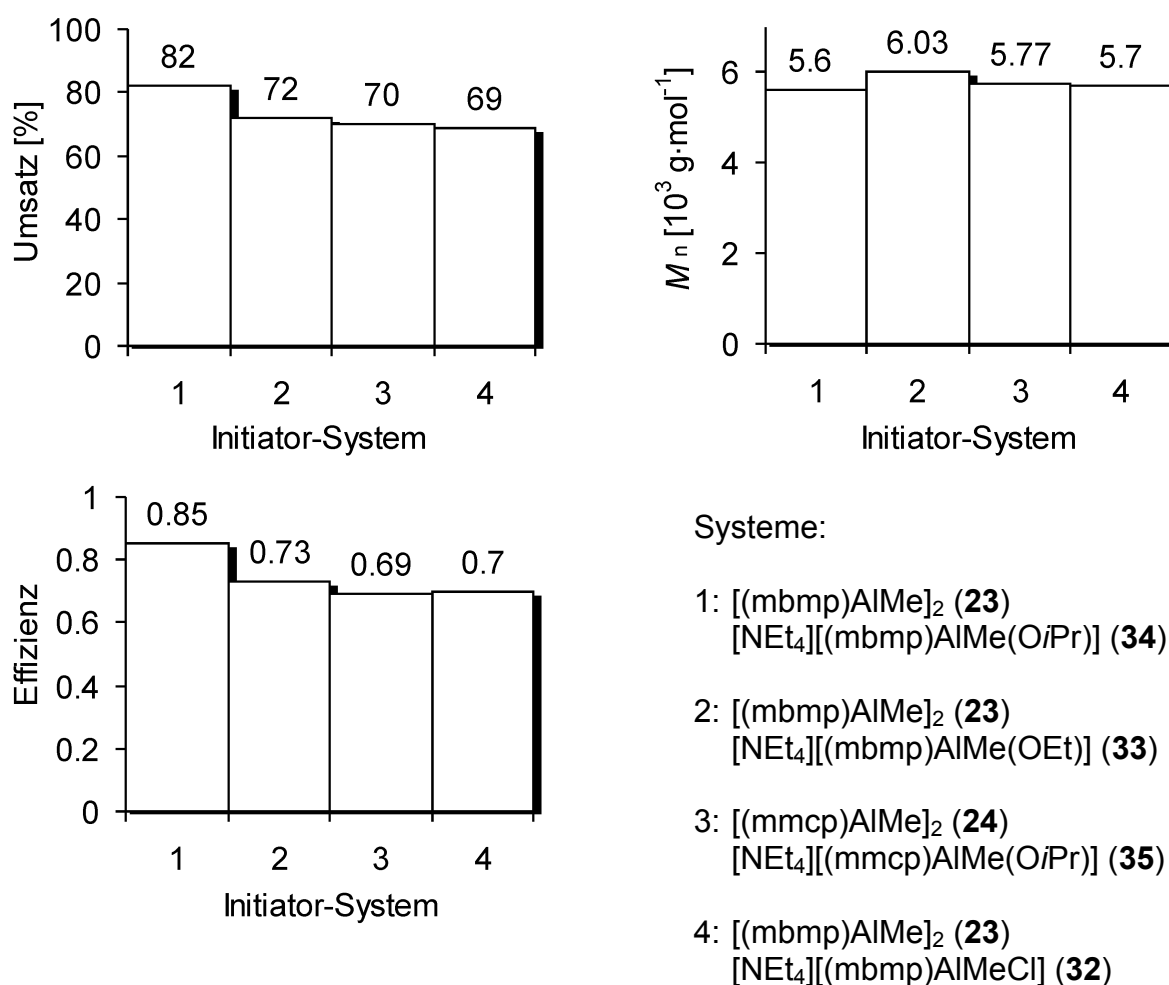
**Abbildung 48.** Polymerisation von 2 ml PO mit variablen Verhältnissen  $[26]_0/[36]_0$  und konstantem Verhältnis  $[PO]_0/[\text{aktive Zentren}]_0 = 100$  (berechnet nach dem koordinativ anionischen Mechanismus mit Kettenübertragung) in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur. Aufgetragen sind  $M_n$  (●),  $M_w/M_n$  (○), der theoretische Verlauf unter Annahme eines koordinativ anionischen Mechanismus mit Kettenübertragung (.....) und der theoretische Verlauf unter Annahme eines einfach anionischen Mechanismus (-----).

anionischer Mechanismus ohne gleichzeitiges Kettenwachstum an allen Metallzentren würde eine lineare Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Anteil des eingesetzten „at“-Komplexes bzw. neutralen Aluminiumphenolato-Komplexes zeigen.



**Abbildung 49.** Polymerisation von 2 ml PO mit variablen Verhältnissen  $[25]_0/[30]_0$  und konstantem Verhältnis  $[PO]_0/[aktive\ Zentren]_0 = 50$  (berechnet nach dem koordinativ anionischen Mechanismus mit Kettenübertragung) in 1 ml  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur. Aufgetragen sind  $M_n$  (●),  $M_w/M_n$  (○), der theoretische Verlauf unter Annahme eines koordinativ anionischen Mechanismus mit Kettenübertragung (.....) und der theoretische Verlauf unter Annahme eines einfach anionischen Mechanismus (-·-·-·-·-).

Eine gesteigerte Polymerisationsgeschwindigkeit, wenn auch bei geringerer Effizienz, versprach die Kombination von **23** und **24** mit **32**, **33**, **34** und **35** zu Initiatorsystemen der Art  $[(L)AlMe]_2 / [(L)AlMe(X)]^-$  ( $L = mbmp, mmcp$ ;  $X = Cl, OEt, OiPr$ ). TAKEUCHI und AIDA berichteten 1996 über die Polymerisation von Oxetan durch ein vergleichbares Initiatorsystem aus  $(BHT)_2AlR$  ( $R = Me, Et$ ) und  $[(BHT)_2AlR(X)]^-$  ( $R = Me, Et$ ;  $X = Cl, Br$ ).<sup>[191]</sup> Erfolgt keine Übertragung des Alkyls, trägt jeweils nur die anionische Spezies eine Polymerkette und die Aktivierung des Epoxids erfolgt unabhängig davon durch den Lewis-Säure-Vorläufer. Polymerisation von 0.15 ml PO mit  $[(mbmp)AlMe]_2$  (**23**) und  $[NEt_4][(mbmp)AlMe(OiPr)]$  (**34**) (äquimolar) und einem Monomer zu Aluminat Verhältnis



**Abbildung 50.** Umsätze, Molekulargewichte und berechnete Initiator-Effizienzen der Polymerisationsversuche mit vier verschiedenen Initiator-Systemen (Polymerisation von 2 ml PO mit einem Verhältnis  $[LA]_0/[AT]_0 = 1$  und  $[PO]_0/[AT]_0 = 300$  in 2 ml  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur und einer Polymerisationsdauer von 180 min).

Exp.	Aluminat AT	Lewis-Säure-Vorläufer LA	$[LA]_0 / [AT]_0$	Zeit [min]	Verhältnis PO : Aktive Zentren <sup>a)</sup>	Ausbeute [%]	$M_n$ [ $10^3$ g $\cdot$ mol <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>	$M_{theoret.}$ [ $10^3$ g $\cdot$ mol <sup>-1</sup> ]	$M_w/M_n$
1	$[NEt_4][(mbmp)AlMe(OiPr)]$ ( <b>34</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	1	180	100	100	2.94	5.81	1.16
2	$[NEt_4][(mbmp)AlMe(OiPr)]$ ( <b>34</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	0.5	180	100	100	3.47	5.81	1.15
3	$[NEt_4][(mbmp)AlMe(OiPr)]$ ( <b>34</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	0.25	3d	100	57	-	-	-
4 <sup>c)</sup>	$[NEt_4][(mbmp)AlMe(OiPr)]$ ( <b>34</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	1	180	200	87	5.13	10.11	1.15
5	$[NEt_4][(mbmp)AlMe(OiPr)]$ ( <b>34</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	1	180	300	82	5.60	14.29	1.19
6	$[NEt_4][(mbmp)AlMe(OEt)]$ ( <b>33</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	1	180	100	100	4.81	5.81	1.31
7	$[NEt_4][(mbmp)AlMe(OEt)]$ ( <b>33</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	1	180	300	72	6.03	12.55	1.32
8	$[NEt_4][(mmcp)AlMe(OiPr)]$ ( <b>35</b> )	$[(mmcp)AlMe]_2$ ( <b>24</b> )	1	180	300	70	5.77	12.20	1.26
9	$[NEt_4][(mbmp)AlMeCl]$ ( <b>32</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	1	180	100	100	3.70	5.81	1.21
10	$[NEt_4][(mbmp)AlMeCl]$ ( <b>32</b> )	$[(mbmp)AlMe]_2$ ( <b>23</b> )	1	180	300	69	5.70	12.02	1.25

<sup>a)</sup> Aktive Zentren sind Alkoholato- und Chloro-Liganden. <sup>b)</sup> GPC-Messungen gegen Polypropylenoxid-Standard. <sup>c)</sup> Die Polymerisation erfolgte bei 0 °C.

**Tabelle 23.** Polymerisation von 2 ml PO in 2 ml  $CH_2Cl_2$  mit verschiedenen Systemen aus neutraler Lewis-Säure-Vorstufe (LA) und „at“-Komplex (AT).

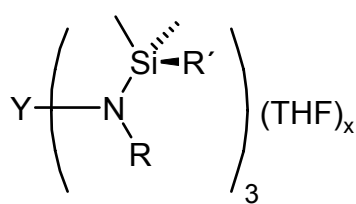


von 100 in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  führt bereits nach weniger als 5 min zu vollständigem Umsatz. Abbildung 50 vergleicht die Polymerisationsergebnisse von vier verschiedenen Initiatorsystemen (2 ml PO in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{LA}]_0/[\text{AT}]_0/[\text{PO}]_0 = 1/1/300$ , Raumtemperatur, 180 min). Die Polymerisationen verlaufen sehr schnell und die Aktivitätsunterschiede zwischen Chloro- und Alkoholatokomplexen der Alkyl-freien Systeme (Tabelle 22) lassen sich nicht mehr beobachten. Wird eine Übertragung des Alkyls ausgeschlossen, besitzen die diskutierten vier Initiatorsysteme eine durchschnittliche Effizienz von 0.33. Die aus dem Experiment berechneten Effizienzen liegen mit 0.69 bis 0.85 deutlich höher. Die vier Polymerisationen aus Abbildung 50 sind mit weiteren Polymerisationsversuchen in Tabelle 23 zusammengefaßt. Eine zu Abbildung 48 vergleichbare Polymerisationsreihe mit variablen Verhältnissen zwischen Lewis-Säure-Vorläufer (LA) und „at“-Komplex (AT) (Exp. 1 bis 3) erlaubt keine Rückschlüsse auf den Mechanismus, da die Molekulargewichte mit steigendem Anteil an neutralem Methylbis(phenolato)aluminium fallen. Sinkt dagegen das molare Verhältnis zwischen Lewis-Säure-Vorläufer und „at“-Komplex unter 0.5 (äquimoler hinsichtlich der Metallzentren), so verlangsamt sich die Aktivität des Systems drastisch (Tabelle 23 - Exp. 3). Zusammen mit den zu hohen Initiatoreffizienzen widerspricht dies einer Ringöffnung ausschließlich durch Übertragung der Alkoholats und es muß unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen von einer Zersetzung der Alkylkomplexe ausgegangen werden.

### C. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation werden zwei verschiedene Klassen von Komplexen synthetisiert und charakterisiert. Vorwiegend durch Salzmetathese werden mehrere homoleptische Yttriumamide erhalten. Dabei erfolgt eine Diskussion der Auswirkungen sterischer und elektronischer Modifikationen in der Ligandensphäre, die sich in der Bildung von „at“-Komplexen, Lösungsmitteladdukten und größeren Aggregaten äußern. Durch Alkaneliminierung wird eine umfassende Reihe von Aluminiumkomplexen verbrückter Bisphenolatoliganden dargestellt. Die Verbindungen besitzen unter Ausschluß zusätzlicher Basen dimere oder mehrkernige Strukturen, deren Diskussion schwerpunktmäßig anhand ihres Verhaltens in Lösung erfolgt. Die Aluminiumkomplexe werden in anschließenden Reaktionen zu Lösungsmitteladdukten und Aluminaten umgesetzt. Beide Komplexklassen, Yttriumamide und Aluminiumkomplexe, besitzen katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid (PO). Darüber hinaus gelingt die Kombination von neutraler Aluminiumverbindung mit Aluminat zu einem bimetallicem Initiatorsystem, das die Polymerisation von PO nach einem prinzipiell neuen Mechanismus ermöglicht.

#### Yttriumamide



**9 - 16**

R = Ph, Si(R')Me<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-2, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-4

R' = H, Me

x = 0, 1, 2

(12: N(R)SiR'Me<sub>2</sub> =  $\overline{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2}$ )

Umsetzung von LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit wasserfreiem YCl<sub>3</sub> in Toluol bei 90 °C liefert das literaturbeschriebene Y{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> (**10**). Die Salzmetathese der lithiierten Amine HN(R)SiR'Me<sub>2</sub> (R = Ph, R' = H (**1**), Me (**2**); R = SiHMe<sub>2</sub>, R' = H) mit dem Tetrahydrofuranat YCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3.5</sub> (**8**) verläuft bereits bei Raumtemperatur in *n*-Pentan zu Y{N(R)SiR'Me<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub> (R = Ph, R' = H (**14**), Me (**13**); R = SiHMe<sub>2</sub>; R' = H (**11**)) in Ausbeuten von bis 85 %, wobei **11** und **14** mit trigonal-bipyramidaler Struktur als THF-Bisaddukte vorliegen (x = 2) und **13** als THF-Monoaddukt (x = 1). Die Umsetzung von

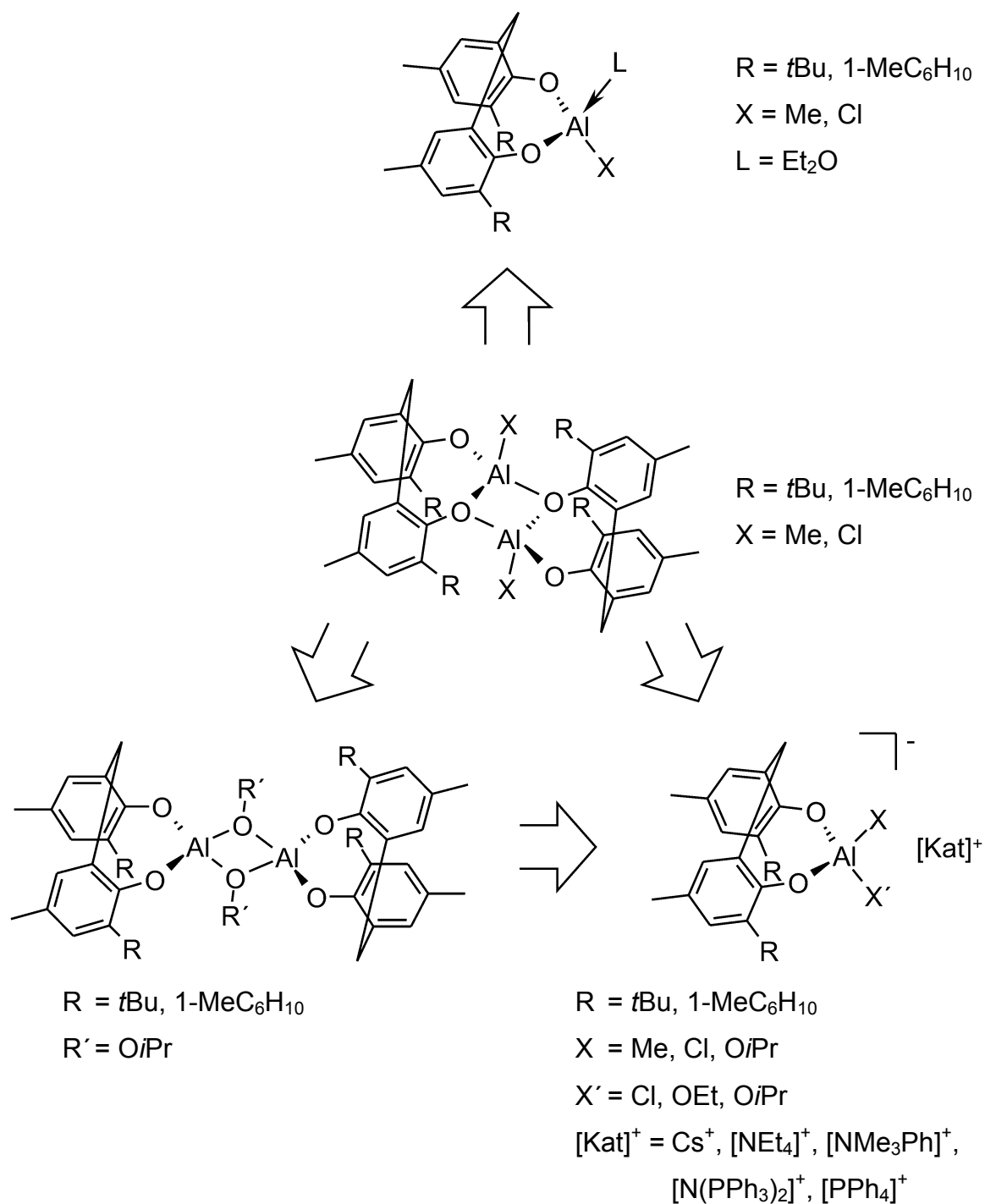
Lithium-2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentanid mit **8** liefert den „at“-Komplex  $Y\{\overline{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2}\}_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$  (**12**), welcher sich in Lösung im Gleichgewicht mit dem neutralen Amid  $Y\{\overline{\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2}\}_3$  befindet.

Durch Alkaneliminierung aus  $Y(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$  (**9**) mit dem chelatisierenden Amin  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3$  (**7**) läßt sich  $Y\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{SiMe}_3\}_3$  (**15**) salzfrei erhalten. Auf dem gleichen Weg wird mit den nur schwer zu lithiierenden Aminen  $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-2})\text{SiHMe}_2$  (**5**) und  $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4})\text{SiHMe}_2$  (**4**) die Darstellung im Phenylring substituierter N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amido-Komplexe versucht. Die Charakterisierung über Elementaranalyse der wahrscheinlich durch Y-F-Wechselwirkungen unlöslichen Produkte deutet auf THF-freie Trisamide hin. Die Synthese des im Phenylring NMe<sub>2</sub>-substituierten Komplexes  $Y\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$  (**16**) gelingt wieder durch Salzmetathese aus **8**.

Die Yttriumamide **11** und **13** - **15** initiieren die Ringöffnungspolymerisation von PO bei Temperaturen von 60 oder 80 °C in Substanz oder Lösung. Die Polymerisation erfolgt streng regioselektiv und bevorzugt isotaktisch mit hohen Molekulargewichten von über  $10^6$  g·mol<sup>-1</sup>, weshalb es sich um einen koordinativen Mechanismus handelt. Eine zu niedrige Katalysatoreffizienz schließt jedoch die Yttriumamide als Vorläufer zu definierten „single site“-Katalysatoren aus und gibt keinen Hinweis auf die aktive Spezies in der Polymerisation. Die Polymerisationsgeschwindigkeit von **11** läßt sich durch Zugabe von drei Äquivalenten der Trifluormethyl-substituierten Amine **4** und **5** um das Fünffache steigern. Dabei ist von *in situ* entstehenden Trifluormethyl-substituierten Yttriumamiden auszugehen, die durch den verstärkten Elektronenmangel am Metallzentrum eine höhere Aktivität besitzen.

### *Aluminiumkomplexe*

Die äquimolare Umsetzung der methylenverbrückten Bisphenole 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (mbmpH<sub>2</sub>, **18**) und 2,2'-Methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-phenol} (mmcpH<sub>2</sub>, **19**) mit AlMe<sub>3</sub> bzw. Et<sub>2</sub>AlCl in *n*-Hexan führt zu den über je ein Phenolato-Sauerstoffatom dimerisierten C<sub>1</sub>-symmetrischen Komplexen[(Lig)AlX]<sub>2</sub> (Lig = mbmp, X = Me (**23**), Cl (**25**); Lig = mmcp, X = Me (**24**)) in Ausbeuten bis 93 %. Die Alkylkomplexe **23** und **24** lassen sich durch weitere Alkaneliminierung mit Isopropanol in die dimeren C<sub>2h</sub>-symmetrischen Alkoxide



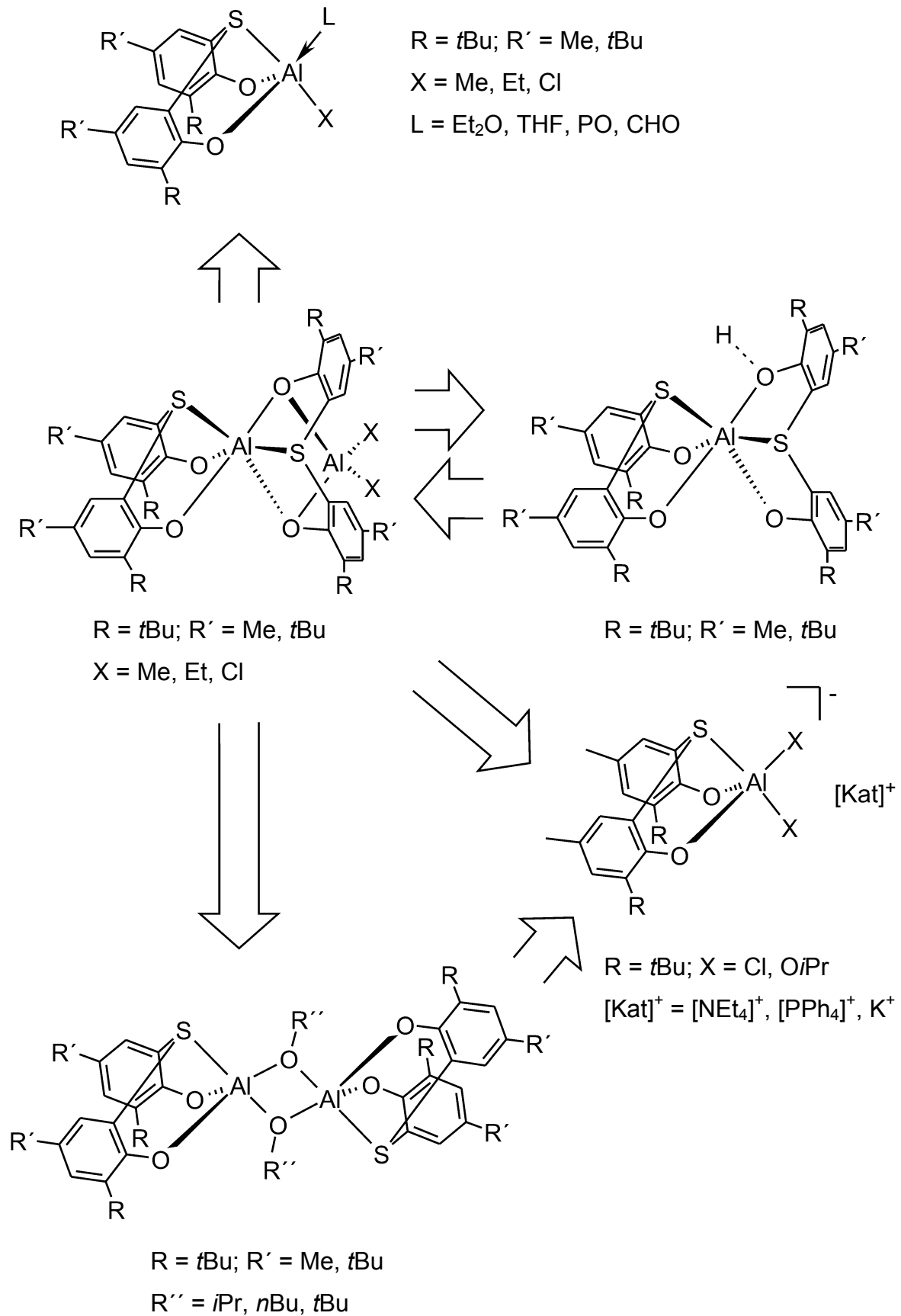
$[(\text{Lig})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2]$  (Lig = mbmp (**26**), mmcp (**27**)) überführen. Die Alkoholatokomplexe kristallisieren auch auch Diethylether dimer aus, während der Chlorokomplex **25** und der Alkylkomplex **24** durch Rühren in Diethylether die monomeren, vierfach koordinierten Lösungsmitteladdukte  $[(\text{Lig})\text{AlX}(\text{Et}_2\text{O})]$  (Lig = mbmp, X = Cl (**28**); Lig = mmcp, X = Me (**29**)) bilden.

Durch Umsetzung der mbmp-Komplexe **23** und **25** mit Tetraethylammoniumchlorid bzw. Tetraphenylphosphoniumchlorid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden die Chloroaluminate  $[\text{Kat}][(\text{mbmp})\text{-}$

$\text{AlXCl}$ ] (Kat =  $\text{NEt}_4$ , X = Me (**32**), Cl (**30**); Kat =  $\text{PPh}_4$ , X = Cl (**31**)) erhalten. Komplex **31** liegt in zwei geometrischen Isomeren vor, da der Chloroligand im durch Chelatligand und Metallzentrum gebildeten Achtring eine *syn*- oder *anti*-Position relativ zur Methylbrücke einnehmen kann. Aus den Alkylkomplexen **23** und **24** lassen sich mit den entsprechenden Tetraethylammoniumalkoholaten in ROH /  $\text{Et}_2\text{O}$  die Aluminate  $[\text{NEt}_4][(\text{Lig})\text{AlMe}(\text{OR})]$  erhalten (Lig = mbmp, R = Et (**33**), *i*Pr (**34**); Lig = mmcp, R = *i*Pr (**35**)), da die Al-Me-Bindung bei tiefer Temperatur ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) gegenüber Alkaneliminierung inert ist. Die analoge Umsetzung mit den Isopropanolatokomplexen **26** und **27** liefert die Diisopropanolatoaluminate  $[\text{Kat}][(\text{Lig})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]$  (Lig = mbmp, Kat =  $\text{NEt}_4$  (**36**),  $\text{NMe}_3\text{Ph}$  (**38**),  $\text{N}(\text{PPh}_3)_2$  (**39**); Lig = mmcp, Kat =  $\text{NEt}_4$  (**37**)) in Ausbeuten bis 78 %. Die farblosen Aluminate besitzen  $C_s$ -Symmetrie mit tetraedrisch koordiniertem Aluminiumzentrum und liegen aufgrund des sterischen Anspruchs des Kations als separierte Ionenpaare vor. Durch die Umsetzung von **26** mit Cäsiumisopropanolat läßt sich das Cäsiumaluminat  $\text{Cs}[(\text{mbmp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]$  (**41**) erhalten.

Durch die äquimolare Umsetzung der thioverbrückten Bisphenole 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) ( $\text{tbmpH}_2$ , **20**) und 2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenol) ( $\text{tbbpH}_2$ , **21**) mit  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$  bzw.  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  in *n*-Pentan lassen sich Komplexe der allgemeinen Formel „ $(\text{Lig})\text{AlX}$ “ (Lig =  $\text{tbmp}$ , X = Me (**42**), Et (**43**), Cl (**45**); Lig =  $\text{tbbp}$ , X = Me (**44**), Cl (**46**)) erhalten. Die Verbindungen besitzen nicht die dimere  $C_i$ -symmetrische Struktur der Komplexe **23** - **25**. Die Molekülstruktur von **42** im Kristall zeigt die oktaedrische Koordination eines Aluminiumzentrums durch zwei Bisphenolatoliganden unter *cis*oider Anordnung der beiden Schwefelatome. Das zweite Aluminiumzentrum koordiniert symmetrisch an zwei Phenolatosauerstoffatome eines Bisphenolatoliganden und wird zusammen mit zwei Methylgruppen tetraedrisch koordiniert ( $(\text{tbmp})(\mu\text{-tbmp})\text{Al}_2\text{Me}_2$ ). Anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren läßt sich für die entsprechende Ethylverbindung **43** die gleiche Spezies als Hauptprodukt nachweisen. In Lösung liegen weitere Strukturen für **42** und **43** vor. Die Strukturen von **44** - **46** konnten nicht aufgeklärt werden.

Durch Alkaneliminierung mit Isopropanol, *n*-Butanol bzw. *tert*-Butanol werden die Alkylkomplexe **42** und **44** in die entsprechenden Alkoholatokomplexe  $[(\text{Lig})\text{Al}(\mu\text{-OR})]_2$  (Lig =  $\text{tbmp}$ , R = *i*Pr (**47**), *t*Bu (**49**), *n*Bu (**50**), Lig =  $\text{tbbp}$ , R = *i*Pr (**48**)) in Ausbeuten bis 72 % überführt. Die Komplexe **47** - **49** liegen entsprechend den Komplexen der methylen



verbrückten Bisphenolatoliganden **26** und **27** dimer mit  $C_{2h}$ -Symmetrie vor, wobei die Metallzentren durch die zusätzliche dative Bindung der Schwefelbrücke (Al-S-Bindungslänge in **47**: 2.552(5) Å) trigonal bipyramidal koordiniert sind. Die Struktur von Komplex **50** unterliegt durch den geringeren sterischen Anspruch des verbrückenden *n*-Butanolatoliganden einem Gleichgewicht zwischen *cis*- ( $C_{2v}$ -Symmetrie) und *trans*-orientierten ( $C_{2h}$ -Symmetrie) Schwefelbrücken. Die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  der Umwandlung der beiden Isomere ineinander berechnet sich zu 76.1±0.1 kJ/mol. Die Umsetzung von AlMe<sub>3</sub> mit zwei Äquivalenten der thioverbrückten Bisphenole tbmpH<sub>2</sub> (**20**) tbbpH<sub>2</sub> (**21**) in *n*-Pentan führt zu den Bis(ligand)komplexen (Lig)(LigH)Al (Lig = tbmp (**52**), tbbp (**53**)). Die Brønsted-sauren Verbindungen lassen sich durch Triethylamin zu den Salzen [HNEt<sub>3</sub>][(Lig)<sub>2</sub>Al] (Lig = tbmp (**67**), tbbp (**68**)) neutralisieren.

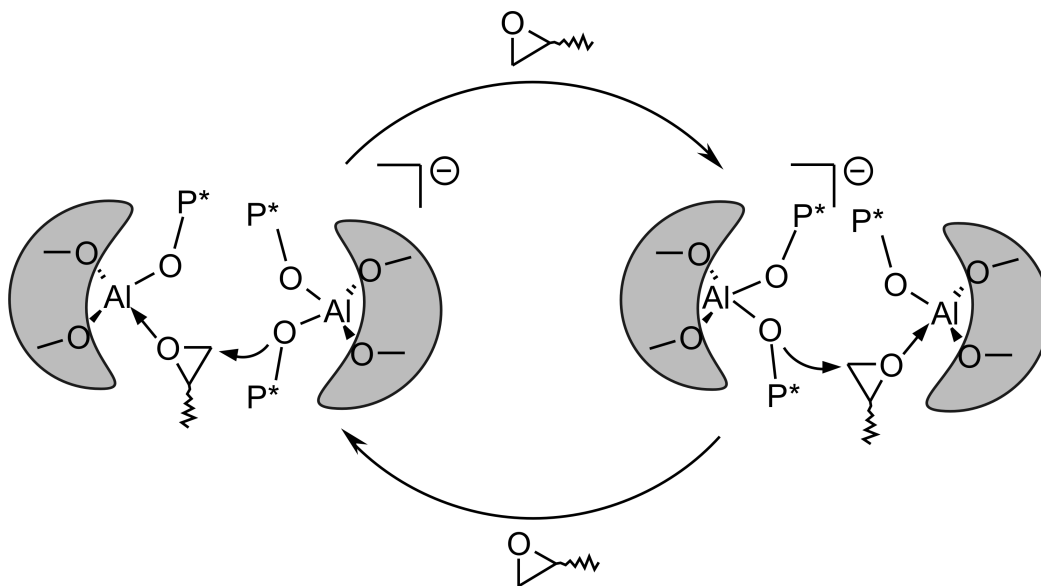
Die dimeren bzw. bimetallischen Alkyl- und Chloro-Komplexe **42** - **46** bilden durch Rühren in Et<sub>2</sub>O oder THF die Lösungsmitteladdukte (Lig)AlX(L) (Lig = tbmp, L = Et<sub>2</sub>O, X = Me (**54**), Et (**56**), Cl (**58**); Lig = tbmp, L = THF, X = Me (**55**), Et (**57**), Cl (**59**); Lig = tbbp, L = Et<sub>2</sub>O, X = Me (**60**), Cl (**61**)) in Ausbeuten bis 82 %. Alle Addukte liegen monomer vor, und die koordinierte Base erfährt auch bei tiefen Temperaturen (-40 °C) einen schnellen Austausch. Durch Umsetzung des Alkylkomplexes **42** mit einem 10-fachen molaren Überschuss an PO bei tiefen Temperaturen (-20 °C) läßt sich das Epoxid-Addukt (tbmp)AlMe(PO) (**62**) in 59 %-iger Ausbeute erhalten. Gelöst läßt es sich in Benzol oder Toluol mehrere Stunden handhaben, in Dichlormethan erfolgt innerhalb von 2 Stunden weitgehend Zersetzung unter Ringöffnung. Als weitere Epoxid-Addukte lassen sich die Cyclohexenoxid(CHO)-Addukte (Lig)AlMe(CHO) (Lig = tbmp (**63**), tbbp (**64**)) isolieren.

Durch Umsetzung von „(tbmp)AlCl“ (**45**) mit Tetraethylammoniumchlorid bzw. Tetraphenylphosphoniumchlorid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden die Dichloroaluminate [Kat][(tbmp)AlCl<sub>2</sub>] (Kat = NEt<sub>4</sub> (**65**), PPh<sub>4</sub> (**66**)) als farblose Salze erhalten. Die Darstellung der Diisopropanolatoaluminate K[(Lig)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>] (Lig = tbmp (**69**), tbbp (**70**)) erfolgt durch Umsetzung von KO*i*Pr mit den Isopropanolatokomplexen **47** und **48** in THF.

Die dargestellten neutralen Aluminiumkomplexe initiieren die Ringöffnungspolymerisation von PO in Substanz und in Lösung bei Temperaturen von 25, 60 und 80 °C. Die Reaktionen verlaufen jedoch sehr langsam. Beispielsweise läßt sich bei der Substanzpolymerisation durch [(tbmp)Al( $\mu$ -O*i*Pr)<sub>2</sub>] (**47**) nach 4 Tagen bei 60 °C ein Umsatz von 64 % erzielen ( $M_n = 4300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 1.19$ ). Die erhaltenen Polyether

weisen hohe Anteile an Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen auf, weshalb die Initiierung zumindest teilweise kationischer Natur ist.

Mit der Kombination der neutralen Komplexen **25** - **27** und **45** mit den entsprechenden Aluminaten **30**, **36**, **37**, **41** und **65** zu Initiatorsystemen  $[(\text{Lig})\text{Al}(\text{X})]_2 / [(\text{Lig})\text{Al}(\text{X})_2]^-$  (Lig = mbmp, mmcp, tbmp; X = Cl, *OiPr*) verläuft die Ringöffnungspolymerisation von PO bei Raumtemperatur ausgesprochen rasch und kontrolliert. Mit der äquimolaren Kombination aus **27** und **37** läßt sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur nach drei Stunden ein Umsatz von 77 % des ursprünglich eingesetzten Monomers bestimmen ( $M_n = 3580 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ ). Die Polymerisationen verlaufen regioselektiv mit statistischer Verteilung der vier möglichen Kopf-Schwanz-Triaden. Die Analyse der Endgruppen durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF Massenspektrometrie und Polymerisationsversuche mit variablen Verhältnissen an Lewis-Säure-Vorläufer und Aluminat belegen einen prinzipiell neuen Mechanismus, bei dem die Polymerisation unter synergistischer Wirkung eines Aluminiumphenolato-Komplexes mit dem korrespondierenden „at“-Komplex erfolgt. Das Aluminat überträgt jeweils die wachsende Kette auf das am Lewis-sauren Metallzentrum koordinierte Monomer.





## D. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Arbeitstechnik

#### 1.1 Allgemeines<sup>[192]</sup>

Die hier gehandhabten metallorganischen Aluminium- und besonders Yttriumverbindungen fordern den strengen Ausschluß jeglicher Spuren von Luft und Feuchtigkeit. Um eine stetige Inertgasatmosphäre zu gewährleisten, wurden deshalb alle Experimente in Schlenkkolben an einer Schlenklinie oder in einem Handschuhkasten der Firma BRAUN durchgeführt. Als Inertgas an der Schlenklinie diente nicht weiter nachgereinigtes Argon der Firma LINDE mit einer Reinheit von 4.8. Im Handschuhkasten wurde Argon der Reinheit 4.6 verwendet. Glasgeräte wurden im KOH / Isopropanol-Bad und anschließendem Säurebad gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und in der Regel über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C ausgeheizt. Die heißen Glasgeräte wurden vor ihrer Verwendung an der Schlenklinie oder in der Schleuse des Handschuhkastens im Ölpumpenvakuum abgekühlt und noch dreimal mit Argon geflutet und evakuiert. Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch dreimal mit Argon gespült. Lösungen wurden durch eine mit Glasfaserfilter bestückte Umdrucknadel filtriert. Sehr feiner Niederschlag von LiCl mußte mittels einer Umkehrfritte und zusätzlichem Celite™ vorsichtig abfiltriert werden. Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden im Aceton/Ethanol/Trockeneis-Kältebad bei -72 °C durchgeführt, insofern eine Eis/Kochsalz-Mischung nicht ausreichend war. Kristallisationen erfolgten in einem durch Trockeneis gekühlten 40 l Dewar oder in einer auf -70 °C eingestellten Tiefkühltruhe der Firma QUEUE.

#### 1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Benutzung absolutiert. THF, *n*-Hexan, *n*-Pentan und Toluol wurden in einer Argonatmosphäre über Natrium und Benzophenon in speziellen Umlaufapparaturen mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend abdestilliert. Mit Dichlormethan erfolgte die Trocknung über Calciumhydrid. Die deuterierten Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden durch dreimaliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Auftauen unter Vakuum entgast, über

Molekularsieb 4 Å getrocknet und umkondensiert. Isopropanol, *n*-Butanol und *tert*-Butanol wurden mit CaH<sub>2</sub> getrocknet und bei 82 °C (Isopropanol, *tert*-Butanol) bzw. 117 °C (*n*-Butanol) unter Normaldruck fraktioniert destilliert. Ethanol wurde durch Auflösen von Natrium getrocknet und bei 78 °C fraktioniert destilliert. 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol wurde aus *n*-Hexan in Form feiner Nadeln umkristallisiert. Aceton wurde als das NaI-Addukt gereinigt. Dazu wurde NaI in kochendem Aceton gelöst, bei -30 °C als NaI·3Me<sub>2</sub>CO auskristallisiert, die Kristallmasse abfiltriert und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur Aceton abdestilliert. Isobutyraldehyd wurde über CaSO<sub>4</sub> getrocknet und bei 62 °C destilliert.

Die Epoxide Cyclohexenoxid und Glycidol wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und bei 131 °C (Normaldruck) bzw. 60 °C (15 mbar) fraktioniert destilliert. Propylenoxid wurde über CaH<sub>2</sub> gerührt und anschließend umkondensiert.

Anilin und Triethylamin wurden über CaH<sub>2</sub> gerührt und bei 68 °C (10 mbar, Anilin) bzw. 90 °C (Normaldruck, Triethylamin) fraktioniert destilliert. N,N-Dimethylethyldiamin wurde über Molekularsieb 4 Å getrocknet und bei 106 °C unter Normaldruck fraktioniert destilliert. Tetraethylammoniumchlorid wurde in Dichlormethan gelöst, über Molekularsieb 4 Å gerührt und unter Zugabe von Diethylether bei -30 °C auskristallisiert. Dimethylchlorsilan wurde bei 36 °C und Trimethylchlorsilan bei 58 °C unter Normaldruck über eine Kolonne fraktioniert destilliert.

Die Konzentration der verwendeten *n*-BuLi-Lösungen in *n*-Hexan wurde durch Titration mit N-Pivaloyl-*o*-toluidin in THF bestimmt.<sup>[193]</sup> Das handelsübliche verbrückte Bisphenol mbmpH<sub>2</sub> wurde durch Umkristallisation aus *n*-Pentan unter Argon gereinigt, konnte aber auch direkt eingesetzt werden. Das verbrückte Bisphenol mmcpH<sub>2</sub> wurde von der Firma Baerlocher GmbH freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Zur Salzmetathese wurde wasserfreies YCl<sub>3</sub> der Firma ALFA ohne weitere Reinigung eingesetzt und LaBr<sub>3</sub> von Dr. K. C. Hutzsch dankenswerterweise überlassen.

Alle anderen Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

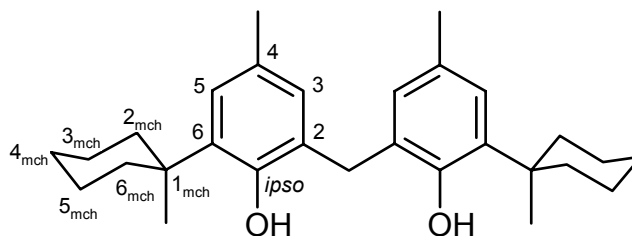
## 2. Analytik und Charakterisierung

### 2.1 NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem 400 MHz Spektrometer der Firma BRUKER (Bruker DRX 400) durchgeführt. Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden unter  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkopplung aufgenommen. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben, wobei das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als „Lock“ und interner Standard relativ zu TMS verwendet wurde:

	$^1\text{H}$ -NMR (Multiplizität)	$^{13}\text{C}$ -NMR (Multiplizität)
$\text{CDCl}_3$	$\delta_{\text{int}}$ 7.25(1)	$\delta_{\text{int}}$ 77.0(3)
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\delta_{\text{int}}$ 5.31(3)	$\delta_{\text{int}}$ 53.8(5)
$\text{C}_6\text{D}_6$	$\delta_{\text{int}}$ 7.15(1)	$\delta_{\text{int}}$ 128.0(3)
$\text{THF-}d_8$	$\delta_{\text{int}}$ 1.72, 3.57(1)	$\delta_{\text{int}}$ 25.3, 67.4(5)
$\text{Toluol-}d_8$	$\delta_{\text{int}}$ 2.08(5), 6.97, 7.01, 7.09(1)	$\delta_{\text{int}}$ 20.4(5), 125.1, 128.0, 128.9(3), 137.5(1)
$\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$	$\delta_{\text{int}}$ 6.94, 7.01, 7.29(1)	$\delta_{\text{int}}$ 122.1(1), 126.2, 129.4, 130.8(3)

Die Zuordnung der Resonanzen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten verbrückten Bisphenole erfolgte nach der in Abbildung 51 am Beispiel des Ligandenvorläufers  $\text{mmcpH}_2$  angegebenen Numerierung.



**Abbildung 51.** Die beispielhafte Numerierung des Ligandenvorläufers  $\text{mmcpH}_2$ .

Proben aller metallorganischen Verbindungen wurden im Handschuhkasten abgefüllt und zügig gemessen. Dabei wurden für Seltenerdkomplexe ausschließlich zuvor ausgeheizte

NMR-Röhrchen mit Drehverschluß verwendet, ansonsten Standard-NMR-Röhrchen mit Steckkappe.

## 2.2 Elementaranalysen

Die CHN-Analysen wurden vom Routine-Analytik-Labor des Fachbereichs Chemie/ Pharmazie der Universität Mainz unter der Leitung von [REDACTED] mit einem CHN-Gerät der Firma HERAEUS (Vario EL) durchgeführt. Für die Verbrennungsanalyse wurden 1 - 10 mg der zu untersuchenden Substanz im Handschuhkasten in einen zuvor ausgewogenen Zinntiegel gefüllt und mit einer Spezialzange luftdicht verschlossen. Bei den Analysen wurden diese Tiegel mitverbrannt.

## 2.3 Kristallstrukturanalysen

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von [REDACTED] durchgeführt. Einkristalle wurden durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen oder durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten, wobei experimentelle Details den jeweiligen Versuchsvorschriften entnommen werden können. Der Kristall wurde in einer Glaskapillare unter Argon eingeschmolzen und bei Raumtemperatur auf den Goniometerkopf aufgesetzt. Einkristalle, die Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter enthielten und sich bei Raumtemperatur eintrübten, wurden mit Hochvakuumfett auf einem Glasfaden befestigt und im kalten N<sub>2</sub>-Strom auf den Goniometerkopf aufgesetzt. Alternativ wurden die Kristalle in zuvor getrocknetes Silikonöl gegeben und im Stickstoffstrom aufgesetzt. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte auf einem Bruker SMART Röntgendiffraktometer mit CCD Detektor oder alternativ einem Enraf-Nonius CAD4 Einkristalldiffraktometer unter Mo K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden, Verfeinerungen gegen  $F^2$ .

## 2.4 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 8200 Spektrometer mit Elektronenstoßionisation (EI) als Ionisierungsmethode bei 70 eV aufgenommen.

Luftempfindliche Proben wurden im Handschuhkasten in einen Aluminiumtiegel abgefüllt und erst unmittelbar vor der Messung entnommen.

Alle MALDI-TOF Massenspektren wurden im Arbeitskreis von [REDACTED] mit einem Micromass TOFSpec E im Reflektor-Modus gemessen. Die Oligomere wurden in THF gelöst, als Matrixsubstanz diente 1,8,9-Anthracenatriol (Dithranol) und die Ionisierung erfolgte unter Zusatz von Kalium.

## 2.5 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Messungen wurden mit einem System der Firma PSS, bestehend aus einer SpectraSeries P100 Pumpe, einer 60 cm SDV 5  $\mu$  linear Säule, einer 30 cm SDV 100 Å Oligomerensäule, einem Shodex-RI-71 Detektor und einem Spectraseries UV100 UV-Detektor, durchgeführt. Als Lösungsmittel diente THF, dem als interner Standard Toluol zugesetzt wurde. Die Flußrate betrug 1 ml min<sup>-1</sup>. Die Bestimmung der Molekulargewichte der Polyether erfolgte für hohe Molekulargewichte ( $M_n > 10^6$  g·mol<sup>-1</sup>) gegen Polystyrol-Standards. Die Bestimmung niedriger Molekulargewichte ( $M_n < 10^4$  g·mol<sup>-1</sup>) erfolgte gegen Polypropylenoxid-Standards. Zur Eichung wurden vier Acclaim™ Polypropylenoxid-Standards mit den Molekulargewichten 1000, 4000, 8000 und 12000 g·mol<sup>-1</sup> herangezogen.

### 3. Arbeitsvorschriften für Seltenerdamide

#### 3.1 Synthese der Liganden

##### 3.1.1 Amido-Liganden

###### Amidolithium-Verbindungen

Darstellung aller Amidolithium-Verbindungen (falls nicht gesondert aufgeführt) am Beispiel von N,N-Bis(trimethylsilyl)amidolithium:

5.00 g (31.0 mmol) Hexamethyldisilazan wurden durch dreimaliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Auftauen unter Vakuum entgast und in 40 ml *n*-Hexan gelöst. 12.0 ml (29.5 mmol) einer 2.5 molaren *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan wurden mit einer Spritze bei -72 °C langsam unter Rühren zugetropft. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, welcher sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur wieder auflöste. Die gelbliche Lösung wurde weitere 3 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 4.90 g (99 % Ausbeute bezogen auf *n*-BuLi) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als farbloses Pulver erhalten.

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>LiNSi<sub>2</sub> (167.33)

Die Darstellung folgender Amidolithium-Verbindungen aus den entsprechenden Aminen erfolgte analog dieser Vorschrift, wobei die Flüchtigkeit der Amine und die zum Teil quarkartige Konsistenz der Reaktionslösung die Isolierung der Salze durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum favorisierte. Alle Umsetzungen verliefen nahezu quantitativ mit Ausbeuten über 95 % und ausreichender Reinheit:

Bis(dimethylsilyl)amidolithium (C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>LiNSi<sub>2</sub> (139.27)), Phenylamidolithium (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>LiN (99.06)), N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amidolithium (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>LiNSi (171.24)), N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amidolithium (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>LiNSi (157.22)),  $\overline{\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{N}}\text{Li}$  (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>LiNSi<sub>2</sub> (165.31)).

###### N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amin (**1**)<sup>[53,70]</sup>

Zu einer Lösung von 2.97 g (30 mmol) Lithiumphenylamid in 120 ml Diethylether wurden bei 0 °C unter Rühren 3.3 ml (2.9 g, 30 mmol) Dimethylchlorsilan zügig zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde für weitere 12 h gerührt, das

Reaktionsgemisch im Vakuum bis auf ca. 50 ml eingeengt und filtriert. Das Filtrat wurde bei 12 mbar vom Ether befreit und der ölige Rückstand bei 82 °C (12 mbar) fraktioniert destilliert. Es wurden 3.39 g (75 % Ausbeute) HN(Ph)SiHMe<sub>2</sub> (**1**) als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.1 Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>), 2.93 (br s, 1 H, NH), 4.81 (m, 1 H, SiH), 6.60 (m, 2 H, *o*-Phenyl-H), 6.75 (m, 1 H, *p*-Phenyl-H), 7.12 (m, 2 H, *m*-Phenyl-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ -2.3 (SiCH<sub>3</sub>), 116.3 (*o*-Phenyl-C), 118.4 (*p*-Phenyl-C), 129.6 (*m*-Phenyl-C), 147.4 (quart. Phenyl-C).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NSi (151.28)

#### **N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amin (**2**)**<sup>[53, 70]</sup>

2.97 g (30.0 mmol) Lithiumphenylamid wurden in 90 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 3.74 ml (3.22 g, 29.6 mmol) frisch fraktioniert destilliertem (58 °C, 1.013 bar) Chlortrimethylsilan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf ein Volumen von ca. 50 ml eingeengt und filtriert. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck (11 mbar) vom restlichen Diethylether befreit und fraktioniert destilliert (84 °C, 11 mbar). Ausbeute: 3.0 g (60 %) N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amin (**2**) als farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.10 (s, 9 H, SiCH<sub>3</sub>), 3.03 (br s, 1 H, NH), 6.57 (m, 2 H, *o*-Phenyl-H), 6.76 (m, 1 H, *p*-Phenyl-H), 7.13 (m, 2 H, *m*-Phenyl-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ -0.1 (SiCH<sub>3</sub>), 116.6 (*o*-Phenyl-C), 118.0 (*p*-Phenyl-C), 129.6 (*m*-Phenyl-C), 147.7 (quart. Phenyl-C).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NSi (165.31)

#### **2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan (**6**)**<sup>[72, 73]</sup>

Bei -78 °C wurden ungefähr 10 ml Ammoniak einkondensiert und mit 60 ml Diethylether versetzt, wobei sich ein Zweiphasensystem bildete. 15 g (70 mmol) 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)ethan (Smp. 36 - 41 °C) wurden mit einer Spritze zugegeben und 3

h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei der überschüssige Ammoniak entwich. Das bei der Umsetzung gebildete Ammoniumchlorid wurde abfiltriert, das Filtrat vom Ether bei 13 mbar befreit und der Rückstand bei  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$  (13 mbar) fraktioniert destilliert. Dabei blieb eine größere Menge eines Öls zurück, bei dem es sich wahrscheinlich um größere Cyclosilazane und acyclische Oligo- bzw. Polymere handelt. 3.73 g (33 % Ausbeute bezogen auf 1,2-Bis(chlordimethylsilyl)ethan, Literatur: 70 %)  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NH}$  (**6**) wurden als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  0.07 (s, 12 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.77 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  1.7 ( $\text{SiCH}_3$ ), 9.2 ( $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NSi}_2$  (159.38)

#### **N,N-Dimethyl-N'-(trimethylsilyl)ethylendiamin (**7**)**<sup>[63]</sup>

Zu einer Mischung von 9.38 g (106 mmol) N,N-Dimethylethylendiamin und 14.14 g (88 mmol) Hexamethyldisilazan wurde ein Tropfen konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben und die Lösung für 2 d unter anfänglicher Gasentwicklung bei  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließende fraktionierte Destillation (Fraktion zwischen  $45$  und  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 12 mbar) lieferte 11.3 g einer farblosen Flüssigkeit, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausreichende Reinheit vortäuscht, im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum allerdings erheblichen Gehalt von Hexamethyldisilazan zeigt. 5.0 g wurden einer erneuten fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die *letzte* Fraktion (ab  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 12 mbar) 2.0 g (32 % Ausbeute, bezogen auf Hexamethyldisilazan, hochgerechnet auf die vollständige erneute Fraktionierung) **7** lieferte.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  0.07 (s, 9 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.95 (br s, 1 H,  $\text{NH}$ ), 2.06 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.17 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ), 2.72 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  0.1 ( $\text{SiCH}_3$ ), 39.6 ( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ), 45.4 ( $\text{NCH}_3$ ), 63.2 ( $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$  (160.33)



**4-(N,N-Dimethylamino)phenylamidolithium**

13.62 g (100 mmol) N,N-Dimethyl-1,4-phenylendiamin wurden in 150 ml *n*-Hexan suspendiert und durch langsames Zutropfen von 38 ml (95 mmol) einer 2.5 molaren *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan bei 0 °C lithiiert. Die gelb-grüne Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion unter Erwärmen auf 45 °C weitere 12 h gerührt. Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte das gelb-grüne Lithiumsalz in quantitativer Ausbeute.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>LiN<sub>2</sub> (142.13)

**N,N-{4-(N,N-Dimethylamino)phenyl}(dimethylsilyl)amin (3)**

4.26 g (30 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)phenylamido-Lithium wurden in 90 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 3.3 ml (2.8 g, 30 mmol) Chlordimethylsilan versetzt. Das braune Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf ein Volumen von ca. 50 ml eingeeengt und filtriert. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck (11 mbar) vom restlichen Diethylether befreit und bei 70 °C (8·10<sup>-2</sup> mbar) fraktioniert destilliert. Ausbeute: 2.9 g (50 %) **3** als farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft rasch braun färbt.

Die Destillation bei ca. 125 °C (11 mbar) lieferte lediglich 0.5 g (9 % Ausbeute) eines sehr unreinen Produktes, wobei der Rest als dunkelbrauner, bei Raumtemperatur fester Destillationssumpf zurückblieb.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.77 (br s, 1 H, NH), 4.91 (m, 1 H, SiH), 6.63 - 6.68 (m, 4 H, *o*-Phenyl-*H* und *m*-Phenyl-*H*).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ -2.0 (SiCH<sub>3</sub>), 41.9 (NCH<sub>3</sub>), 115.9 (*o*-Phenyl-C), 117.5 (*m*-Phenyl-C), 138.8 (*p*-Phenyl-C), 144.9 (*ipso*-Phenyl-C).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Si (194.36)

**N,N-{4-(N,N-Dimethylamino)phenyl}(dimethylsilyl)amidolithium**

1.94 g (10 mmol) N,N-{4-(N,N-Dimethylamino)phenyl}(dimethylsilyl)amin wurden in 20 ml *n*-Hexan gelöst und bei 0 °C durch langsames Zutropfen von 4.0 ml (10 mmol) einer

2.5 molaren *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan lithiiert. Dabei fiel unmittelbar ein farbloser Niederschlag aus, welcher mittels Umkehrfritte filtriert, mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 1.88 g (94 %) farbloses Pulver.

$C_{10}H_{17}LiN_2Si$  (200.29)

#### **N,N-(4-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amin (4)**<sup>[71]</sup>

16.11 g (100 mmol) 4-(Trifluormethyl)anilin und 21 ml (150 mmol, 15.2 g) Triethylamin wurden in 150 ml Diethylether gelöst. 10.9 ml (100 mmol, 9.48 g) Chlordimethylsilan wurden langsam zugetropft, wobei gebildetes Triethylammoniumchlorid unmittelbar ausfiel. Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Volumen der farblosen Suspension um die Hälfte reduziert, der Niederschlag abfiltriert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei 51 °C ( $2.5 \cdot 10^{-1}$  mbar) fraktioniert destilliert. Ausbeute: 12.8 g (58 %) **4** als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $C_6D_6$ , ppm):  $\delta$  -0.01 (d,  $^3J_{H-H} = 3.1$  Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>), 2.98 (br s, 1 H, NH), 4.64 (m, 1 H, SiH), 6.30 (d,  $^3J_{H-H} = 8.4$  Hz, 2 H, *o*-Phenyl-*H*), 7.29 (d,  $^3J_{H-H} = 8.4$  Hz, 2 H, *m*-Phenyl-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,  $C_6D_6$ , ppm):  $\delta$  -2.7 (SiCH<sub>3</sub>), 115.8 (*o*-Phenyl-C), 120.1 (q,  $^2J_{F-C} = 32.4$  Hz, *p*-Phenyl-C), 125.8 (q,  $^1J_{F-C} = 270.0$  Hz, CF<sub>3</sub>), 126.8 (q,  $^3J_{F-C} = 3.7$  Hz, *m*-Phenyl-C), 150.6 (*ipso*-Phenyl-C).

$C_9H_{12}F_3NSi$  (219.28)

#### **N,N-(2-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amin (5)**<sup>[71]</sup>

16.11 g (100 mmol) 2-(Trifluormethyl)anilin und 21 ml (150 mmol, 15.2 g) Triethylamin wurden in 130 ml Diethylether gelöst. 10.9 ml (100 mmol, 9.48 g) Chlordimethylsilan wurden langsam zugetropft, wobei gebildetes Triethylammoniumchlorid unmittelbar ausfiel. Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Volumen der farblosen Suspension um die Hälfte reduziert, der Niederschlag abfiltriert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde bei 62 °C (4 mbar) fraktioniert destilliert. Dabei störte NH<sub>4</sub>Cl die

Destillation und das Destillat wurde ein weiteres Mal filtriert. Ausbeute: 7.8 g (36 %) **5** als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.1 Hz, 6 H, SiCH<sub>3</sub>), 4.08 (br s, 1 H, NH), 4.72 (m, 1 H, SiH), 6.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 1 H, 6-H), 7.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 1 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ -2.8 (SiCH<sub>3</sub>), 116.4 (q, <sup>2</sup>J<sub>F-C</sub> = 28.4 Hz, 2-C), 117.4 (4-C), 117.8 (6-C), 126.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>F-C</sub> = 272.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 127.0 (q, <sup>3</sup>J<sub>F-C</sub> = 5.4 Hz, 3-C), 133.0 (5-C), 146.0 (*ipso*-Phenyl-C).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>NSi (219.28)

### 3.1.2 Alkyl-Liganden

#### Trimethylsilylmethylithium<sup>[194]</sup>

1.70 g (245 mmol) Lithium Späne wurden in 100 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 9.81 g (80 mmol) Chlormethyltrimethylsilan versetzt. Es wurde 3 d bei Raumtemperatur stark gerührt, wobei sich die Suspension blau verfärbte. Aus der durch Filtration erhaltenen Lösung wurde bei -70 °C das Lithiumsalz erhalten. Ausbeute: 6.5 g (86 % bezogen auf Chlormethyltrimethylsilan) LiCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Form farbloser, lockerer Kristalle, welche sich an der Luft selbst entzünden.

C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>LiSi (94.16)

### 3.2 Yttrium-Vorstufen

#### YCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3.5</sub> (**8**)

1.20 g (6.15 mmol) YCl<sub>3</sub> wurden in 60 ml THF suspendiert und 2 h unter gelindem Erwärmen auf 50 °C gerührt. Das THF wurde im Vakuum vollständig entfernt und das so erhaltene YCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3.5</sub> ohne weitere Reinigung zur anschließenden Umsetzung verwendet.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3.5</sub>Y (447.64)

***trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris(trimethylsilylmethyl)yttrium (9)**<sup>[82]</sup>

976 mg (5.00 mmol)  $\text{YCl}_3$  wurden in 50 ml THF suspendiert und 3 h unter gelindem Erwärmen auf 50 °C gerührt. Das THF wurde im Vakuum vollständig entfernt und durch 50 ml *n*-Pentan ersetzt. 1.41 g (15.0 mmol)  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  wurden bei -78 °C unter starkem Rühren langsam dazugegeben, die Suspension für weitere 3.5 h bei 0 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde zur Kristallisation 24 h auf -70 °C gekühlt, anschließend der farblose Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.80 g (73 %)  $\text{Y}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3(\text{THF})_2$  (**9**) als farbloses, feines Pulver, welches bis zur weiteren Umsetzung bei -30 °C aufbewahrt wurde.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  -0.70 (d,  $^2J_{89\text{Y-H}} = 2.4$  Hz, 6 H, Y- $\text{CH}_2$ ), 0.29 (s, 27 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.33 (m, 8 H, THF,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 3.84 (br m, 8 H, THF,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm): 4.6 ( $\text{SiCH}_3$ ), 25.2 (THF,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 33.7 (d,  $^1J_{89\text{Y-}^{13}\text{C}} = 36$  Hz, Y- $\text{CH}_2$ ), 70.1 (THF,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{Si}_3\text{Y}$  (494.77)

### 3.3 Seltenerdamide

#### 3.3.1 Yttriumamide

***trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-bis(dimethylsilyl)amido}yttrium (11)**<sup>[93]</sup>

Zu einer Suspension von 2.75 g (6.15 mmol)  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  (**8**) in 50 ml *n*-Pentan wurden 2.42 g (17.4 mmol)  $\text{LiN}(\text{SiHMe}_2)_2$  unter Rühren langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum vollständigen Abtrennen des entstandenen sehr feinen Niederschlages von  $\text{LiCl}$  mußte die Suspension durch eine Umkehrfritte über Celite™ filtriert werden. Der Rückstand wurde mit weiteren 50 ml *n*-Pentan gewaschen und die vereinten Filtrate auf ein Volumen von 25 ml eingeeengt. Durch Kristallisation bei -78 °C wurden 3.09 g (85 % Ausbeute bezogen auf  $\text{LiN}(\text{SiHMe}_2)_2$ )  $\text{Y}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  (**11**) als farblose Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  0.37 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$  Hz, 36 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.34 (br m, 8 H, THF,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.86 (br m, 8 H, THF,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 4.98 (m, 6 H,  $\text{SiH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  3.3 ( $\text{SiCH}_3$ ), 25.4 (THF,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 70.7 (THF,  $\alpha\text{-CH}_2$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{Si}_6\text{O}_2\text{Y}$  (630.12)

### **Tris{N,N-bis(trimethylsilyl)amido}yttrium (10)**<sup>[89]</sup>

1.73 g (8.86 mmol)  $\text{YCl}_3$  und 4.36 g (26.1 mmol)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurden in 50 ml Toluol suspendiert und für 3 d bei 90 °C gerührt. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt, der zurückbleibende weiße Feststoff viermal mit je 20 ml *n*-Hexan extrahiert und vom unlöslichen  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen, um eventuell noch unumgesetztes  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  zu entfernen. Die Waschlösung wurde bei -72 °C abfiltriert und verworfen. 3.40 g (69 % Ausbeute bezogen auf  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ )  $\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  (**10**) wurden als farbloses Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  0.29 (s,  $\text{SiCH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  4.3 ( $\text{SiCH}_3$ )

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{Si}_6\text{Y}$  (570.07)

### **trans-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-(phenyl)(dimethylsilyl)amido}yttrium (14)**

380 mg (1.95 mmol)  $\text{YCl}_3$  wurden in 20 ml THF suspendiert und 2 h unter gelindem Erhitzen auf 50 °C gerührt. Das THF wurde im Vakuum vollständig entfernt und durch 20 ml *n*-Pentan ersetzt. 943 mg (6.00 mmol)  $\text{LiN}(\text{Ph})\text{SiHMe}_2$  wurden unter Rühren langsam dazugegeben, die Suspension für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde in ca. 10 ml Toluol gelöst, vom gebildeten  $\text{LiCl}$  abfiltriert, das Filtrat etwas weiter eingeeengt und nach Zugabe von 40 ml *n*-Pentan bei -70 °C kristallisiert. 920 mg (69 % Ausbeute bezogen auf  $\text{YCl}_3$ )  $\text{Y}\{\text{N}(\text{Ph})\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$  (**14**) wurden so als farbloses Pulver erhalten, welches sich an der Luft unmittelbar braun verfärbt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.2 Hz, 18 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.10 (br m, 8 H, THF, β-CH<sub>2</sub>), 3.66 (br m, 8 H, THF, α-CH<sub>2</sub>), 4.94 (m, 3 H, SiH), 6.82 (m, 6 H, *o*-Phenyl-H), 7.06 (m, 3 H, *p*-Phenyl-H), 7.21 (m, 6 H, *m*-Phenyl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.2 (SiCH<sub>3</sub>), 25.1 (THF, β-CH<sub>2</sub>), 71.1 (THF, α-CH<sub>2</sub>), 118.8 (*o*-Phenyl-C), 124.5 (*p*-Phenyl-C), 129.4 (*m*-Phenyl-C), 154.9 (quart. Phenyl-C).

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Y (683.95)                      Ber. C 56.20 H 7.66 N 6.14

Gef. C 55.72 H 7.48 N 6.10

**(Tetrahydrofuran)tris{N,N-(phenyl)(trimethylsilyl)amido}yttrium (13)**<sup>[53]</sup>

410 mg (2.10 mmol) YCl<sub>3</sub> wurden in 20 ml THF suspendiert und 2 h unter gelindem Erwärmen auf 50 °C gerührt. Das THF wurde im Vakuum vollständig entfernt und durch 20 ml *n*-Pentan ersetzt. 1.03 g (6.00 mmol) LiN(Ph)SiMe<sub>3</sub> wurden unter Rühren langsam dazugegeben, die Suspension für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Durch langsames Einengen des Filtrates ließen sich farblose Kristalle in Form von dicken Nadeln erhalten, welche sich an der Luft unmittelbar braun verfärben. Ausbeute: 1.00 g (77 % bezogen auf LiN(Ph)SiMe<sub>3</sub>) Y{N(Ph)SiMe<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF) (**13**) als farblose Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.46 (s, 27 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.62 (br m, 4 H, THF, β-CH<sub>2</sub>), 2.40 (br m, 4 H, THF, α-CH<sub>2</sub>), 6.74 (m, 3 H, *p*-Phenyl-H), 7.08 - 7.15 (m, 12 H, *o*-Phenyl-H und *m*-Phenyl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 2.3 (SiCH<sub>3</sub>), 24.7 (THF, β-CH<sub>2</sub>), 70.1 (THF, α-CH<sub>2</sub>), 120.4 (*p*-Phenyl-C), 125.7 (*o*-Phenyl-C), 130.3 (*m*-Phenyl-C), 152.8 (quart. Phenyl-C).

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>N<sub>3</sub>OSi<sub>3</sub>Y (653.93)                      Ber. C 56.94 H 7.71 N 6.43

Gef. C 56.85 H 7.68 N 6.36

### Tris{N,N-{2-(N,N-dimethylamino)ethyl}(trimethylsilyl)amido}yttrium (15)

Zu einer Suspension von 805 mg (1.63 mmol) **9** in 20 ml *n*-Pentan wurde bei -78 °C eine Lösung von 784 mg (4.89 mmol) **7** in 10 ml *n*-Pentan langsam zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt, das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 d bei -70 °C gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert. Ausbeute: 660 mg (71 %) Y{N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)SiMe<sub>3</sub>}<sub>3</sub> (**15**) in Form von farblosen Kristallen.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.37 (s, 27 H, SiCH<sub>3</sub>), 2.02 (br s, 18 H, NCH<sub>3</sub>), 2.44 (br m, 6 H, Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 3.16 (br m, 6 H, Me<sub>3</sub>SiNCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 1.9 (SiCH<sub>3</sub>), 45.0 (Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 46.8 (NCH<sub>3</sub>), 66.2 (Me<sub>3</sub>SiNCH<sub>2</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>57</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>Y (566.89)

Ber. C 44.49 H 10.13 N 14.83

Gef. C 44.29 H 10.08 N 14.74

### Y{NSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)Li(THF)<sub>3</sub> (12)

344 mg (1.76 mmol) YCl<sub>3</sub> wurden in 15 ml THF suspendiert und 2 h unter gelindem Erwärmen auf 50 °C gerührt. Das THF wurde im Vakuum vollständig entfernt und durch 15 ml *n*-Pentan ersetzt. Zu der Suspension wurden 796 mg (4.82 mmol) Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>NLi unter Rühren langsam zugegeben, das Reaktionsgemisch 17 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Filtrerrückstand wurde im Vakuum getrocknet, in 3 ml Toluol gelöst, filtriert und nach Zugabe von 1 ml *n*-Pentan bei -70 °C umkristallisiert. Filtration lieferte 654 mg **12** (50 % bezogen auf das Lithiumamid) weißer Kristalle.

*Der Komplex unterliegt in Benzol einem Gleichgewicht zwischen Y{NSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)Li(THF)<sub>3</sub> („at“-Komplex) und Y{NSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub> (Trisamid), wobei die Komplexe bei Raumtemperatur in einem ungefähren Verhältnis „at“-Komplex zu Trisamid von 1 zu 4 vorliegen.*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.39 (s, SiCH<sub>3</sub>, „at“-Komplex), 0.61 (s, SiCH<sub>3</sub>, Trisamid), 0.88 (s, CH<sub>2</sub>, „at“-Komplex), 1.04 (s, CH<sub>2</sub>, Trisamid), 1.37 (br s, THF, α-CH<sub>2</sub>), 3.48 (br s, THF, β-CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ppm):  $\delta$  4.6 ( $\text{SiCH}_3$ , „at“-Komplex), 5.0 ( $\text{SiCH}_3$ , Trisamid), 11.5 ( $\text{CH}_2$ , „at“-Komplex), 11.9 ( $\text{CH}_2$ , Trisamid), 25.4 (THF,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 68.4 (THF,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{ClLiN}_3\text{O}_3\text{Si}_6\text{Y}$  (822.74) Ber. C 43.80 H 8.82 N 5.11

Gef. C 43.32 H 8.02 N 5.08

### Reaktion von $\text{YCl}_3$ mit drei Äquivalenten $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NLi}$

856 mg (5.18 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NLi}$  und 350 mg (1.79 mmol)  $\text{YCl}_3$  wurden in 10 ml Toluol suspendiert und 5 d bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 30 ml *n*-Hexan gewaschen. Der so erhaltene farblose Feststoff (Ausbeute 840 mg) war in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln unlöslich. 780 mg davon wurden in 2 ml THF 2 h gerührt, vom THF im Vakuum wieder befreit, in 6 ml Toluol gelöst und filtriert. Nach der Zugabe von 3 ml *n*-Pentan zum Filtrat wurden bei -70 °C 600 mg eines farblosen Pulvers auskristallisiert, welches mit dem der Reaktion von  $\text{YCl}_3(\text{THF})_{3.5}$  mit drei Äquivalenten  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NLi}$  identisch war (**12**).

### Bis(tetrahydrofuran)tris[N,N-{4-(N,N-dimethylamino)phenyl}(dimethylsilyl)amido]yttrium (**16**)

585 mg (3.0 mmol)  $\text{YCl}_3$  wurden in 30 ml THF suspendiert und 3 h unter gelindem Erwärmen auf 50 °C gerührt. Das THF wurde im Vakuum vollständig entfernt und durch 30 ml *n*-Hexan ersetzt. 1.80 g (9.0 mmol)  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})\text{SiHMe}_2$  wurden unter Rühren langsam dazugegeben, die zunächst quarkartige Suspension für weitere 2 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mittels Umkehrfritte filtriert. Das Filtrat wurde bei -70 °C über Nacht zur Kristallisation gelagert und der blaßviolette Niederschlag abfiltriert. Dieser „schmolz“ beim Trocknen im Vakuum im ihm noch anhaftenden *n*-Hexan, so daß nur ein klebriger, zum geringen Teil kristalliner Rückstand isoliert werden konnte, welcher aber im  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kaum Verunreinigungen zeigt. Ausbeute: 1.49 g (61 %)  $\text{Y}\{\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$  (**16**) als rötlicher Feststoff.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.1 Hz, 18 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.17 (br m, 8 H, THF, β-CH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 18 H, NCH<sub>3</sub>), 3.68 (br m, 8 H, THF, α-CH<sub>2</sub>), 5.13 (m, 3 H, SiH), 6.75 (m, 6 H, *o*-Phenyl-H), 7.08 (m, 3 H, *m*-Phenyl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.6 (SiCH<sub>3</sub>), 25.2 (THF, β-CH<sub>2</sub>), 41.8 (NCH<sub>3</sub>), 70.8 (THF, α-CH<sub>2</sub>), 115.8 (*o*-Phenyl-C), 125.6 (*m*-Phenyl-C), 144.9 (*p*-Phenyl-C), 145.2 (*ipso*-Phenyl-C).

C<sub>38</sub>H<sub>67</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Y (813.13)

Ber. C 56.13 H 8.31 N 10.34

Gef. C 54.28 H 8.01 N 10.44

### 3.3.2 Lanthanamide

#### ***trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-bis(dimethylsilyl)amido}lanthan (17)**<sup>[52a]</sup>

1.14 g (3.01 mmol) LaBr<sub>3</sub> wurden in 23 ml THF suspendiert und 2 h unter gelindem Erwärmen auf 50 °C gerührt. 1.18 g (8.47 mmol) LiN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurden unter Rühren langsam dazugegeben und die Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand 10 h bei 10<sup>-4</sup> mbar getrocknet und mit 40 ml *n*-Pentan extrahiert. Kristallisation bei -70 °C lieferte 1.14 g (59 % Ausbeute bezogen auf LiN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) La{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (**17**) in Form farbloser Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 0.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.0 Hz, 36 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.26 (br m, 8 H, THF, β-CH<sub>2</sub>), 3.63 (br m, 8 H, THF, α-CH<sub>2</sub>), 5.13 (m, 6 H, SiH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm): δ 4.4 (SiCH<sub>3</sub>), 25.2 (THF, β-CH<sub>2</sub>), 68.8 (THF, α-CH<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>58</sub>LaN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (680.12)

## 4. Arbeitsvorschriften für Aluminiumbisphenolate

### 4.1 Synthese der Liganden

#### 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (**20**)<sup>[195]</sup>

Zu einer Lösung von 16.4 g (100 mmol) 2-*tert*-Butyl-4-methylphenol und 100 mg (0.7 mmol) wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> in 40 ml *n*-Pentan wurde langsam unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von 3.3 ml (50 mmol, 5.1 g) frisch destilliertem Schwefeldichlorid in 15 ml *n*-Pentan zugetropft. Dabei trat zunächst keine sichtbare Umsetzung ein, dann aber exotherme Reaktion unter heftiger HCl Gas-Entwicklung! Es wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung filtriert und bei -30 °C eine erste Fraktion des Bisphenols auskristallisiert. Einengen der Mutterlösung und erneute Kristallisation lieferte weiteres Produkt und erhöhte die Ausbeute auf 10.0 g (56 %) 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (**20**) als hellgelbe Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.39 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 6.54 (s, 2 H, ArOH), 6.98 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.9 Hz, 2 H, 5-H), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.9 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.7 (4-CH<sub>3</sub>), 29.5 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 119.3, 129.1, 129.7, 131.4, 136.6 (Phenyl C-2 bis C-6), 152.1 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S (358.55)

#### 2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (**21**)

Zu 51.1 g (0.25 mol) 2,4-Di-*tert*-butylphenol und 250 mg (1.8 mmol) wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> in 100 ml *n*-Pentan wurde langsam unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von 8.2 ml (0.12 mol, 13.2 g) frisch destilliertem Schwefeldichlorid in 30 ml *n*-Pentan zugetropft. Dabei trat zunächst keine sichtbare Umsetzung ein, dann aber exotherme Reaktion unter heftiger HCl Gas-Entwicklung! Es wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung filtriert und das Bisphenol bei -30 °C auskristallisiert. Einengen der Mutterlösung und erneute Kristallisation lieferte weiteres Produkt. Ausbeute: 32.2 g (58 %) **21** als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.25 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.44 (s, 18 H, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.50 (s, 2 H, ArOH), 7.19 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 2 H, 5-*H*), 7.30 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 2 H, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  29.5 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.3 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.2 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 119.0, 125.1, 127.8, 136.0, 143.0 (Phenyl C-2 bis C-6), 151.8 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{AlO}_2\text{S}$  (442.70)

### Kaliumisopropanolat

Es wurden 1.49 g (38 mmol) Kalium in 15 ml Isopropanol gelöst, wobei in der Anfangsphase ein Eisbad bereit zu halten war, um eine zu große Wärmeentwicklung zu verhindern. Um die Reaktion der letzten Reste des Kaliums zu beschleunigen, wurde die Lösung erhitzt. Überschüssiger Isopropanol wurde im Vakuum entfernt, das zurückbleibende viskose Öl in 25 ml *n*-Pentan gelöst und das Alkoholat bei  $-70$  °C auskristallisiert. Erneutes Umkristallisieren aus 25 ml *n*-Pentan und vierstündiges Trocknen bei  $100$  °C im Ölpumpenvakuum lieferte 3.1 g (83 % Ausbeute bezogen auf Kalium) KO*i*Pr als farbloses Pulver.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{KO}$  (98.19)

### 4.2 (tbp)<sub>2</sub>AlMe (22)

Zu einer Lösung von 13.12 g (50 mmol) tbpH in 70 ml *n*-Hexan wurden langsam unter Rühren bei  $0$  °C 1.80 g (25 mmol) AlMe<sub>3</sub> zugetropft, wobei heftige Gasentwicklung einsetzte. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, anschließend der Rückstand zweimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.8 g (55 %) **22** als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -0.33 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 18 H, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.55 (s, 36 H, 2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.25 (s, 4 H, 3,5-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  31.7 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 (2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.5 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.2 (2,6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 122.1 (Aryl C-3), 137.4 (Aryl C-2), 140.6 (Aryl C-4), 152.0 (Aryl C-1).

$\text{C}_{37}\text{H}_{61}\text{AlO}_2$  (564.88)

### 4.3 Synthese von Aluminiumkomplexen methylenverbrückter Bisphenolatoliganden

#### 4.3.1 Neutrale mbmp-Aluminiumkomplexe

##### $[(\text{mbmp})\text{AlMe}]_2$ (**23**)

10.22 g (30 mmol)  $\text{mbmpH}_2$  (**18**) wurden in 40 ml *n*-Hexan suspendiert und 2.16 g (30 mmol)  $\text{AlMe}_3$  in 30 ml *n*-Hexan langsam unter Rühren zugetropft. Dabei war eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 10.57 g (93 %) **23** als farbloses Pulver. Der Komplex ist in Benzol kaum, dagegen in Chloroform gut löslich.

Durch Auflösen in wenig Chloroform und langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur ließen sich Einkristalle des Alkyls erhalten, welche kristallographisch untersucht wurden.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit  $C_i$  Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -0.32 (s, 3 H,  $\text{AlCH}_3$ ), 1.22 (s, 9 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.37 (s, 9 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.23 (s, 3 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.53 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.7$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 4.33 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.7$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 6.95 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1 H, 5- $H$ ), 6.99 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1 H, 5- $H$ ), 7.04 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1 H, 3- $H$ ), 7.08 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 1 H, 3- $H$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -7.5 ( $\text{AlCH}_3$ ), 21.2 (4- $\text{CH}_3$ ), 21.3 (4- $\text{CH}_3$ ), 26.7 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.1 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.2 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36.2 (2- $\text{CH}_2$ ), 126.3 (Aryl C-3), 127.2 (Aryl C-3), 127.5 (Aryl C-5), 127.8 (Aryl C-5), 130.5 (Aryl C-4), 130.6

(Aryl C-4), 132.8 (Aryl C-2), 134.5 (Aryl C-2), 137.8 (Aryl C-6), 141.0 (Aryl C-6), 144.4 (Aryl *ipso*-C), 151.3 (Aryl *ipso*-C).

$C_{24}H_{33}AlO_2$  (380.51)

### **[(mbmp)AlCl]<sub>2</sub> (25)**

20 ml (20 mmol) einer 1 molaren Lösung von Diethylaluminiumchlorid in *n*-Hexan wurden mit weiteren 20 ml *n*-Pentan verdünnt. 5.45 g (16 mmol) mbmpH<sub>2</sub> (**18**) wurden in 130 ml *n*-Pentan gelöst und langsam über eine Umdrucknadel zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung gelblich verfärbte und Gasentwicklung zeigte. Nachdem die Hälfte der mbmpH<sub>2</sub>-Lösung zugetropft war, begann der gebildete Chloro-Komplex auszufallen. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5.2 g (81 % bezogen auf **18**) **25** als farbloses Pulver.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit C<sub>i</sub> Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.25 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 3.69 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.5 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.5 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.98 (br d, 1 H, 5-H), 7.04 (br d, 1 H, 5-H), 7.07 (br d, 1 H, 3-H), 7.11 (br d, 1 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 21.0 (4-CH<sub>3</sub>), 21.1 (4-CH<sub>3</sub>), 29.8 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.5 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.1 (2-CH<sub>2</sub>), 126.7, 128.0, 128.1, 128.9, 130.2, 131.0, 132.8, 135.9, 138.5, 140.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 143.6, 149.9 (Phenyl *ipso*-C).

$C_{23}H_{30}AlClO_2$  (400.92)

### **(mbmp)AlCl(Et<sub>2</sub>O) (28)**

2.5 g (3.1 mmol) [(mbmp)AlCl]<sub>2</sub> (**25**) wurden in 100 ml Diethylether gelöst und die rote Lösung 6 d bei -70 °C gelagert. Die gebildete Kristallmasse wurde abfiltriert, die Mutterlösung auf ein Drittel eingengt und wieder auf -70 °C abgekühlt. Insgesamt wurden so 2.1 g (71 % Ausbeute) **28** als farbloses Pulver erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.38 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.53 (br m, 6 H, Ether,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.46 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.1$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 3.89 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.1$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 4.49 (br m, 4 H, Ether,  $\text{CH}_2$ ), 6.92 (br d, 2 H, 5- $H$ ), 7.05 (br d, 2 H, 3- $H$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  13.7 (Ether,  $\text{CH}_3$ ), 20.9 (4- $\text{CH}_3$ ), 29.9 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.9 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.8 (2- $\text{CH}_2$ ), 70.2 (Ether,  $\text{CH}_2$ ), 126.1, 127.9, 128.8, 129.9, 138.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 151.4 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{AlClO}_3$  (475.05)

### **$[(\text{mbmp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})]_2$ (**26**)**

Zu einer Suspension von 2.66 g (3.5 mmol)  $[(\text{mbmp})\text{AlMe}]_2$  (**23**) in 20 ml Diethylether wurden unter Eiskühlung 0.54 ml (7 mmol) Isopropanol zugetropft, wobei sich eine fast klare, leicht gelbliche Lösung bildete. Es trat sofort Gasentwicklung ein, und die Kristallisation des Produktes begann. Zur Vervollständigung wurde das Reaktionsgemisch ein Tag bei Raumtemperatur stehengelassen. Nachdem die Lösung abfiltriert worden war, wurde der Feststoff mit 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.34 g (79 %) **26** als farblose Kristalle.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit  $C_{2h}$  Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.38 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.57 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.26 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.71 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.5$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 3.90 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 14.5$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 4.67 (septett,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.95 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 2 H, 5- $H$ ), 7.10 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 2 H, 3- $H$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  20.8 (4- $\text{CH}_3$ ), 25.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.2 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.0 (2- $\text{CH}_2$ ), 71.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 126.4, 128.1, 128.7, 129.0, 138.3 (Phenyl C-2 bis C-6), 151.3 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{AlO}_3$  (424.56)

**(mbmp)Al(OiPr)(OPPh<sub>3</sub>) (40)**

Unter Erwärmen auf etwa 70 °C wurden 92 mg (4.0 mmol) Natrium in 20 ml Isopropanol gelöst. Diese Lösung wurde bei -20 °C über eine Umdrucknadel zu einer Lösung von 1.50 g (4.0 mmol) Tetraphenylphosphoniumchlorid in 7 ml Isopropanol zugetropft, wobei unmittelbar NaCl ausfiel. Nach weiteren 30 min rühren bei -20 °C wurden 40 ml Diethylether zugegeben, um die Löslichkeit von NaCl herabzusetzen. In einem zweiten Kolben wurden 1.70 g (2.0 mmol) [(mbmp)Al(μ-OiPr)]<sub>2</sub> (**26**) in 20 ml Diethylether suspendiert, auf -0 °C gekühlt und mit 5 ml Isopropanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde die Lösung des ersten Kolbens über eine Umdrucknadel mit Filter getropft. Es wurde noch eine weitere 40 min bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Rückstand ließ sich aus einem Gemisch aus Diethylether und *n*-Pentan auskristallisieren und im Vakuum trocknen. Ausbeute: 1.65 g (59 %) **40** als farblose Kristalle.

*Der Komplex liegt in Lösung als zwei geometrische Isomere vor.*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): (n ≅ 1/3) δ 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, n·6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38 (s, n·18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6 H und n·6 H (2 Signale überlagert), 4-CH<sub>3</sub>), 3.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, n·1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 3.41 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.01 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.25 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, n·1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.27 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, 1 H und n·1 H (2 Signale überlagert), 2-CH<sub>2</sub>), 6.79 (s br, 2 H, 5-H), 6.85 (s br, n·2 H, 5-H), 6.93 (s br, n·2 H, 3-H), 7.03 (s br, n·2 H, 3-H), 7.45-7.84 (PPh<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.9 (4-CH<sub>3</sub>, beide Isomere), 27.4, 27.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.7, 29.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, beide Isomere), 34.6, 34.9 (2-CH<sub>2</sub>), 62.9, 63.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 125.0-138.0 (Phenyl C-2 bis C-6, beide Isomere und PPh<sub>3</sub>), 153.8, 153.9 (Phenyl *ipso*-C).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 45.36, 46.10.

C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>AlO<sub>4</sub>P (702.86)

### 4.3.2 Anionische mbmp-Aluminiumkomplexe

#### [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlMeCl] (**32**)

Ein Gemisch aus 761 mg (1.0 mmol) [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub> (**23**) und 331 mg (2.0 mmol) NEt<sub>4</sub>Cl wurde in 20 ml Diethylether suspendiert, 6 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wurde mit 20 ml Diethylether gewaschen und aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether bei -30 °C umkristallisiert. Ausbeute: 950 mg (87 %) **32** als farbloses Pulver.

*Das Aluminat liegt in Lösung als zwei geometrische Isomere vor.*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): (n ≅ ½) δ -0.64 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), -0.62 (s, n·3 H, AlCH<sub>3</sub>'), 0.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 12 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.39 (s, n·18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>'), 2.15 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, n·6 H, 4-CH<sub>3</sub>'), 2.65 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.03 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 3.22 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, n·1 H, 2-CH<sub>2</sub>'), 4.17 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, n·1 H, 2-CH<sub>2</sub>'), 4.64 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.76 (s br, 2 H, 5-H), 6.79 (s br, n·2 H, 5-H'), 6.86 (s br, 2 H, 3-H), 6.93 (s br, n·2 H, 3-H').

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.9 (4-CH<sub>3</sub>, beide Isomere überlagert), 29.9, 30.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, beide Isomere), 34.6 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, beide Isomere überlagert), 34.8, 34.9 (2-CH<sub>2</sub>, beide Isomere), 52.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 123.8, 124.1, 125.2, 125.3, 128.5, 130.8, 130.9, 138.0 (Phenyl C-2 bis C-6, beide Isomere teilweise überlagert), 155.1 (Phenyl *ipso*-C, beide Isomere überlagert).

C<sub>32</sub>H<sub>53</sub>AlClNO<sub>2</sub> (546.22)

Ber. C 70.37 H 9.78 N 2.56

Gef. C 70.24 H 9.77 N 2.53

#### [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlCl<sub>2</sub>] (**30**)

Eine Mischung aus 601 mg (0.75 mmol) [(mbmp)AlCl]<sub>2</sub> (**25**) und 249 mg (1.5 mmol) Tetraethylammoniumchlorid wurde in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 15 ml Diethylether addiert und das Rühren eingestellt, wodurch nach wenigen Minuten das Salz bei Raumtemperatur auskristallisierte. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 420 mg (49 %) **30** in Form farbloser Kristalle.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 12 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.18 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.82 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.24 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.0 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.0 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.81 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 6.93 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.9 (4-CH<sub>3</sub>), 30.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (2-CH<sub>2</sub>), 52.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 125.4, 125.5, 128.6, 130.5, 138.2 (Phenyl C-2 bis C-6), 153.7 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>AlCl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (566.64) Ber. C 65.71 H 8.89 N 2.47

Gef. C 65.76 H 9.05 N 2.48

### [PPh<sub>4</sub>][(mbmp)AlCl<sub>2</sub>] (31)

Ein Gemisch aus 838 mg (1.0 mmol) [(mbmp)AlCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**25**) und 750 mg (2.0 mmol) PPh<sub>4</sub>Cl wurde in 10 ml Dichlormethan gelöst und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsvolumen bis auf 3 ml reduziert, 10 ml Diethylether wurden zugesetzt, von wenig unlöslichem Rückstand abfiltriert und der Aluminiumkomplex bei -70 °C auskristallisiert. Ausbeute: 960 mg (62 %) **31** als farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.31 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 3.17 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.45 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.75 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 6.90 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H), 7.52 (m, 8 H, PPh, *o*-H), 7.67 (m, 8 H, PPh, *m*-H), 7.78 (m, 4 H, PPh, *p*-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.9 (4-CH<sub>3</sub>), 30.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.3 (2-CH<sub>2</sub>), 34.7 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 117.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 89.8 Hz, PPh, *ipso*-C), 130.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 12.8 Hz, PPh, *m*-C), 134.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.1 Hz, PPh, *o*-C), 135.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.7 Hz, PPh, *p*-C), 124.8, 124.9, 128.5, 130.9, 138.0 (mbmp Phenyl C-2 bis C-6), 158.1 (mbmp Phenyl *ipso*-C).

C<sub>47</sub>H<sub>50</sub>AlCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (775.78) Ber. C 72.77 H 6.50

Gef. C 72.83 H 6.64

**[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlMe(OEt)] (33)**

Es wurden 92 mg (4.0 mmol) Natrium in 5 ml Ethanol gelöst und langsam bei -20 °C zu einer Lösung von 663 mg (4.0 mmol) Tetraethylammoniumchlorid in 5 ml Ethanol getropft. Es fiel unmittelbar NaCl aus, dessen Löslichkeit durch die Zugabe von 10 ml Diethylether weiter herabgesetzt wurde. In einem zweiten Kolben wurden 1.52 g (2.0 mmol) [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub> (**23**) in 10 ml Diethylether suspendiert, auf -20 °C gekühlt und mit 5 ml Ethanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde die Lösung des Tetraethylammoniummethanols über eine Umdrucknadel mit Glasfaserfilter getropft. Es wurde noch eine weitere halbe Stunde bei -20 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 15 ml Diethylether gewaschen, in 5 ml Dichlormethan gelöst und bei -30 °C auskristallisiert. Ausbeute: 1.05 g (47 %) **33** in Form farbloser Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ -0.90 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 1.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 12 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.16 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.72 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 3.78 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.62 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.76 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 6.85 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ (AlCH<sub>3</sub> bei hohem Feld stark verbreitert, nicht bestimmt) 7.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.9 (4-CH<sub>3</sub>), 21.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.3 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (2-CH<sub>2</sub>), 52.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 57.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 123.4, 125.2, 128.8, 131.8, 138.0 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.5 (*ipso*-Phenyl-C).

C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>AlNO<sub>3</sub> (555.83) Ber. C 73.47 H 10.52 N 2.52

Gef. C 72.54 H 10.30 N 2.58

**[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlMe(OiPr)] (34)**

Unter Erwärmen auf etwa 70 °C wurden 92 mg (4.0 mmol) Natrium in 20 ml Isopropanol gelöst. Diese Lösung wurde bei -20 °C über eine Umdrucknadel zu einer Lösung von 663 mg (4.0 mmol) Tetraethylammoniumchlorid in 5 ml Isopropanol zugetropft, wobei unmittelbar NaCl ausfiel. Nach weiteren 90 min rühren bei -20 °C wurden 20 ml Diethylether zugegeben, um die Löslichkeit von NaCl herabzusetzen. In einem zweiten Kolben wurden 1.52 g (2.0 mmol) [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub> (**23**) in 15 ml

Diethylether suspendiert, auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 5 ml Isopropanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde die Lösung des Tetraethylammoniumisopropanolats über eine Umdrucknadel mit Filter getropft. Es wurde noch eine weitere halbe Stunde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.48 g (65 %) **34** als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm):  $\delta$  -0.89 (s, 3 H,  $\text{AlCH}_3$ ), 1.02 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.34 (s, 18 H,  $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.16 (s, 6 H,  $4\text{-CH}_3$ ), 2.69 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$ , 8 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.01 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.3\text{ Hz}$ , 1 H,  $2\text{-CH}_2$ ), 4.14 (septett,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.72 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.3\text{ Hz}$ , 1 H,  $2\text{-CH}_2$ ), 6.75 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6\text{ Hz}$ , 2 H,  $5\text{-H}$ ), 6.86 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6\text{ Hz}$ , 2 H,  $3\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm):  $\delta$  ( $\text{AlCH}_3$  bei hohem Feld stark verbreitert, nicht bestimmt) 7.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $4\text{-CH}_3$ ), 28.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.1 ( $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.3 ( $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.1 ( $2\text{-CH}_2$ ), 52.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 62.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 123.6, 125.2, 128.8, 131.7, 138.1 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.4 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{AlNO}_3$  (569.85) Ber. C 73.77 H 10.61 N 2.46

Gef. C 70.05 H 9.78 N 2.50

### **[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (36)**

46 mg (2.0 mmol) Natrium wurden unter Wasserstoffentwicklung in 10 ml Isopropanol gelöst, wobei zum Beschleunigen auf  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt wurde. Diese Lösung wurde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 331 mg (2.0 mmol)  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  in 3 ml Isopropanol zugetropft, wobei unmittelbar  $\text{NaCl}$  ausfiel. Um die Löslichkeit von  $\text{NaCl}$  herabzusetzen, wurden 20 ml Diethylether zugesetzt, wobei die Temperatur möglichst bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde. In einem weiteren Reaktionskolben wurden 849 mg (1.0 mmol)  $[(\text{mbmp})\text{Al}(\mu\text{-OiPr})_2]$  (**26**) in 5 ml Diethylether suspendiert, auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 5 ml Isopropanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde die vorgekühlte Lösung des Tetraethylammoniumisopropanolats getropft, wobei das Reaktionsgemisch in eine Lösung überging. Es wurde 45 min bei unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 3 ml Dichlormethan gelöst und filtriert. Nachdem 15 ml Diethylether zugesetzt wurden, ließ

sich das Aluminat bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  auskristallisieren. Ausbeute: 910 mg (74 %) **36** in Form von farblosen Kristallen.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.85 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.07 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9\text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.37 (s, 18 H,  $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.13 (s, 6 H,  $4\text{-CH}_3$ ), 2.46 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.00 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.7\text{ Hz}$ , 1 H,  $2\text{-CH}_2$ ), 4.19 (septett,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.36 (septett,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.75 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.7\text{ Hz}$ , 1 H,  $2\text{-CH}_2$ ), 6.72 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0\text{ Hz}$ , 2 H,  $5\text{-H}$ ), 6.83 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0\text{ Hz}$ , 2 H,  $3\text{-H}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.3 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $4\text{-CH}_3$ ), 28.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.1 ( $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.8 ( $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.9 ( $2\text{-CH}_2$ ), 52.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 62.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 62.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 122.7, 125.1, 128.6, 131.4, 138.0 (Phenyl  $C\text{-}2$  bis  $C\text{-}6$ ), 156.2 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{AlNO}_4$  (613.91) Ber. C 72.39 H 10.51 N 2.28

Gef. C 72.30 H 10.64 N 2.71

### [Cs][mbmp)Al(O*i*Pr) $_2$ ] (**41**)

10 ml Isopropanol wurden in einem Schlenk-Kolben vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Aus einem Schlenk-Kolben mit Kern, der im Argon-Gegenstrom aufgesetzt wurde, wurden 266 mg (2.0 mmol) Cäsium durch leichtes Erwärmen langsam zufließen gelassen. Zunächst trat eine starke Wasserstoffentwicklung auf, später löste sich das Cäsium aber nur langsam auf, weshalb die Kühlung entfernt werden konnte. Die so erhaltene Lösung von  $\text{CsO}i\text{Pr}$  wurde über eine Umdrucknadel zu einer auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von 849 mg (1.0 mmol) [(mbmp)Al( $\mu$ -O*i*Pr) $_2$ ] (**26**) in 5 ml Isopropanol zugetropft. Es wurde 1 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Etwa die Hälfte des Isopropanols wurde im Vakuum unter Kühlung entfernt, 10 ml Diethylether zugegeben, die Suspension eine weitere Stunde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und der Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Der in Chloroform und Dichlormethan unlösliche Rückstand wurde in möglichst wenig (1-2 ml) THF gelöst und unter Zugabe von 2 ml *n*-Pentan auskristallisiert. Ausbeute: 554 mg (45 %) **41** als farbloses Pulver.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta$  1.09 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.39 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.13 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.03 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 4.23 (septett,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.34 (septett,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.62 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$  Hz, 1 H, 2- $\text{CH}_2$ ), 6.74 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 2 H, 5- $H$ ), 6.83 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 2 H, 3- $H$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta$  21.1 (4- $\text{CH}_3$ ), 28.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.8 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.5 (2- $\text{CH}_2$ ), 63.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 63.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 124.6, 125.6, 129.5, 132.3, 138.4 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.0 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{AlCsO}_4$  (616.56)                      Ber. C 56.49 H 7.19

Gef. C 55.01 H 6.96

### **$[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][(\text{mbmp})\text{Al}(\text{OiPr})_2]$ (**39**)**

42 mg (1.83 mmol) Natrium wurden in 10 ml Isopropanol gelöst, wobei zur Beschleunigung der Reaktion auf etwa 70 °C erwärmt wurde. Diese Lösung wurde über eine Umdrucknadel zu einer Lösung von 1.05 g (1.83 mmol) Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid ( $\text{N}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ ) in 10 ml Isopropanol bei -20 °C zugetropft, wobei sich eine milchig-trübe Suspension bildete. Es wurde 2 h bei -20 °C gerührt, bevor 20 ml Diethylether zugegeben wurden, um die Löslichkeit des gebildeten NaCl weiter herabzusetzen. In einem weiteren Kolben wurden 776 mg (0.92 mmol)  $[(\text{mbmp})\text{Al}(\mu\text{-OiPr})_2]$  (**26**) in 5 ml Diethylether suspendiert, auf -20°C gekühlt und mit 5 ml Isopropanol versetzt. Dazu wurde die frisch hergestellte Lösung von  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{OiPr}]$  über eine Umdrucknadel mit Filter getropft. Nach einstündigem Rühren unter 0 °C wurde das Lösungsmittel im Vakuum unter Kühlung entfernt, wobei ein erstarrter farbloser Schaum zurückblieb, welcher in 3 ml Dichlormethan gelöst und durch Filtration von unlöslichem Rückstand befreit wurde. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde erneut im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Diethylether aufgenommen. Nach kurzer Zeit setzte sich ein fast farbloser Feststoff ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 1.03 g (55 %) **39** als fast farbloses, leicht grünliches Pulver.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.36 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.10 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.08 (d,  $^2J_{\text{H-H}}$

= 13.7 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.23 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.46 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.68 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 6.85 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H), 7.36 - 7.41 (br m, 24 H, PPh, *o*-H und *m*-H), 7.58 (br m, 6 H, PPh, *p*-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 21.0 (4-CH<sub>3</sub>), 27.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (2-CH<sub>2</sub>), 62.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 62.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.3, 124.0, 128.5, 132.0, 137.5 (mbmp Phenyl 2-C bis 6-C), 126.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 108.4 Hz, PPh, *ipso*-C, eine weitere Aufspaltung <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 1.7 Hz ist durch P-P-Kopplung zu erkennen), 129.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.5 Hz, PPh, *m*-C, eine weitere Aufspaltung <sup>5</sup>J<sub>C-P</sub> = 6.8 Hz ist durch P-P-Kopplung zu erkennen), 131.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.8 Hz, PPh, *o*-C, eine weitere Aufspaltung <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.4 Hz ist durch P-P-Kopplung zu erkennen), 133.9 (PPh, *p*-C), 156.3 (mbmp *ipso*-Phenyl-C).

C<sub>65</sub>H<sub>74</sub>AlNO<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (1022.25) Ber. C 76.37 H 7.30 N 1.37

Gef. C 76.30 H 7.11 N 1.48

### [NMe<sub>3</sub>Ph][(mbmp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>] (38)

Zur Darstellung von Natriumisopropanolat wurden 46 mg (2 mmol) Natrium in 10 ml Isopropanol gelöst, wobei zur Beschleunigung der Reaktion auf etwa 70 °C erwärmt wurde. Diese Lösung wurde über eine Umdrucknadel langsam zu einer Suspension von 343 mg (2 mmol) [NMe<sub>3</sub>Ph]Cl in 10 ml Isopropanol bei -20 °C zugetropft. Es wurde 2 h zunächst bei -20 °C, später bei 0 °C gerührt, bis nur noch NaCl ungelöst vorlag. Um die Löslichkeit von NaCl weiter herabzusetzen, wurden 20 ml Diethylether zugegeben. In einem weiteren Kolben wurden 849 mg (1 mmol) [(mbmp)Al(μ-O*i*Pr)]<sub>2</sub> (**26**) in 5 ml Diethylether suspendiert, auf -20 °C gekühlt und mit 5 ml Isopropanol versetzt. Dazu wurde die Lösung von [NMe<sub>3</sub>Ph][O*i*Pr] über eine Umdrucknadel mit Filter zugetropft. Es wurde 40 min bei unter 0 °C gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum unter weiterer Kühlung entfernt und der farblose Rückstand mit 5 ml Diethylether aufgenommen. Die trübe Lösung wurde filtriert und wieder bis zur Trockene eingengt. Der erstarrte farblose Schaum wurde mit 5 ml Diethylether aufgenommen und schnell erneut filtriert. Aus dem Filtrat, das sich in zwei Phasen separierte (obere Phase: öliges, verunreinigtes Gemisch; das vorausgehende Lösen in Dichlormethan war Voraussetzung für den Erfolg dieser Kristallisationsmethode), kristallisierte langsam bei Raumtemperatur das Aluminat aus.

Nach 5 d wurden die flüssigen Phasen mit einer Umdrucknadel abgenommen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 470 mg (38 %) **38** in Form farbloser Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.11 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 9 H, NCH<sub>3</sub>), 3.09 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.22 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.37 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.76 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 6.89 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H), 7.16 - 7.21 (br m, 2 H, NPh, *m*-H), 7.45 (br m, 3 H, NPh, *o*-H und *p*-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.8 (4-CH<sub>3</sub>), 27.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.8 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (2-CH<sub>2</sub>), 57.1 (NCH<sub>3</sub>), 62.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 62.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 119.2 (NPh, *m*-C), 123.5, 125.0, 128.8, 131.6, 138.2 (Phenyl 2-C bis 6-C), 130.6 (NPh, *o*-C und *p*-C), 146.0 (NPh, *ipso*-C), 156.0 (*ipso*-Phenyl-C).

C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>AlNO<sub>4</sub> (619.87)                      Ber. C 73.63 H 9.43 N 2.26

Gef. C 73.11 H 9.39 N 2.53

### 4.3.3 Neutrale mmcp-Aluminiumkomplexe

#### [(mmcp)AlMe]<sub>2</sub> (**24**)

Zu einer Suspension von 3.79 g (9.0 mmol) 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol) (**19**) in 40 ml *n*-Pentan wurden langsam unter Rühren bei -20 °C 650 mg (9.0 mmol) Trimethylaluminium unter sichtbarer Gasentwicklung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.57 g (86 %) **24** als farbloses Pulver.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit C<sub>i</sub> Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ -0.39 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 0.86 - 2.16 (Methylcyclohexyl, CH<sub>2</sub>), 1.12 (s, 3 H, Methylcyclohexyl, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 3 H,

Methylcyclohexyl,  $CH_3$ ), 2.23 (s, 3 H, 4- $CH_3$ ), 2.31 (s, 3 H, 4- $CH_3$ ), 3.52 (d,  $^2J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, 2- $CH_2$ ), 4.30 (d,  $^2J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, 2- $CH_2$ ), 6.95 (s br, 1 H, 5- $H$ ), 6.97 (s br, 1 H, 5- $H$ ), 7.03 (s br, 1 H, 3- $H$ ), 7.06 (s br, 1 H, 5- $H$ ).

$^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  -10.5 (Al $CH_3$ ), 21.0 (4- $CH_3$ ), 21.1 (4- $CH_3$ ), 22.2, 22.6, 22.6, 22.9 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-3}$  und  $C_{mch-5}$ ), 24.4 (Methylcyclohexyl,  $CH_3$ ), 26.0, 26.6 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-4}$ ), 27.1 (Methylcyclohexyl,  $CH_3$ ), 36.3 (2- $CH_2$ ), 36.2, 37.1, 37.9, 38.5 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-2}$  und  $C_{mch-6}$ ), 37.6 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-1}$ ), 38.3 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-1}$ ), 127.1, 127.4, 127.4, 127.8, 130.3, 130.9, 133.2, 134.4, 137.4, 140.5 (Phenyl C-2 bis C-6), 144.7, 151.4 (Phenyl *ipso*-C).

$C_{30}H_{41}AlO_2$  (460.64) Ber. C 78.22 H 8.97

Gef. C 77.81 H 9.04

### (mmcp)AlMe(Et<sub>2</sub>O) (29)

210 mg (0.23 mmol) [(mmcp)AlMe]<sub>2</sub> (**24**) wurden bei Raumtemperatur 4 h in 35 ml Diethylether gerührt, wobei sich der Komplex langsam unter Bildung des Adduktes auflöste. Anschließend wurde der Diethylether im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml n-Pentan gewaschen. Ausbeute: 195 mg (80 % bezogen auf **24**) **29** als farbloses Pulver.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  -0.61 (s, 3 H, Al $CH_3$ ), 1.26 (s, 6 H, Methylcyclohexyl,  $CH_3$ ), 1.31 - 1.56 (Methylcyclohexyl, 12 H,  $3_{mch-H_{a,e}}$  bis  $5_{mch-H_{a,e}}$ ), 1.43 (s br, mit Methylcyclohexyl-Resonanzen überlagernd, 6 H, Ether,  $CH_3$ ), 1.56 - 2.37 (Methylcyclohexyl, 8 H,  $2_{mch-H_{a,e}}$  und  $6_{mch-H_{a,e}}$ ), 2.25 (s, mit Methylcyclohexyl-Signalen überlagernd, 6 H, 4- $CH_3$ ), 3.25 (d,  $^2J_{H-H} = 13.3$  Hz, 1 H, 2- $CH_2$ ), 4.02 (d,  $^2J_{H-H} = 13.3$  Hz, 1 H, 2- $CH_2$ ), 4.30 (s br, 4 H, Ether,  $CH_2$ ), 6.90 (d,  $^4J_{H-H} = 2.0$  Hz, 2 H, 5- $H$ ), 7.05 (d,  $^4J_{H-H} = 2.0$  Hz, 2 H, 3- $H$ ).

$^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  (AlMe bei hohem Feld stark verbreitert, nicht bestimmt) 13.7 (Ether,  $CH_3$ ), 21.0 (4- $CH_3$ ), 22.8, 23.0 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-3}$  und  $C_{mch-5}$ ), 25.6 (Methylcyclohexyl,  $CH_3$ ), 26.7 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-4}$ ), 33.1 (2- $CH_2$ ), 36.6, 37.1 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-2}$  und  $C_{mch-6}$ ), 38.2 (Methylcyclohexyl,  $C_{mch-1}$ ), 67.8 (Ether,  $CH_2$ ), 126.7, 126.7, 128.6, 130.8, 137.4 (Phenyl C-2 bis C-6), 152.7 (Phenyl *ipso*-C).



$C_{34}H_{51}AlO_3$  (534.75) Ber. C 76.37 H 9.61

Gef. C 74.16 H 9.34

### **[(mmcp)Al( $\mu$ -OiPr)]<sub>2</sub> (27)**

Zu einer Suspension von 2.30 g (2.5 mmol) [(mmcp)AlMe]<sub>2</sub> (**24**) in 20 ml Diethylether wurden unter Eiskühlung 0.39 ml (5 mmol) Isopropanol zugetropft, wobei sich eine fast klare, leicht gelbliche Lösung bildete. Es trat sofort Gasentwicklung ein, und nach ungefähr einer Stunde begann die Kristallisation des Produktes. Zur Vervollständigung wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nachdem die Lösung abfiltriert worden war, wurde der Feststoff mit 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.21 g (83 %) **27** in Form farbloser Kristalle.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit C<sub>2h</sub> Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  1.25 - 1.63 (Methylcyclohexyl, 12 H, 3<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub> bis 5<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub>), 1.33 (s, 6 H, Methylcyclohexyl, CH<sub>3</sub>), 1.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.2 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 - 2.15 (Methylcyclohexyl, 8 H, 2<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub> und 6<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub>), 2.28 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 3.75 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.5 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 3.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.5 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.64 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.97 (s br, 2 H, 5-H), 7.11 (s br, 2 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  20.9 (4-CH<sub>3</sub>), 22.8, 22.9 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-3 und C<sub>mch</sub>-5), 24.8 (Methylcyclohexyl, CH<sub>3</sub>), 24.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.7 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-4), 35.1 (2-CH<sub>2</sub>), 37.1, 37.3 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-2 und C<sub>mch</sub>-6), 38.0 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-1), 71.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 127.2, 127.9, 128.3, 129.1, 138.0 (Phenyl C-2 bis C-6), 151.4 (*ipso*-Phenyl-C).

$C_{32}H_{45}AlO_3$  (504.70) Ber. C 76.16 H 8.99

Gef. C 74.65 H 9.01

#### 4.3.4 Anionische mmcp-Aluminiumkomplexe

##### [NEt<sub>4</sub>][mmcp)AlMe(OiPr)] (35)

Es wurden 69 mg (3.0 mmol) Natrium in 15 ml Isopropanol gelöst, wobei zur Beschleunigung der Reaktion auf etwa 70 °C erwärmt wurde. Diese Lösung wurde bei -20 °C über eine Umdrucknadel zu einer Lösung von 497 mg (3.0 mmol) Tetraethylammoniumchlorid in 5 ml Isopropanol getropft, wobei unmittelbar NaCl ausfiel. Nach weiteren 90 min Rührens bei -20 °C wurden 20 ml Diethylether zugegeben, um die Löslichkeit von NaCl herabzusetzen. In einem zweiten Kolben wurden 1.38 g (1.5 mmol) [(mmcp)AlMe]<sub>2</sub> (24) in 20 ml Diethylether suspendiert, auf -20 °C gekühlt und mit 5 ml Isopropanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde die Lösung des Tetraethylammoniumisopropanolats über eine Umdrucknadel mit Filter getropft. Es wurde noch eine weitere halbe Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml Dichlormethan gelöst, filtriert und durch Zugabe von 10 ml Diethylether auskristallisiert. Ausbeute: 1.23 g (63 %) 35 als farbloses Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ -0.88 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 12 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (s, 6 H, Methylcyclohexyl, CH<sub>3</sub>), 1.31 - 1.51 (Methylcyclohexyl, 12 H, <sub>3</sub>mch-H<sub>a,e</sub> bis <sub>5</sub>mch-H<sub>a,e</sub>), 1.64 - 2.21 (Methylcyclohexyl, 8 H, <sub>2</sub>mch-H<sub>a,e</sub> und <sub>6</sub>mch-H<sub>a,e</sub>), 2.14 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.43 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.00 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.15 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.68 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.3 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.72 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 6.84 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ (AlCH<sub>3</sub> bei hohem Feld stark verbreitert, nicht bestimmt) 7.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.0 (4-CH<sub>3</sub>), 22.8, 23.0 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-3 und C<sub>mch</sub>-5), 24.2 (Methylcyclohexyl, CH<sub>3</sub>), 26.6 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-4), 28.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.2 (2-CH<sub>2</sub>), 35.8, 36.7 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-2 und C<sub>mch</sub>-6), 37.9 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-1), 52.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 62.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.3, 125.7, 128.2, 131.7, 137.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.5 (Phenyl ipso-C).

C<sub>41</sub>H<sub>68</sub>AlNO<sub>3</sub> (649.99) Ber. C 75.76 H 10.55 N 2.15

Gef. C 74.18 H 11.26 N 2.21

**[NEt<sub>4</sub>][mmcp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (37)**

In 10 ml Isopropanol wurden 46 mg (2.0 mmol) Natrium unter Wasserstoffentwicklung gelöst, wobei zum Beschleunigen auf 70 °C erwärmt wurde. Diese Lösung wurde bei -20 °C zu einer Lösung von 331 mg (2.0 mmol) NEt<sub>4</sub>Cl in 3 ml Isopropanol zugetropft, wobei unmittelbar NaCl ausfiel. Um die Löslichkeit von NaCl herabzusetzen, wurden 20 ml Diethylether zugesetzt, wobei die Temperatur möglichst bei -20 °C gehalten wurde. In einem weiteren Reaktionskolben wurden 1.01 g (1.0 mmol) [(mmcp)Al(μ-OiPr)]<sub>2</sub> (**27**) in 5 ml Diethylether suspendiert, auf -20 °C gekühlt und mit 5 ml Isopropanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde die vorgekühlte Lösung des Tetraethylammoniumisopropanolats getropft, wobei das Reaktionsgemisch in eine Lösung überging. Es wurde 45 min bei unter 0 °C gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 4 ml Dichlormethan gelöst und filtriert. Nachdem 15 ml Diethylether zugesetzt wurden, ließ sich das Aluminat bei -30 °C auskristallisieren. Ausbeute: 1.08 g (78 %) **37** in Form von farblosen Nadeln.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ 0.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 12 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 (s, 6 H, Methylcyclohexyl, CH<sub>3</sub>), 1.41 - 1.55 (Methylcyclohexyl, 12 H, 3<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub> bis 5<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub>), 1.81 - 2.13 (Methylcyclohexyl, 8 H, 2<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub> und 6<sub>mch</sub>-H<sub>a,e</sub>), 2.17 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.61 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 8 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.00 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.13 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.30 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.72 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, 2-CH<sub>2</sub>), 6.76 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 6.85 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ppm): δ 7.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.1 (4-CH<sub>3</sub>), 23.3, 23.5 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-3 und C<sub>mch</sub>-5), 24.6 (Methylcyclohexyl, CH<sub>3</sub>), 27.3 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-4), 28.2, 28.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.4 (2-CH<sub>2</sub>), 36.8, 37.6 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-2 und C<sub>mch</sub>-6), 38.2 (Methylcyclohexyl, C<sub>mch</sub>-1), 52.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 62.6, 63.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.4, 126.0, 128.6, 132.0, 138.2 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.4 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>43</sub>H<sub>72</sub>AlNO<sub>4</sub> (694.04) Ber. C 74.42 H 10.46 N 2.02

Gef. C 73.06 H 10.77 N 2.24

## 4.4 Synthese von Aluminiumkomplexen thioverbrückter Bisphenolatoliganden

### 4.4.1 Neutrale tbmp-Aluminiumkomplexe

#### (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**)

Zu einer Lösung von 8.96 g (25 mmol) tbmpH<sub>2</sub> (**20**) in 50 ml *n*-Hexan wurden langsam bei 0 °C unter heftiger Gasentwicklung 1.80 g (25 mmol) AlMe<sub>3</sub> zugetropft, wobei sich der leichte Gelbton des Reaktionsgemisches vertiefte. Es wurde weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 8.7 g (87 % bezogen auf **20**) **42** als farbloses Pulver.

Durch Auflösen in wenig *n*-Hexan und langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur ließen sich Einkristalle des Alkyls erhalten, welche kristallographisch untersucht wurden.

Darstellung aus (tbmp)(tbmpH)Al (**52**):

Zu einer Suspension von 1.11 g (1.5 mmol) **52** in 10 ml *n*-Pentan wurden langsam unter Rühren bei 0 °C 108 mg (1.5 mmol) Trimethylaluminium zugetropft. Dabei verfärbte sich das zunächst farblose Reaktionsgemisch gelblich. Während 16 h weiteren Rührens ging das Reaktionsgemisch wieder in eine farblose Suspension über. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 980 mg (82 %) **42** als farbloses Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  -1.78 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), -0.10 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.47 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.56 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 6.90 (br d, 1 H, Ar-H), 6.96 (br d, 1 H, Ar-H), 6.98 (br d, 1 H, Ar-H), 7.13 (br d, 1 H, Ar-H), 7.29 (br d, 3 H, Ar-H), 7.35 (br d, 1 H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  -11.9 (br, AlCH<sub>3</sub>), -5.1 (br, AlCH<sub>3</sub>), 20.6 (4-CH<sub>3</sub>, zwei überlagert), 20.7 (4-CH<sub>3</sub>), 20.8 (4-CH<sub>3</sub>), 28.5 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.5 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.3 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 120.6, 122.3, 123.1, 124.0, 125.3, 125.7, 130.1, 130.4, 130.5, 130.7, 132.2, 132.4, 132.7, 133.2, 133.2, 134.4, 138.8, 139.3, 141.3, 141.7 (Phenyl C-2 bis C-6), 153.7, 153.8, 157.9, 158.8 (Phenyl *ipso*-C).

$C_{46}H_{62}Al_2O_4S_2$  (797.10) Ber. C 69.32 H 7.84

Gef. C 70.56 H 8.19

### (tbmp)AlMe(Et<sub>2</sub>O) (54)

840 mg (1.1 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) wurden in 6 ml Diethylether gelöst und 16 h bei -70 °C gelagert. Die gebildete Kristallmasse wurde abfiltriert. Ausbeute: 780 mg (79 %) **54** als farbloses, feinkristallines Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  -0.45 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.39 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 6 H, Ether, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.16 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, Ether, CH<sub>2</sub>), 7.01 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 7.34 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  (AlMe bei hohem Feld stark verbreitert, nicht bestimmt) 14.1 (Ether, CH<sub>3</sub>), 20.5 (4-CH<sub>3</sub>), 29.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 65.6 (Ether, CH<sub>2</sub>), 122.9, 126.4, 129.7, 132.7, 137.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.5 (Phenyl ipso-C).

$C_{27}H_{41}AlO_3S$  (472.67) Ber. C 68.61 H 8.74 S 6.78

Gef. C 68.53 H 8.62 S 6.86

### (tbmp)AlMe(THF) (55)

600 mg (0.75 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) wurden in 8 ml THF gelöst, 10 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus 60 ml *n*-Pentan bei -70 °C umkristallisiert. Ausbeute: 580 mg (82 % bezogen auf **42**) **55** als farblose Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  -0.46 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.17 (br m, 4 H, THF,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.42 (br m, 4 H, THF,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 5-H), 7.39 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  -8.6 (br, AlCH<sub>3</sub>), 20.5 (4-CH<sub>3</sub>), 25.4 (THF,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 29.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 71.2 (THF,  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 122.9, 126.2, 129.6, 132.6, 137.6 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.6 (Phenyl ipso-C).

$C_{27}H_{39}AlO_3S$  (470.64) Ber. C 68.90 H 8.35 S 6.81

Gef. C 68.48 H 8.21 S 7.30

### (tbmp)AlMe(PO) (62)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.25 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) in 50 ml *n*-Pentan wurden bei -20 °C 0.35 ml (290 mg, 5 mmol) Propylenoxid langsam unter Rühren zugegeben. Es wurde 1.5 h bei -20 °C gerührt, die Lösung bei dieser Temperatur etwas eingedunstet und über Nacht bei -70 °C gelagert. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 135 mg (59 %) **62** in Form von feinen farblosen Nadeln, welche sich problemlos aus *n*-Pentan oder *n*-Hexan umkristallisieren lassen.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  -0.54 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz, 3 H, Propylenoxid, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 3.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.5 Hz, 1 H, Propylenoxid, CH<sub>2</sub>), 3.75 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.1 Hz, 1 H, Propylenoxid, CH<sub>2</sub>), 4.02 (m, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.1 Hz, 1 H, Propylenoxid, CH), 7.00 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 7.33 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  (AlMe bei hohem Feld stark verbreitert, nicht bestimmt, in CDCl<sub>2</sub> bei T = -60 °C: -11.2 ppm) 17.0 (Propylenoxid, CH<sub>3</sub>), 20.6 (4-CH<sub>3</sub>), 29.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 54.1 (Propylenoxid, CH<sub>2</sub>), 57.3 (Propylenoxid, CH), 122.7, 126.3, 129.7, 132.4, 137.7 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.5 (Phenyl ipso-C).

$C_{26}H_{37}AlO_3S$  (456.62) Ber. C 68.39 H 8.17 S 7.02

Gef. C 67.51 H 7.78 S 7.89

### (tbmp)AlMe(CHO) (63)

400 mg (0.5 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) wurden in 100 ml *n*-Pentan gelöst und bei -20 °C langsam mit 294 mg (0.3 ml; 3.0 mmol) Cyclohexenoxid versetzt. Es wurde 2 h bei -20 °C gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei -70 °C gelagert, der Niederschlag abfiltriert, mit 20 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 260 mg (52 % bezogen auf **42**) **63** als farbloses, leicht beiges Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ -0.55 (s, 3 H, AlCH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 2 H, Cyclohexenoxid, β-CH<sub>2</sub>, H<sub>ach</sub>sial, im 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Signal), 1.36 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.60 (m, 2 H, Cyclohexenoxid, β-CH<sub>2</sub>, H<sub>ä</sub>quatorial), 2.03 (m, 2 H, Cyclohexenoxid, α-CH<sub>2</sub>, H<sub>ach</sub>sial), 2.21 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.34 (m, 2 H, Cyclohexenoxid, α-CH<sub>2</sub>, H<sub>ä</sub>quatorial), 4.21 (s, 2 H, Cyclohexenoxid, CHO), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-H), 7.32 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ (*AlMe bei hohem Feld stark verbreitert, nicht bestimmt*) 18.6 (Cyclohexenoxid, β-CH<sub>2</sub>), 20.7 (4-CH<sub>3</sub>), 23.2 (Cyclohexenoxid, α-CH<sub>2</sub>), 29.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.5 (Cyclohexenoxid, CHO), 122.7, 126.4, 129.7, 132.4, 137.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.5 (Phenyl ipso-C).

C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>AlO<sub>3</sub>S (496.69)      Ber. C 70.13 H 8.32 S 6.46

Gef. C 69.68 H 8.33 S 6.26

### (tbmp)(μ-tbmp)Al<sub>2</sub>Et<sub>2</sub> (**43**)

Zu einer Lösung von 1.79 g (5.0 mmol) tbmpH<sub>2</sub> (**20**) in 30 ml *n*-Pentan wurden langsam unter Rühren bei 0 °C 571 mg (5.0 mmol) AlEt<sub>3</sub> zugetropft. Es erfolgte Gasentwicklung und nach wenigen Minuten fiel ein farbloser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 20 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.6 g (78 %) **43** als farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ -1.11 und 0.4 bis 1.2 (m, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 3 H, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.78 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 3 H, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.43 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.55 (s, 9 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 6.85 - 7.32 (Ar-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ -1.3 (br, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.7 (br, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.4 (AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.0 (AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.6 (4-CH<sub>3</sub>, zwei überlagert), 20.7 (4-CH<sub>3</sub>), 20.8 (4-CH<sub>3</sub>), 28.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.8 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.3 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 120.6, 122.4, 123.4, 124.2, 125.3, 125.7, 130.1, 130.3, 130.4, 130.7, 132.3, 132.4, 132.7, 133.1, 133.3, 134.6,

138.7, 139.4, 141.4, 141.7 (Phenyl *C*-2 bis *C*-6), 153.7, 153.8, 157.9, 158.8 (Phenyl *ipso*-*C*).

$C_{48}H_{66}Al_2O_4S_2$  (825.15)                      Ber. C 69.87 H 8.06 S 7.77

Gef. C 70.01 H 8.01 S 7.83

### (**tbmp**)AlEt(Et<sub>2</sub>O) (**56**)

619 mg (0.75 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Et<sub>2</sub> (**43**) wurden in 35 ml Diethylether gelöst, 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Volumen der Lösung im Vakuum auf 10 ml reduziert. Der Reaktionskolben wurde 12 h bei -20 °C gelagert, die gebildeten Kristalle abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Durch Einengen des Filtrates ließ sich weiteres Produkt erhalten. Ausbeute: 550 mg (75 % Ausbeute bezogen auf **43**) **56** in Form farbloser Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  0.16 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 3 H, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 6 H, Ether, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.25 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 4 H, Ether, CH<sub>2</sub>), 7.01 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-*H*).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  2.7 (AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.3 (AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.9 (Ether, CH<sub>3</sub>), 20.5 (4-CH<sub>3</sub>), 29.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 65.5 (Ether, CH<sub>2</sub>), 122.7, 126.4, 129.7, 132.6, 137.8 (Phenyl *C*-2 bis *C*-6), 158.7 (Phenyl *ipso*-*C*).

$C_{28}H_{43}AlO_3S$  (486.69)                      Ber. C 69.10 H 8.90 S 6.59

Gef. C 69.29 H 9.03 S 6.56

### (**tbmp**)AlEt(THF) (**57**)

413 mg (0.5 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Et<sub>2</sub> (**43**) wurden bei Raumtemperatur in 4 ml THF 30 min gerührt, wobei sich der Komplex nur langsam löste. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Ausbeute: 225 mg (46 % bezogen auf **43**) **57** als farbloses Pulver.



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0.16 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$  Hz, 2 H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 3 H,  $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.40 (s, 18 H,  $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.18 (m, 4 H, THF,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.25 (s, 6 H,  $4\text{-CH}_3$ ), 4.45 (m, 4 H, THF,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.04 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$  Hz, 2 H,  $5\text{-H}$ ), 7.39 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$  Hz, 2 H,  $3\text{-H}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.7 ( $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 9.4 ( $\text{AlCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $4\text{-CH}_3$ ), 25.4 (THF,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 29.3 ( $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.0 ( $6\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 71.4 (THF,  $\alpha\text{-CH}_3$ ), 122.7, 126.2, 129.6, 132.6, 137.6 (Phenyl  $C\text{-}2$  bis  $C\text{-}6$ ), 158.8 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{AlO}_3\text{S}$  (484.67)      Ber. C 69.39 H 8.53 S 6.62

Gef. C 68.94 H 8.39 S 6.85

### „(tbmp)AlCl“ (45)

1.08 g (3 mmol)  $\text{tbmpH}_2$  (**20**) wurden in 20 ml *n*-Hexan gelöst. 3.5 ml (3.5 mmol) einer 1 molaren Lösung von Diethylaluminiumchlorid in *n*-Hexan wurden langsam bei 0 °C zugetropft, wobei anfänglich ein Niederschlag ausfiel, welcher sich bei weiterer Zugabe (nach ca. dreiviertel der Diethylaluminiumchlorid-Lösung) wieder auflöste. Es wurde für weitere 2 d gerührt, dabei fiel langsam das Produkt aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 900 mg (72 % bezogen auf **20**) **45** als farbloses Pulver.

Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren weisen eine zu hohe Anzahl überlappender Resonanzen auf, als daß eine Zuordnung möglich wäre.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{AlClO}_2\text{S}$  (418.97)      Ber. C 63.07 H 6.74 S 7.65

Gef. C 61.51 H 6.82 S 7.14

### (tbmp)AlCl(Et<sub>2</sub>O) (58)

790 mg (1.9 mmol) „(tbmp)AlCl“ (**45**) wurden mit 6 ml Diethylether versetzt. Dabei löste sich zunächst alles vollständig auf, nach ca. 3 min begann sich ein Niederschlag zu bilden. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur stengelassen, dann filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 480 mg (51 %) **58** als farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.36 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.53 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 6 H, Ether, CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.56 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 4 H, Ether, CH<sub>2</sub>), 7.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 5-H), 7.34 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 13.4 (Ether, CH<sub>3</sub>), 20.6 (4-CH<sub>3</sub>), 29.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 67.1 (Ether, CH<sub>2</sub>), 122.4, 127.7, 130.1, 132.0, 137.9 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.9 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>AlClO<sub>3</sub>S (493.09) Ber. C 63.33 H 7.77

Gef. C 63.04 H 7.58

### (tbmp)AlCl(THF) (59)

400 mg (1.0 mmol) „(tbmp)AlCl“ (45) wurden in 2 ml THF gelöst, 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Ausbeute: 365 mg (78 % bezogen auf 45) 59 als farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.38 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.22 (m, 4 H, THF, β-CH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.61 (m, 4 H, THF, α-CH<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 5-H), 7.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.6 (4-CH<sub>3</sub>), 25.4 (THF, β-CH<sub>2</sub>), 29.3 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 72.9 (THF, α-CH<sub>2</sub>), 122.3, 127.5, 130.1, 131.8, 137.9 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.9 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>AlClO<sub>3</sub>S (491.06) Ber. C 63.59 H 7.39 S 6.53

Gef. C 63.60 H 7.36 S 6.57

### [(tbmp)Al(μ-O*i*Pr)]<sub>2</sub> (47)

Zu einer Suspension von 1.20 g (1.5 mmol) (tbmp)(μ-tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (42) in 40 ml *n*-Hexan wurden unter Rühren 0.23 ml (180 mg, 3.0 mmol) Isopropanol langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Das Reaktionsgemisch ging unter mäßiger Gasentwicklung in eine Lösung über, anschließend begann das Aluminiumisopropoxid als farbloser Niederschlag auszufallen. Es wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, der

Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 950 mg (72 %) **47** als farbloses Pulver.

Die nach der Filtration des Reaktionsgemisches erhaltene Mutterlösung wurde bei -30 °C gelagert, wobei sich innerhalb einer Woche einige farblose, quaderförmige Kristalle bildeten, welche Kristallographisch untersucht wurden.

Darstellung aus [(tbmp)Al( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**51**):

Es wurden 769 mg (1 mmol) **51** in 15 ml Diethylether bei Raumtemperatur suspendiert und langsam unter Rühren 0.16 ml (120 mg, 2 mmol) Isopropanol tropfenweise zugegeben. Dabei ging unter Gasentwicklung das Reaktionsgemisch kurzzeitig in eine Lösung über, bevor das Isopropanolat als schwerlösliches Produkt ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 620 mg (70 %) **47** als farbloses Pulver.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit C<sub>2h</sub> Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  1.32 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.25 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.66 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.07 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 2 H, 5-H), 7.38 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 2 H, 3-H).

*Da das Isopropoxid in CDCl<sub>3</sub> kaum löslich ist, wurde THF-d<sub>8</sub> vorgezogen.*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm):  $\delta$  1.35 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.22 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.75 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.07 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 5-H), 7.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 3-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm):  $\delta$  20.9 (4-CH<sub>3</sub>), 26.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.1, 128.5, 131.5, 132.7, 139.5 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.4 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>AlO<sub>3</sub>S (442.60)                      Ber. C 67.84 H 7.97 S 7.24

Gef. C 67.89 H 8.08 S 7.07

**[(tbmp)Al( $\mu$ -OnBu)]<sub>2</sub> (50)**

Zu einer Suspension von 797 mg (1.0 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) in 20 ml *n*-Pentan wurden 148 mg (0.18 ml; 2.0 mmol) *n*-Butanol langsam unter Rühren bei 0 °C zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch unter mäßiger Gasentwicklung zunächst in eine Lösung überging, nach wenigen Minuten bildete sich ein farbloser Niederschlag. Es wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 390 mg (43 %) **50** als farbloses Pulver.

*Der Komplex liegt in Lösung als Dimer mit C<sub>2h</sub> Symmetrie bzw. C<sub>2v</sub> Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  0.62, 0.83, 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 3 H, OnBu, CH<sub>3</sub>), 1.13, 1.18 - 1.43 (m, 2 H, OnBu,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>, teilweise überlagernd mit 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Resonanzen), 1.32, 1.39 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.82, 2.08, 2.23 (m, 2 H, OnBu,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>, teilweise überlagernd mit 4-CH<sub>3</sub>-Resonanzen), 2.24, 2.26 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 4.18, 4.24, 4.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, OnBu,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.06, 7.08 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 5-H), 7.33, 7.39 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  13.7, 13.8, 13.9 (OnBu, CH<sub>3</sub>), 18.0, 18.3, 18.5 (OnBu,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 20.7 (4-CH<sub>3</sub>, beide Signale überlagert), 29.3, 29.5 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.1, 34.2, 35.1 (OnBu,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 35.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, beide Signale überlagert), 65.1, 65.5, 65.7 (OnBu,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 121.3, 127.3, 127.4, 130.5, 131.4, 131.6, 138.9 (Phenyl C-2 bis C-6, teilweise Signale überlagert), 157.2, 157.5 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>AlO<sub>3</sub>S (456.62) Ber. C 68.39 H 8.17 S 7.02

Gef. C 67.85 H 8.33 S 7.25

**[(tbmp)Al( $\mu$ -OtBu)]<sub>2</sub> (49)**

Zu einer Suspension von 797 mg (1.0 mmol) (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**) in 20 ml *n*-Pentan wurden 148 mg (0.18 ml; 2.0 mmol) *tert*-Butanol langsam unter Rühren bei 0 °C zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch nach einiger Zeit in eine Lösung überging, jedoch wesentlich langsamer als bei den analogen Reaktionen mit *n*-Butanol oder 2-Butanol. Anschließend bildete sich ein farbloser Niederschlag. Es wurde für weitere 16 h bei

Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 570 mg (62 %) **49** als farbloses Pulver.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit C<sub>2h</sub> Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ 1.43 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.72 (s, 9 H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 7.13 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, 3-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ 20.6 (4-CH<sub>3</sub>), 31.6 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 78.8 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 121.4, 128.2, 131.8, 132.7, 139.3 (Phenyl C-2 bis C-6), 157.5 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>AlO<sub>3</sub>S (456.62)      Ber. C 68.39 H 8.17 S 7.02

Gef. C 68.41 H 8.18 S 7.08

### **[(tbmp)Al(μ-H)]<sub>2</sub> (51)**

285 mg (7.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> und 333 mg (2.5 mmol) AlCl<sub>3</sub> wurden in 30 ml Diethylether suspendiert und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine Lösung von 3.59 g (10 mmol) tbmpH<sub>2</sub> in 30 ml Diethylether wurde langsam unter Gasentwicklung zugetropft und das resultierende Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde filtriert und der Rückstand noch zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden bis zur Trockene eingengt und mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen. Ausbeute: 3.5 g (91%) **51** als farbloses Pulver.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit C<sub>2h</sub> Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.37 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 7.02 (br s, 2 H, 5-*H*), 7.36 (br s, 2 H, 3-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.6 (4-CH<sub>3</sub>), 29.4 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.0, 126.6, 129.8, 132.4, 137.9 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.2 (Phenyl *ipso*-C).

**EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) (M = monomeres Molekül) 384 (65)  $[M^+]$ , 369 (100)  $[M^+ - CH_3]$ , 313 (71).

$C_{22}H_{29}AlO_2S$  (384.52) Ber. C 68.72 H 7.60 S 8.34

Gef. C 67.04 H 8.21 S 7.10

### **(tbmp)(tbmpH)Al (52)**

Zu einer Lösung von 3.59 g (10.0 mmol) 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (**20**) in 20 ml *n*-Pentan wurden unter Rühren bei 0 °C 360 mg (5.0 mmol) Trimethylaluminium langsam zugetropft. Nach kurzer Zeit bildete sich erster Niederschlag und die Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, der Rückstand zweimal mit je 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.1 g (57 %) **52** als farbloses Pulver.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  1.58 (s, 18 H, 6- $C(CH_3)_3$ ), 2.50 (s, 6 H, 4- $CH_3$ ), 7.32 (d,  $^4J_{H-H} = 1.6$  Hz, 2 H, 5-*H*), 7.53 (d,  $^4J_{H-H} = 1.6$  Hz, 2 H, 3-*H*).

**$^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  20.7 (4- $CH_3$ ), 29.4 (6- $C(CH_3)_3$ ), 34.8 (6- $C(CH_3)_3$ ), 120.9, 128.0, 130.1, 131.7, 138.0 (Phenyl C-2 bis C-6), 155.5 (br, Phenyl *ipso*-C).

$C_{44}H_{57}AlO_4S_2$  (741.03) Ber. C 71.32 H 7.75 S 8.65

Gef. C 70.88 H 7.93 S 8.87

## **4.4.2 Anionische tbmp-Aluminiumkomplexe**

### **$[NEt_4][[(tbmp)AlCl_2]$ (65)**

Zu einer Lösung von 838 mg (2.0 mmol) „(tbmp)AlCl“ (**45**) in 20 ml Dichlormethan wurde eine Lösung von 331 mg (2.0 mmol) Tetraethylammoniumchlorid in 10 ml  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur unter Rühren zugetropft. Nach 16 h weiteren Rührens wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in einem Gemisch aus Dichlormethan und Diethylether gelöst, filtriert und bei -30 °C auskristallisiert. Ausbeute: 690 mg (59 %) **65** als farbloses Pulver.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.18 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 12 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.18 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.07 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.95 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 2 H, 5- $H$ ), 7.29 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$  Hz, 2 H, 3- $H$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.6 (4- $\text{CH}_3$ ), 29.5 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.1 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 52.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 123.8, 126.0, 129.2, 133.2, 138.7 (Phenyl C-2 bis C-6), 157.9 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{AlCl}_2\text{NO}_2\text{S}$  (584.67)

Ber. C 61.63 H 8.28 N 2.40 S 5.48

Gef. C 60.44 H 8.43 N 2.61 S 5.96

### [PPh<sub>4</sub>][(tbmp)AlCl<sub>2</sub>] (66)

Eine Lösung von 419 mg (1.0 mmol) „(tbmp)AlCl“ (**45**) und 375 mg (1.0 mmol) PPh<sub>4</sub>Cl in 10 ml Dichlormethan wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 590 mg (74 %) **66** als farbloses Pulver.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.30 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.12 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 6.87 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$  Hz, 2 H, 5- $H$ ), 7.23 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$  Hz, 2 H, 3- $H$ ), 7.56 (m, 8 H, PPh, *o*- $H$ ), 7.70 (m, 8 H, PPh, *m*- $H$ ), 7.80 (m, 4 H, PPh, *p*- $H$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  20.6 (4- $\text{CH}_3$ ), 29.5 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.0 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 117.3 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 89.8$  Hz, PPh, *ipso*-C), 130.7 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 12.8$  Hz, PPh, *m*-C), 134.3 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.1$  Hz, PPh, *o*-C), 135.7 (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 2.7$  Hz, PPh, *p*-C), 124.3, 125.1, 128.5, 133.1, 138.5 (tbmp Phenyl C-2 bis C-6), 158.1 (tbmp Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{AlCl}_2\text{O}_2\text{PS}$  (793.82)

Ber. C 69.60 H 6.09 S 4.04

Gef. C 68.13 H 5.87 S 3.96

### [K(THF)<sub>x<1</sub>][(tbmp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>] (69)

Ein Gemisch aus 885 mg (1.0 mmol) [(tbmp)Al( $\mu$ -O*i*Pr)]<sub>2</sub> (**47**) und 196 mg (2.0 mmol) Kaliumisopropanolat wurde in 15 ml THF gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit je

15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 580 mg (54 %, koordiniertes THF nicht berücksichtigt) **69** als farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.83 (m, THF, β-CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 3.70 (m, THF, α-CH<sub>2</sub>), 4.16 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.37 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.00 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.35 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 2 H, 3-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 20.5 (4-CH<sub>3</sub>), 25.6 (THF, β-CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.8 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 63.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 67.9 (THF, α-CH<sub>2</sub>), 124.2, 126.3, 129.4, 134.3, 138.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.4 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>AlKO<sub>4</sub>S (540.79)

### [NEt<sub>3</sub>H][(tbmp)<sub>2</sub>Al] (**67**)

Zu einer Suspension von 222 mg (0.30 mmol) (tbmp)(tbmpH)Al (**52**) in 20 ml *n*-Pentan wurden 40 mg (0.40 mmol, 0.055 ml) Triethylamin zugetropft, wobei unmittelbar ein flockiger farbloser Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, der Rückstand mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 170 mg (67 % bezogen auf **52**) **67** als farbloses Pulver.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 9 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.39 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.12 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.52 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.21 (s br, 1 H, NH), 6.88 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 5-*H*), 6.99 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.19 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 3-*H*), 7.31 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2 H, 3-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.6 (4-CH<sub>3</sub>), 20.6 (4-CH<sub>3</sub>), 29.7 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.0 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.5 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 47.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 123.3, 123.4, 123.5, 124.1, 128.8, 128.9, 133.3, 133.3, 138.6, 139.3 (Phenyl C-2 bis C-6), 159.5, 159.6 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>AlNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (842.25)

Ber. C 71.30 H 8.62 N 1.66 S 7.61

Gef. C 70.75 H 8.55 N 1.79 S 8.09



#### 4.4.3 Neutrale tbbp-Aluminiumkomplexe

##### „(tbbp)AlMe“ (44)

Zu einer Lösung von 4.43 g (10.0 mmol) 2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (**21**) in 20 ml *n*-Pentan wurden langsam bei 0 °C unter Rühren 735 mg (10.2 mmol) Trimethylaluminium zugetropft. Dabei war unmittelbar Gasentwicklung zu beobachten und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 4.3 g (89 % bezogen auf **21**) **44** als farbloses Pulver.

Die  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) weisen bei Raumtemperatur eine zu hohe Anzahl überlappender Resonanzen im *tert*-Butyl-Bereich ( $^1\text{H}$ : 0.73 - 1.60 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 28.6 - 31.5, 34.0 - 35.9 ppm) und im aromatischen Bereich ( $^1\text{H}$ : 6.90 - 7.72 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 121.9 - 153.5 ppm) auf, als daß eine Zuordnung möglich wäre.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): Es lassen sich zwei Resonanzen für jeweils 3 Protonen der am Metall gebundenen Methylgruppen bei  $\delta$  -1.77 und  $\delta$  -0.09 (s, 3 H,  $\text{AlCH}_3$ ) zuordnen.

$\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{AlO}_2\text{S}$  (482.71)                      Ber. C 72.16 H 8.98 S 6.64

Gef. C 71.80 H 8.93 S 6.65

##### (tbbp)AlMe(Et<sub>2</sub>O) (60)

400 mg (0.8 mmol) „(tbbp)AlMe“ (**44**) wurden in 4 ml Diethylether gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Diethylether im Vakuum entfernt, der Rückstand in 12 ml *n*-Pentan gelöst und zur Kristallisation 2 d bei -70 °C gelagert. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat vor erneuter Kristallisation auf ca. 3 ml eingeeengt. Ausbeute: 300 mg (65 % bezogen auf **44**) **60** als farbloses Pulver.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -0.46 (s, 3 H,  $\text{AlCH}_3$ ), 1.29 (s, 18 H, 6-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 1.39 (s, 18 H, 4-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 1.43 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 6 H, Ether,  $\text{CH}_3$ ), 4.28 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 4 H, Ether,  $\text{CH}_2$ ), 7.28 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.7$  Hz, 2 H, 5-*H*), 7.58 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.7$  Hz, 2 H, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -7.1 (br,  $\text{AlCH}_3$ ), 13.9 (Ether,  $\text{CH}_3$ ), 29.5 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.2 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.3 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 65.5 (Ether,  $\text{CH}_2$ ), 122.6, 126.2, 129.1, 137.2, 139.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.4 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{AlO}_3\text{S}$  (556.82) Ber. C 71.18 H 9.59 S 5.76

Gef. C 70.34 H 9.41 S 5.91

### **(tbbp)AlMe(CHO) (64)**

483 mg (1.0 mmol) „(tbbp)AlMe“ (**44**) wurden in 10 ml *n*-Pentan gelöst und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  langsam mit 294 mg (0.3 ml; 3.0 mmol) Cyclohexenoxid versetzt. Es wurde 2 h bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, wobei ein farbloser, leicht beiger Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, der Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 220 mg (38 % bezogen auf **44**) **64** als farbloses, leicht beiges Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -0.56 (s, 3 H,  $\text{AlCH}_3$ ), 1.25 (m, 2 H, Cyclohexenoxid,  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{achial}}$ , im 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Signal), 1.29 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.40 (s, 18 H, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.60 (m, 2 H, Cyclohexenoxid,  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{äquatorial}}$ ), 2.03 (m, 2 H, Cyclohexenoxid,  $\alpha\text{-CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{achial}}$ ), 2.34 (m, 2 H, Cyclohexenoxid,  $\alpha\text{-CH}_2$ ,  $\text{H}_{\text{äquatorial}}$ ), 4.18 (s, 2 H, Cyclohexenoxid,  $\text{CHO}$ ), 7.27 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4\text{ Hz}$ , 2 H, 5-*H*), 7.57 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4\text{ Hz}$ , 2 H, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -9.5 (br,  $\text{AlCH}_3$ ), 18.6 (Cyclohexenoxid,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 23.2 (Cyclohexenoxid,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 29.4 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.2 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.4 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 60.7 (br, Cyclohexenoxid,  $\text{CHO}$ ), 122.5, 126.0, 128.9, 137.1, 139.6 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.6 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{AlO}_3\text{S}$  (580.84) Ber. C 72.37 H 9.20 S 5.52

Gef. C 72.13 H 9.28 S 5.41

### **„(tbbp)AlCl“ (46)**

Zu einer Lösung von 3.10 g (7.0 mmol) 2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (**21**) in 20 ml *n*-Pentan wurden langsam bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren 7.0 ml (7.0 mmol) einer 1 M Lösung von

Diethylaluminiumchlorid in *n*-Pentan zugetropft, wobei Niederschlag begann auszufallen. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.02 g (57 %) **46** als farbloses Pulver.

Die  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) weisen bei Raumtemperatur eine zu hohe Anzahl überlappender Resonanzen im tert-Butyl-Bereich ( $^1\text{H}$ : 0.71 - 1.64 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 28.8 - 31.5, 34.1 - 35.6 ppm) und im aromatischen Bereich ( $^1\text{H}$ : 6.96 - 7.75 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 123.6 - 157.8 ppm) auf, als daß eine Zuordnung möglich wäre.

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{AlClO}_2\text{S}$  (503.13) Ber. C 66.84 H 8.01 S 6.37

Gef. C 66.78 H 8.03 S 6.38

#### **(tbbp)AlCl(Et<sub>2</sub>O) (61)**

400 mg (0.8 mmol) „(tbbp)AlCl“ (**46**) wurden in 4 ml Diethylether gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Diethylether im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 5 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 210 mg (46 % bezogen auf **46**) **61** als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -0.46 (s, 3 H,  $\text{AlCH}_3$ ), 1.29 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.39 (s, 18 H, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.43 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 6 H, Ether,  $\text{CH}_3$ ), 4.28 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 4 H, Ether,  $\text{CH}_2$ ), 7.28 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.7$  Hz, 2 H, 5-*H*), 7.58 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.7$  Hz, 2 H, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  13.5 (Ether,  $\text{CH}_3$ ), 29.4 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.5 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.2 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.3 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 67.1 (Ether,  $\text{CH}_2$ ), 122.1, 126.5, 128.5, 137.4, 141.0 (Phenyl C-2 bis C-6), 156.8 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{AlClO}_3\text{S}$  (576.30) Ber. C 66.58 H 8.73 S 5.56

Gef. C 65.71 H 8.46 S 5.81

#### **[(tbbp)Al( $\mu$ -*OiPr*)]<sub>2</sub> (48)**

Es wurden 1.45 g (3.0 mmol) „(tbbp)AlMe“ (**44**) in 40 ml *n*-Hexan gelöst und 180 mg (0.23 ml; 3.0 mmol) Isopropanol langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft, wobei sich unter mäßiger Gasentwicklung ein farbloser Niederschlag bildete. Es wurde für

weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.10 g (70 %) **48** als farbloses Pulver.

*Der Komplex liegt als Feststoff und in Lösung als Dimer mit  $C_{2h}$  Symmetrie vor. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfolgt die Charakterisierung aber auf ein Metallzentrum bezogen (monomere Struktur).*

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta$  1.30 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.38 (s, 18 H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.61 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.75 (septett,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.32 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 2 H, 5-*H*), 7.68 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$  Hz, 2 H, 3-*H*).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta$  25.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.2 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 69.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.0, 127.5, 128.9, 138.7, 141.8 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.0 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>AlO<sub>3</sub>S (526.75) Ber. C 70.68 H 8.99 S 6.09

Gef. C 70.78 H 9.08 S 5.98

### „(tbbp)(tbbpH)Al“ (**53**)

Zu einer Lösung von 3.54 g (8.0 mmol) 2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenol) (**21**) in 20 ml *n*-Pentan wurden unter Rühren bei 0 °C 288 mg (4.0 mmol) Trimethylaluminium langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und der Aluminiumkomplex bei -70 °C auskristallisiert. Ausbeute: 1.80 g (49 %) **53** als farbloses Pulver.

*Die  $^1\text{H}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>) weisen bei Raumtemperatur eine zu hohe Anzahl überlappender Resonanzen im *tert*-Butyl-Bereich ( $^1\text{H}$ : 0.73 - 1.59 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 28.8 - 37.3 ppm) und im aromatischen Bereich ( $^1\text{H}$ : 6.89 - 7.42 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 118.9 - 159.1 ppm) auf, als daß eine Zuordnung möglich wäre.*

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  6.47 (s, ArOH)

C<sub>56</sub>H<sub>81</sub>AlO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (909.38) Ber. C 73.97 H 8.98 S 7.05

Gef. C 73.97 H 8.89 S 7.02

#### 4.4.4 Anionische tbbp-Aluminiumkomplexe

##### [K(THF)<sub>x<1</sub>][(tbbp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (70)

Zu einer Lösung von 260 mg (0.25 mmol) [(tbbp)Al(μ-OiPr)<sub>2</sub>] (**48**) in 30 ml THF wurde eine Lösung von 48 mg (0.5 mmol) Kaliumisopropanolat in 20 ml THF zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit je 15 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 190 mg (62 %, koordiniertes THF nicht berücksichtigt) **70** als farbloses Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.40 (s, 18 H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.83 (m, THF, β-CH<sub>2</sub>), 3.71 (m, THF, α-CH<sub>2</sub>), 4.21 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.37 (septett, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.22 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.55 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, 2 H, 3-*H*).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 25.6 (THF, β-CH<sub>2</sub>), 27.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.9 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.1 (6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.5 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 63.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 68.0 (THF, α-CH<sub>2</sub>), 123.9, 125.7, 130.6, 138.0, 139.6 (Phenyl C-2 bis C-6), 158.2 (Phenyl *ipso*-C).

C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>AlKO<sub>4</sub>S (624.95)

##### [Et<sub>3</sub>NH][(tbbp)<sub>2</sub>Al] (68)

Zu einer Lösung von 455 mg (0.50 mmol) (tbbp)(tbbpH)Al (**53**) in 10 ml *n*-Pentan wurden 60 mg (0.59 mmol, 0.083 ml) Triethylamin zugetropft, wodurch nach ungefähr 30 min ein farbloser Niederschlag auszufallen begann. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 260 mg (51 % bezogen auf **53**) **68** als farbloses Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 9 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 (s, 18 H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30 (s, 18 H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.42 (s, 18 H, 6-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.89 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.11 (s br, 1 H, NH), 7.16 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.25 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 2 H, 5-*H*), 7.42 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 2 H, 3-*H*), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 2 H, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 29.9 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.2 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.7 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.0 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.0 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.2 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.9 (4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 47.8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 122.4, 122.8, 125.3, 125.7, 129.6, 130.1, 137.3, 138.2, 138.4, 138.9 (Phenyl C-2 bis C-6), 159.4, 159.5 (Phenyl *ipso*-C).

$\text{C}_{62}\text{H}_{96}\text{AlNO}_4\text{S}_2$  (1010.57)

Ber. C 73.69 H 9.58 N 1.39 S 6.35

Gef. C 73.08 H 9.71 N 1.62 S 7.27

## 5. Polymerisation von Propylenoxid

### 5.1 Initiierung durch homoleptische Yttriumamide

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In der Glovebox wurden in einem dickwandigen Glasreaktor 131 mg (0.21 mmol) **11** in 5 ml Toluol gelöst. 2.41 g (41.5 mmol) PO (entspricht einem Molverhältnis  $[\text{Monomer}]_0/[\text{Yttriumamid}]_0$  von 200) wurden zugegeben und die Lösung 4 d bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Polymerisation durch etwas verdünnte HCl abgebrochen, Lösungsmittel, unumgesetztes Monomer und eventuell freigesetztes Tetramethyldisilazan im Vakuum entfernt und der hochviskose Rückstand einige Stunden bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 550 mg (23 % Umsatz) Polyether.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.12 (br, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.2-3.8 (br, 3 H, überlappende Resonanzen  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ).

*Die detaillierte Unterscheidung der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}$ -Signale erfolgt jeweils anhand der stereochemischen Triaden, die der  $\text{CH}_2$ -Signale anhand der Tetraden.<sup>[196]</sup>*

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  17.35 ( $\text{CH}_3$ , ii, si, is, ss), 17.46 ( $\text{CH}_3$ , si, is, ss), 72.83 ( $\text{CH}_2$ , sss), 72.88, 72.92 ( $\text{CH}_2$ , iss/ssi), 72.97 ( $\text{CH}_2$ , isi), 75.11 ( $\text{CH}$ , ss), 75.33, 75.36 ( $\text{CH}$ , is/si), 75.52 ( $\text{CH}$ , ii).

## 5.2 Initiierung durch Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von PO durch neutrale Aluminiumkomplexe verbrückter Bisphenolatoliganden

In der Glovebox wurden in einem dickwandigen Glasreaktor 70 mg (0.14 mmol) **58** in 4 ml Toluol gelöst. Es wurden 2 ml (1.66 g, 28.5 mmol) PO (entspricht einem Molverhältnis  $[\text{Monomer}]_0/[\text{Aluminiumkomplex}]_0$  von 200) zugegeben und die Lösung 4 d bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Polymerisation durch etwas verdünnte HCl abgebrochen, Lösungsmittel und unumgesetztes Monomer im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand einige Stunden bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 533 mg (32 % Umsatz, wobei der im Polymer verbleibende Initiator von der Gesamtausbeute abgezogen wurde) Polyether.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von PO durch Aluminate verbrückter Bisphenolatoliganden in Kombination mit neutralen Lewis-Säure-Vorläufern

In einem Schlenkkolben wurden 61 mg (72  $\mu\text{mol}$ ) **26** und 44 mg (72  $\mu\text{mol}$ ) **36** in 2 ml Dichlormethan gelöst. Im Argon-Gegenstrom wurden 2 ml (1.66 g, 28.5 mmol) PO (entspricht einem Molverhältnis  $[\mathbf{26}]_0/[\mathbf{36}]_0/[\text{PO}]_0$  von 1/1/400) zugegeben und die Lösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Polymerisation durch etwas verdünnte HCl abgebrochen, Lösungsmittel und unumgesetztes Monomer im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand einige Stunden bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 814 mg (49 % Umsatz, wobei der im Polymer verbleibende Initiator von der Gesamtausbeute abgezogen wurde) Polyether.

**E. Literaturverzeichnis**

- [1] a) X. Zuwei, Z. Ning, S. Yu, *Science* **2001**, *292*, 1139-1141. b) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1994, Kap. 11.
- [2] In Verbindung mit dem Begriff „Polyetherpolyole“ ist die Funktionalität der Polymere von Bedeutung, womit die Anzahl der endständigen Hydroxylfunktionen gemeint ist. Industriell interessant sind nur Funktionalitäten  $\geq 2$ .
- [3] Product Safety Bulletin for PO, Lyondell Chemical Co., March 1996, Revision 1.
- [4] E. S. Wilks (Ed.), *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Applications*, Vol. 2 (Synthetic Polymers), Wiley-VCH, 2001.
- [5] S. D. Gagnon, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1994, Vol. 6, S.275-307.
- [6] F. C. Schilling, A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1337-1343.
- [7] A. M. Eastman, P. H. Plesch (Ed.) in *The Chemistry of Cationic Polymerization*, Pergamon Press, Oxford, 1963. Chapt. 10.
- [8] a) E. J. Goethals, *Adv. Polym. Sci.* **1977**, *23*, 103-130. b) R. J. Katnik, J. Schaefer, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 384-388. c) R. J. Kern, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 388-390.
- [9] R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 737-799.
- [10] M. E. Pruitt, J. M. Baggett (Dow Chemical Co.), US Patent 2706181, 1955.
- [11] Für zusammenfassende Berichte über koordinative Polymerisation von Propylenoxid siehe: a) W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 919-992. b) H. Sugimoto, S. Inoue, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *146*, 39-119.
- [12] C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4787-4792.
- [13] M. Osgan, C. C. Price, *J. Polym. Sci.* **1959**, *34*, 153-156.
- [14] a) J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, A. Kawasaki, *Makromol. Chem.* **1959**, *32*, 90-94. b) T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, Y. Yokota, *Makromol. Chem.* **1965**, *81*, 191-197. c) T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. D (Macromolecular Reviews)* **1972**, *6*, 179-250.



- 
- [15] R. O. Colclough, G. Gee, A. H. Jagger, *J. Polym. Sci.* **1960**, *48*, 273-278.
- [16] a) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 486-489. b) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci. A* **1969**, *7*, 525-567.
- [17] a) S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **1962**, *53*, 215-218. b) T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **1962**, *55*, 230-231.
- [18] a) C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2069-2070. b) C. C. Price, R. Spector, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4171-4173.
- [19] a) M. Osgan, P. Teyssié, *J. Polym. Sci. B* **1967**, *5*, 789-792. b) N. Kohler, M. Osgan, P. Teyssié, *J. Polym. Sci. B* **1968**, *6*, 559-564. c) M. Osgan, P. Teyssié, *J. Polym. Sci. B* **1970**, *8*, 319-321. d) A. Taquet, R. Jérôme, P. Teyssié, J. P. Masy, E. Goethals, *J. Polym. Sci. A* **1996**, *33*, 1169-1176.
- [20] a) M. Ishimori, T. Higawara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1976**, *49*, 1165-1166. b) M. Ishimori, T. Higawara, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 2337-2342. c) T. Higawara, M. Ishimori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 501-511. d) H. Hasegawa, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, M. Ishimori, T. Heki, T. Tsuruta, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 947-951. e) H. Kageyama, Y. Kai, N. Kasai, C. Suzuki, N. Yoshino, T. Tsuruta, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1984**, *5*, 89-93.
- [21] R. J. Herold, U.S. Patent 3278459, 1966.
- [22] J. Sanders, *Neue Entwicklungen bei der PET-Herstellung*, Polyether-Erfahrungsaustausch am 20.09.94 in Große Ledder.
- [23] Die Polymerisation von Alkylenoxiden mittels Doppel- und Multimetallcyanidverbindungen ist umfassend patentiert. Beispiele: a) P. Ooms, J. Hofmann, C. Steinlein, S. Ehlers, *PCT Int. Appl.* WO 0134297, 2001. b) T. Ostrowski, K. Harre, P. Zehner, J. Müller, D. Stützer, G. H. Grosch, J. Winkler, *PCT Int. Appl.* WO 0162826, 2001.
- [24] a) N. Takeda, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1377-1381. b) T. Aida, R. Mizuta, Y. Yoshida, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 1073-1079. c) T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1162-1166. d) T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1166-1169. e) C. L. Jun, A. Leborgne, N. Spassky, *J.*

- Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1986**, *74*, 31-44. f) T. Aida, K. Wada, S. Inoue, *Macromolecules* **1987**, *20*, 237-241.
- [25] a) K. Shimasaki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1987**, *20*, 3076-3080. b) Y. Watanabe, T. Yasuda, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1396-1400.
- [26] a) S. Asano, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1148-1149. b) T. Aida, Y. Maekawa, S. Asano, S. Inoue, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1195-1202. c) M. Endo, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2982-2988.
- [27] a) M. Kuroki, T. Watanabe, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5903-5904. b) H. Sugimoto, M. Kuroki, T. Watanabe, C. Kawamura, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3403-3410.
- [28] H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2013-2018.
- [29] a) M. Akatsuka, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2820-2825. b) T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 39-48.
- [30] H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1239-1246.
- [31] M. R. Mason, A. M. Perkins, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 200-207.
- [32] B. Wu, C. J. Harlan, R. W. Lenz, A. R. Barron, *Macromolecules* **1997**, *30*, 316-318.
- [33] L. S. Baugh, J. A. Sissano, *J. Polym. Sci. A* **2002**, *40*, 1633-1651.
- [34] D. Chakraborty, A. Rodriguez, E. Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5470-5481.
- [35] W. Kuran, T. Listos, M. Abramczyk, A. Dawidek, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1998**, *A35*, 427-437.
- [36] N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Réau, J.-B. Cazaux, G. Bertrand, *Organometallics* **1998**, *17*, 3599-3608.
- [37] a) M.-A. Muñoz-Hernandez, M. L. McKee, T. S. Keizer, B. C. Yearwood, D. A. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 410-414. b) J. A. Jegier, M.-A. Muñoz-Hernandez, D. A. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2583-2587. c) M.-A. Muñoz-Hernandez, B. Sannigrahi, D. A. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1999**, *121*, 6747-6748. d) D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6779-6780. e) M.-A. Muñoz-Hernandez, T. S. Keizer, P. Wie, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6782-6787. f) A. Le Borgne, V. Vincens, M. Jouglard, N. Spassky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *73*, 37-46. g) V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 285-291. h) V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 623-628.
- [38] S. Liu, M.-A. Muñoz-Hernandez, D. A. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 109-114.
- [39] D. J. Darensbourg, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6543-6544.
- [40] R. Guillard, A. Zrineh, A. Tabard, A. Endo, B. C. Han, C. Lecomte, M. Souhassou, A. Habbou, M. Ferhat, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4476-4482.
- [41] a) Y. K. Choi, W. M. Stevels, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra, S. W. Kim, J. Feijen, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3623-3629. b) M. Thiam, N. Spassky, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2107-2110.
- [42] a) Y.-S. Zheng, L.-Q. Ying, Z.-Q. Shen, *Polymer* **2000**, *41*, 1641-1643. b) Z.-Shen, X. Chen, Y. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2003-2011. c) J. Wu, Z. Shen, *Polym. J.* **1990**, *22*, 326-330. d) Z. Shen, J. Wu, G. Wang, *J. Polym. Sci., Polymer Chemistry* **1990**, *28*, 1965-1971. e) Z. Shen, J. Wu, *J. Polym. Sci., Polymer Chemistry* **1990**, *28*, 1995-1997. f) Y. Zhang, X. Chen, Z. Shen, *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *155*, 263-265.
- [43] H. Yasuda, E. Ihara, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 53-101.
- [44] R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478-504.
- [45] D. C. Dermer, W. C. Fernelius, *Z. Anorg. Chem.* **1935**, *221*, 83-96.
- [46] a) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349-350. b) D. C. Bradley, E. C. Alyea, R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1580-1584. c) J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 669-670. d) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.

- [47] R. A. Anderson, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2317-2319.
- [48] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwartz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837-850.
- [49] W. A. Herrmann, R. A. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.* **1994**, *B49*, 1789-1797.
- [50] W. S. Rees, O. Just, D. S. Van Derveer, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 249-252.
- [51] W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803-835.
- [52] a) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847-858. b) G. W. Rabe, G. P. A. Yap, *Z. Kristallogr. - New Crystal Structures* **2000**, *217*, 457.
- [53] H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling, L. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 122-130.
- [54] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273-280.
- [55] G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, H. Schumann, R. Weinmann, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 409.
- [56] W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5435-5444.
- [57] a) D. R. Click, B. L. Scott, J. Watkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 633-634. b) D. R. Click, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 1095-1096.
- [58] I. Nagel, W. Scherer, M. Tafipolsky, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1405-1407.
- [59] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007-1009.
- [60] a) H. C. Aspinall, M. R. Tillotson, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3229-3234. b) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 735-737. c) W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5927-5930.
- [61] R. K. Minhas, Y. Ma, J.-I. Song, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1866-1873.
- [62] W. S. Rees, O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 481-483.

- 
- [63] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1381-1387.
- [64] A. Recknagel, A. Steiner, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 315-326.
- [65] O. Just, W. S. Rees, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1751-1755.
- [66] W.-K. Wong, L. Zhang, F. Xue, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1997**, *16*, 345-347.
- [67] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1897-1900.
- [68] F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. W. Gilje, S. Jagner, M. Håkansson, *Polyhedron* **1994**, *13*, 539-546.
- [69] B. Karimi, B. Golshani, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7228-7230.
- [70] Y.-W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3860-3868.
- [71] H. W. Roesky, K. Ambrosius, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 759-762.
- [72] R. H. Baney, G. G. Haberland, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 320-325.
- [73] A. Herrmann, F. Dyckhoff, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2651-2656.
- [74] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. B. Love, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 25-30.
- [75] D. C. Bradley, D. M. Frigo, I. S. Harding, M. Motevalli, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1993**, *30*, 241-258.
- [76] a) K. Rossmann, C. Auer-Welsbach, *Mh. Chem.* **1965**, *96*, 602-605. b) L.E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135-140.
- [77] P. Sobota, J. Utko, S. Szafert, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5203-5206.
- [78] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851-1896 und darin aufgeführte Literaturstellen.
- [79] V. M. Plets, *Compt. Rend. Acad. Sci. USSR* **1938**, *20*, 27.
- [80] a) F. A. Hart, M. S. Saran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1614. b) F. A. Hart, A. G. Massey, M. S. Saran, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 147-154.
- [81] a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647-2669. b) S. A. Cotton, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 93-127.

- [82] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [83] a) H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169, C1-C4. b) J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 140-142.
- [84] M. Booij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79-86.
- [85] L. Lee, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Organometallics* **1995**, 14, 8-10.
- [86] Y. Mu, W. E. Piers, D. C. MacQuarrie, M. J. Zaworotko, V. G. Young Jr., *Organometallics* **1996**, 15, 2720-2726.
- [87] A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2001**, 20, 4869-4874.
- [88] K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228-243.
- [89] Y. Mu, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 2233-2238.
- [90] W. A. Herrmann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 1813-1815.
- [91] R. Anwander, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 2, 1-61.
- [92] a) H. W. Görlitzer, M. Spiegler, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4287-4288. b) J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3080-3096. c) O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *Chem. Commun.* **1996**, 1385-1386. d) H. W. Görlitzer, M. Spiegler, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1009-1014. e) K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman *J. Polym. Sci., Part A* **2001**, 39, 284-293.
- [93] W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 682-688.
- [94] M. Westerhausen, J. Greul, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1295-1305.
- [95] P. Roussel, N. W. Alcock, P. Scott, *Chem. Commun.* **1998**, 801-802.

- [96] Für das homoleptische Indiumtrisamid siehe beispielsweise: J. Kim, S. G. Bott, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3835-3841.
- [97] Für homoleptische Bisamido-Komplexe des Zink, Cadmiums und Quecksilber siehe beispielsweise: H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Dechert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 747-758.
- [98] a) G. I. Nikonov, P. Mountford, J. C. Green, P. A. Cooke, M. A. Leech, A. J. Blake, J. A. K. Howard, D. A. Lemonovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1917-1921. b) G. I. Nikonov, P. Mountford, S. K. Ignatov, J. C. Green, M. A. Leech, M. A. Kuzmina, A. G. Razuvaev, N. H. Rees, A. J. Blake, J. A. K. Howard, D. A. Lemonovskii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2903-2915.
- [99] N. S. Radu, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8293-8295.
- [100] Hierbei ist aber zu beachten, daß Samarium mit 1.10 Å einen größeren Ionenradius besitzt als Yttrium mit 1.04 Å (Koordinationszahl 6).
- [101] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1990.
- [102] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995.
- [103] a) W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 576-585. b) G. R. Willey, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3385-3393.
- [104] a) S. J. McLain, N. E. Drysdale, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 174-175. b) W. M. Stevels, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Macromol. Chem.* **1995**, *196*, 1153-1161. c) A. Le Borgne, C. Pluta, N. Spassky, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 955-960. d) W. M. Stevels, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3332-3333. e) V. Simic, N. Spassky, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7338-7340. f) W. J. Evans, H. Katsumata, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2330-2332. g) M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1798-1806. h) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4845-4856. i) S. Agarwal, C. Mast, S. Anfang, M. Karl, K. Dehnicke, A. Greiner, *Polym.*

- Prepr.* **1998**, *39*, 414-415. j) S. Agarwal, M. Karl, K. Dehnicke, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 1669-1675. k) E. Martin, P. Dubois, R. Jerome, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1530-1535.
- [105] G. Allen, A. C. Booth, N. N. Jones, *Polymer* **1964**, *5*, 195-199.
- [106] a) H. Sasai, S. Arai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2661-2664. b) Y. K. Kim, T. Livinghouse, J. Bercaw, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 2933-2935. c) Y. K. Kim, T. Livinghouse, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3797-3799. d) H. Berberich, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1618-1620. e) M. R. Bürgstein, H. Berberich, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3078-3085.
- [107] D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 63-70.
- [108] a) R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499. b) E. N. Jacobson, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- [109] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.
- [110] W. Reeve, C. M. Erikson, P. F. Aluotto, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2747-2754.
- [111] E. Tapuhi, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5758-5765.
- [112] **11** beispielsweise wird durch Isopropanol bei Raumtemperatur unmittelbar alkoholisiert.
- [113] a) T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 373-379. b) E. A. Jeffery, T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2683-2686.
- [114] K. Ziegler, in H. Zeiss, Ed., *Organometallic Chemistry*, ACS Monograph Series No. 147, Reinhold, New York, 1960.
- [115] a) Y. Wang, S. Parkin, D. Atwood, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 558-565. b) Y. Wang, S. Parkin, D. Atwood, *Chem. Commun.* **2000**, 1799-1800. c) J. P. Duxbury, J. N. D. Warne, R. Mushtaq, C. Ward, M. Thornton-Pett, M. Jiang, R. Greatrex, T. P. Kee, *Organometallics* **2000**, *19*, 4445-4457. d) M.-A. Muñoz-Hernandez, T. S. Keizer, S. Parkin, Y. Zhang, D. A. Atwood, *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 219-222. e) M. A. Van Aelstyn, T. S. Keizer, D. L. Klopotek, S. Liu, M.-A. Muñoz-Hernandez, P. Wei, D. A. Atwood, *Organometallics* **2000**, *19*, 1796-1801. f) M.-A. Muñoz-Hernandez, S. Parkin, B. Yearwood, P. Wei, D. A. Atwood, *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 215-218. g) J. P. Duxbury, A. Cawley, M. Thornton-Pett, L. Wantz, J. N. D.



- Warne, R. Greatrex, D. Brown, T. P. Kee, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4403-4406.
- h) J. P. Cordon, W. Errington, P. Moore, M. G. H. Wallbridge, *Chem. Commun.* **1999**, 323-324. i) D. A. Atwood, M. S. Hill, J. A. Jegier, D. Rutherford, *Organometallics* **1997**, *16*, 2659-2664. j) D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2093-2100. k) D. Rutherford, D. A. Atwood, *Organometallics* **1996**, *15*, 4417-4422. l) M. G. Davidson, C. Lambert, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, R. Snaith, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3765-3779. m) J. T. Leman, J. Braddock-Wilking, A. J. Coolong, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4324-4336. n) S. J. Dzugan, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2858-2864. o) P. L. Guerian, L. K. Cheatham, J. W. Ziller, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1449-1456. p) R. N. Prasad, J. P. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1473-1477.
- [116] Der Name „Salen“ wird für die gesamte Anzahl solcher Liganden mit verschiedensten Diamino-Brücken verwendet. Er ist aber auch der spezifische Name des Ethyl-Derivates, SalenH<sub>2</sub>.
- [117] R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2315-2322.
- [118] K. Andrä, R. Ginter, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 452-453.
- [119] a) T. Ooi, T. Miura, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10790-10791. b) T. Ooi, H. Ichikawa, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3722-3724.
- [120] a) M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, W. J. Simonsick, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8851-8857. b) B. Antelmann, M. H. Chisholm, S. S. Iyer, J. C. Huffman, D. Navarro-Llobet, M. Pagel, W. J. Simonsick, W. Zhong, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3159-3175.
- [121] I. Simpura, V. Nevalainen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3564-3567.
- [122] a) A. J. R. Son, M. G. Thorn, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **2003**, *22*, 2318-2324. b) H. Nöth, A. Schlegel, M. Suter, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 231-241, c) T. Arai, H. Sasai, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 441-442. d) T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 103-105. e) T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1368-1372.

- [123] Zu durch Aluminiumbinaphtholato-Komplexe katalysierten asymmetrischen Synthesen siehe: a) E. J. Campbell, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1062-1064. b) G. Bringmann, A. Wuzik, J. Kümmel, W. A. Schlenk, *Organometallics* **2001**, *20*, 1692-1694. c) M. Takamura, K. Funabashi, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6801-6808. d) M. Oishi, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1445-1454. e) K. Funabashi, H. Ratni, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10784-10785. f) K. C. Nicolaou, J.-K. Jung, W. H. Yoon, Y. He, Y.-L. Zhong, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1899-1902. g) M. Takamura, Y. Hamashima, H. Usuda, M. Kanai, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1716-1718. h) M. Takamura, K. Funabashi, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6327-6328. i) T. Arai, H. Sasai, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 441-442. j) K. Maruoka, H. Banno, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7791-7793. k) K. Maruoka, T. Itoh, T. Shirasaka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 310-312. l) H. Yamamoto, K. Maruoka, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 21-26.
- [124] H.-L. Chen, B.-T. Ko, B.-H. Huang, C.-C. Lin, *Organometallics* **2001**, *20*, 5076-5083.
- [125] a) Y.-C. Liu, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6196-6201. b) I. Taden, H.-C. Kang, W. Massa, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 441-445.
- [126] a) B.-T. Ko, C.-C. Wu, C.-C. Lin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1864-1869. b) C.-H. Lin, L.-F. Yan, F.-C. Wang, Y.-L. Sun, C.-C. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 151-159. c) B.-T. Ko, C.-C. Lin, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8296-8300.
- [127] a) B.-T. Ko, Y.-C. Chao, C.-C. Lin, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1463-1469. b) B.-T. Ko, Y.-C. Chao, C.-C. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 13-19.
- [128] G. Doledec, D. Commereuc, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *161*, 125-140.
- [129] V. Sharma, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7931-7933.
- [130] T. Ooi, M. Takahashi, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 875-877.
- [131] O. Saied, M. Simard, J. D. Wuest, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2620-2625.
- [132] O. Saied, M. Simard, J. D. Wuest, *Organometallics* **1996**, *15*, 2345-2349.

- [133] M.-A. Muñoz-Hernandez, T. S. Keizer, P. Wie, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6782-6787.
- [134] a) P. A. Cameron, D. Jhurry, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, S. Williams, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 616-618. b) I. Taden, H.-C. Kang, W. Massa, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 189-192.
- [135] a) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316-1326. b) D. A. Evans, J. M. Janey, N. Magomedov, J. S. Tedrow, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1936-1940.
- [136] a) M. J. Harvey, M. Profitt, P. Wei, D. A. Atwood, *Chem. Commun.* **2001**, 2094-2095. b) P. Wei, D. A. Atwood, *Polyhedron* **1999**, *18*, 641-646. c) D. A. Atwood, M. P. Remington, D. Rutherford, *Organometallics* **1996**, *15*, 4763-4769. d) D. A. Atwood, J. A. Jegier, K. J. Martin, D. Rutherford, *Organometallics* **1995**, *14*, 1453-1460. e) D. A. Atwood, D. Rutherford, *Organometallics* **1995**, *14*, 3988-3995. f) D. A. Atwood, D. Rutherford, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4008-4010.
- [137] a) M. Skowronska-Ptasinska, K. B. Starowieyski, S. Pasynekiewicz, M. Carewska, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 403-409. b) K. B. Starowieyski, S. Pasynekiewicz, M. Skowronska-Ptasinska, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, C43-C44.
- [138] A. P. Shreve, R. Mülhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S. D. Ittel, *Organometallics* **1988**, *7*, 409-416.
- [139] C. Rennekamp, H. Wessel, H. W. Roesky, P. Müller, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, I. Usón, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5235-5240.
- [140] Der *tert*-Butyl-Substitution in *ortho*-Position am Phenylring kommt sicherlich eine größere Bedeutung zu, als dem gegenüber der Methoxygruppe erhöhten Raumbedarf der Ethoxygruppe. Die entsprechende Methoxyverbindung wurde bislang nicht beschrieben.
- [141] J. Vaugeois, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13016-13022.
- [142] H. Schnell, H. Krimm, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 662-668.
- [143] G. Casiraghi, G. Casnati, A. Pochini, G. Puglia, R. Ungaro, G. Sartori, *Synthesis* **1981**, 143-146.

- 
- [144] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, 1978, S. 128-148.
- [145] SCl<sub>2</sub> enthält größere Anteile an Schwefelmonochlorid (S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).
- [146] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 37-55.
- [147] A. V. Firth, J. C. Steward, A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 185-193.
- [148] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, J. T. Brady, D. L. Clark, D. W. Keogh, R. Michalczyk, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 723-731.
- [149] H. Schumann, M. Frick, B. Heymer, F. Girgsdies, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 117-126.
- [150] a) D. G. Hendershot, M. Barber, R. Kumar, J. P. Oliver, *Organometallics* **1991**, *10*, 3302-3309. b) J. A. Francis, S. G. Bott, A. R. Barron, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2211-2218.
- [151] R. Kumar, M. L. Sierra, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, *Organometallics* **1990**, *9*, 484-489.
- [152] J. Lewinski, J. Zachara, I. Justyniak, *Organometallics* **1997**, *16*, 4597-4605.
- [153] J. Lewinski, J. Zachara, K. B. Starowieyski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4217-4222.
- [154] S. T. Dzugan, V. L. Goedken, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 169-175.
- [155] J. A. Francis, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3305-3310.
- [156] M. D. Healy, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1992**, *11*, 3041-3049.
- [157] [(mbmp)Al(μ-OiPr)]<sub>2</sub> in Isopropanol aufgelöst und kurz erwärmt lieferte quantitativ das freigesetzte Bisphenol mbmpH<sub>2</sub>.
- [158] J. F. Hinton, R. W. Briggs, *NMR and the Periodic Table*, S. 279-308, Academic Press, London 1978.
- [159] J. A. Meese-Marktscheffel, R. Weinmann, H. Schumann, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5894-5896 und darin angegebene Literatur.

- 
- [160] J. March, *Advanced Organic Chemistry, 3rd Edition*, John Wiley & Sons, New York 1985.
- [161] a) M. Wijk, R. Norrestam, M. Nygren, G. Westin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1077-1079. b) G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, B. L. Scott, J. G. Watkin, K. J. Young, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6372-6379 und darin aufgeführte Literatur.
- [162] J. A. Francis, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 29-37.
- [163] G. Illuminati, L. Mandolini, B. Masci, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 555-563.
- [164] J. A. Francis, C. N. McMahon, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1999**, *18*, 4399-4416, und darin aufgeführte Literatur.
- [165] a) D. A. Atwood, J. A. Jegier, S. Liu, D. Rutherford, P. Wie, R. C. Tucker, *Organometallics* **1999**, *18*, 976-981. b) R. Kumar, V. S. J. de Mel, M. L. Sierra, D. G. Hendershot, J. P. Oliver, *Organometallics* **1994**, *13*, 2079-2083.
- [166] H. Schumann, F. Girgsdies, S. Dechert, J. Gottfriedsen, M. Hummert, S. Schutte, J. Pickardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2625-2630.
- [167] Z. Janas, L. B. Jerzykiewicz, S. Przybylak, R. L. Richards, P. Sobota, *Organometallics* **2000**, *19*, 4252-5257.
- [168] S. Fokken, *Dissertation*, Marburg/Lahn 1997.
- [169] S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 177-180.
- [170] a) W. A. Thomas, *Annu. Rev. NMR Spectrosc.* **1968**, *1*, 43-89. b) H. R. Hoveyda, V. Karunaratne, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5408-5416.
- [171] W. A. Thomas, *Annu. Rev. NMR Spectrosc.* **1971**, *4*, 71-235.
- [172] H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2754-2758.
- [173] a) U. Dümichen, T. Gelbrich, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1915-1920. b) J. F. Janik, R. L. Wells, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4101-4108. c) M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 381-384. d) M. D. Healy, M. R. Mason, P. W. Gravelle, S. G. Bott, A. R.

- Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 441-454. e) C. Klein, H. Nöth, M. Tacke, M. Thomann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 923-926.
- [174] 2.04 g (6 mmol) mbmpH<sub>2</sub> und 216 mg (3 mmol) AlMe<sub>3</sub> in 20 ml *n*-Pentan, 24 h bei Raumtemperatur.
- [175] E. M. Arnett, C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4999-5000.
- [176] Abbildung 38 zeigt dies als „Schulter“, im Experiment bei Raumtemperatur ohne vorausgehender Tieftemperaturmessung ließ sich eine deutliche Trennung beobachten.
- [177] J. T. Groves, Y. Han, D. Van Engen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 436-437.
- [178] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, *Organometallics* **1990**, *9*, 511-516.
- [179] J. Lewinski, J. Zachara, P. Horeglad, D. Glinka, J. Lipkowski, I. Justyniak, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6086-6087.
- [180] J. D. Beckwith, M. Tschinkl, A. Picot, M. Tsunoda, R. Bachman, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2001**, *20*, 3169-3174.
- [181] a) H. V. R. Dias, Z. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3724-3727. b) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 538-539.
- [182] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223-1252.
- [183] a) P. A. Cameron, V. C. Gibson, C. Redshaw, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 415-422. b) M. Bruce, V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2523-2524.
- [184] a) C. N. McMahon, S. J. Obrey, A. Keys, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2151-2161. b) W. Ziemkowska, S. Pasynkiewicz, T. Glowiak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 3-10. c) G. J. Gainsford, T. Kemmitt, N. B. Milestone, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5224-5251.
- [185] T. Sarbu, T. J. Styranec, E. J. Beckmann, *Polymer Preprints* **2000**, *41(1)*, 137-138.

- [186]  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  1.34 (d, 3H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.39 (s, 18 H, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.19 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$ ), 3.88 (dd, 1H,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.07 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 4.84 (d br, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.07 (s br, 2 H, 5- $\text{H}$ ), 7.20 (d, 2 H, 3- $\text{H}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  20.3 (4- $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CHCH}_3$ ), 29.1, 29.2 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.5, 35.6 (6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 47.0 ( $\text{CH}$ ), 64.1 ( $\text{CH}_2$ ), 110.1, 111.1, 124.1, 124.2, 130.5, 130.7, 134.1, 134.1, 142.4, 142.5 (Phenyl C-2 bis C-6), 162.5, 162.8 (Phenyl *ipso*-C).
- [187] Polymerisationsbeispiel mit  $[\text{NEt}_4][(\text{mbmp})\text{Al}(\text{OiPr})_2]$  (**36**): Eine Lösung von 2 ml PO in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $[\text{PO}]_0/[\text{Al}]_0 = 200$  führte nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur zu keinem bestimmbareren Umsatz.
- [188] a) J. Ding, C. Price, C. Booth, *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 891-894. b) J. Ding, F. Heatley, C. Price, C. Booth, *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 895-899.
- [189] Die Zuordnung der Signale anhand der Literatur wurde durch Vergleich der beiden Polymerspektren und mittels DEPT-135 Experimenten überprüft.
- [190] Die Zuordnung erfolgte anhand des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von  $\text{mbmpH}_2$ :  $\delta$  29.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).
- [191] D. Takeuchi, T. Aida, *Macromolecules* **1996**, 29, 8096-8100.
- [192] a) D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, J. Wiley & Sons, New York, 1986. b) A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg, *Experimental Organometallic Chemistry*, ACS Symposium Series 357, Washington, D. C., 1987.
- [193] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 509-510.
- [194] a) C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley Jr., *Inorg. Synth.* **1986**, 24, 95-97. b) N. Auner, U. Klingebiel, In *Synthetic Methods of Organometallic and Organic Chemistry*, W. A. Herrmann, G. Brauer, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, Vol 2.
- [195] T. K. Prakasha, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2690-2695.
- [196] M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, *Macromolecules* **2002**, 35, 2389-2392.

## F. Anhang

**Tabelle A1.** Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung von  $Y\{N(Ph)SiHMe_2\}_3(THF)_2$  (**14**).

Summenformel	$C_{32}H_{52}N_3O_2Si_3Y$	
Molmasse	683.95	
Temperatur	296(2) K	
Wellenlänge	0.71070 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
Zellkonstanten	$a = 17.310(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.517(5)$ Å	$\beta = 92.05(3)^\circ$
	$c = 20.310(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$3695(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Röntgendichte	1.224 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.705 mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	1436	
Kristallgröße	0.51 × 0.19 × 0.17 mm	
Scanbereich	$3.00 \leq \theta \leq 26.02^\circ$	
Indexbereich	$0 \leq h \leq 21, -10 \leq k \leq 12, -25 \leq l \leq 25$	
Anzahl gemessener Reflexe	10809	
Unabhängige Reflexe	7249 ( $R_{int} = 0.0283$ )	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Parameter	7247 / 377	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.095	
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1230	
R (alle Daten)	R1 = 0.1204, wR2 = 0.1634	
Extinktionskoeffizient	0.0032(5)	
Max. Restelektronendichte	0.989 und -0.606 e·Å <sup>3</sup>	



**Tabelle A2.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) von  $\text{Y}\{\text{N}(\text{Ph})\text{SiHMe}_2\}_3(\text{THF})_2$  (**14**).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Y	2407(1)	255(1)	3568(1)	41(1)
Si(1)	843(1)	374(2)	2490(1)	56(1)
Si(2)	4427(1)	446(2)	3379(1)	96(1)
Si(3)	1078(1)	1466(1)	4530(1)	49(1)
O(1)	1944(2)	-1642(3)	4046(2)	53(1)
O(2)	2634(2)	2146(3)	2978(2)	56(1)
N(1)	1709(2)	-371(4)	2643(2)	50(1)
N(2)	3640(3)	-376(4)	3623(2)	56(1)
N(3)	2053(2)	1499(4)	4431(2)	45(1)
C(1)	1798(5)	-1892(6)	4725(3)	79(2)
C(2)	1575(7)	-3217(7)	4766(4)	145(5)
C(3)	1679(6)	-3797(7)	4153(4)	111(3)
C(4)	1808(5)	-2798(6)	3674(3)	83(2)
C(5)	2779(4)	2201(6)	2277(3)	73(2)
C(6)	2562(6)	3484(7)	2067(4)	118(3)
C(7)	2563(6)	4266(7)	2663(4)	107(3)
C(8)	2594(5)	3427(6)	3223(3)	95(3)
C(9)	-49(4)	-455(7)	2737(4)	87(2)
C(10)	697(4)	873(7)	1607(3)	83(2)
C(11)	1962(3)	-1318(5)	2216(2)	50(1)
C(12)	2746(4)	-1424(6)	2085(3)	68(2)
C(13)	3034(4)	-2364(7)	1683(3)	79(2)
C(14)	2544(5)	-3231(7)	1397(3)	85(2)
C(15)	1767(5)	-3154(6)	1504(3)	83(2)
C(16)	1475(4)	-2220(6)	1917(3)	69(2)
C(17)	5175(7)	511(14)	3998(8)	231(8)
C(18)	4916(10)	-237(18)	2716(9)	326(13)
C(19)	3799(3)	-1614(6)	3885(3)	59(1)
C(20)	3798(4)	-1858(7)	4553(3)	81(2)
C(21)	3948(5)	-3059(9)	4802(4)	104(3)
C(22)	4096(5)	-4042(9)	4399(6)	107(3)
C(23)	4105(5)	-3834(8)	3745(5)	109(3)
C(24)	3961(5)	-2638(7)	3487(4)	95(2)
C(25)	492(4)	2877(6)	4248(3)	70(2)
C(26)	809(4)	1101(6)	5393(3)	71(2)
C(27)	2538(3)	2229(5)	4853(2)	47(1)
C(28)	2284(3)	3305(5)	5189(3)	57(1)
C(29)	2777(4)	4002(6)	5608(3)	67(2)
C(30)	3527(4)	3661(6)	5704(3)	75(2)
C(31)	3793(4)	2618(7)	5371(4)	83(2)
C(32)	3311(3)	1930(6)	4959(3)	71(2)

**Tabelle A3.** Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung von [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub> (23).

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	761.02	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71070 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Zellkonstanten	$a = 16.609(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.601(1) \text{ \AA}$	$\beta = 92.342(8)^\circ$
	$c = 27.793(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5350.7(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4/2	
Röntgendichte	0.568 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.146 mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	984	
Scanbereich	$3.04 \leq \theta \leq 29.96^\circ$	
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 1, -16 \leq k \leq 0, -39 \leq l \leq 39$	
Anzahl gemessener Reflexe	8030	
Unabhängige Reflexe	7737 ( $R_{\text{int}} = 0.0283$ )	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Parameter	7737 / 311	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.045	
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0860, wR2 = 0.2488	
R (alle Daten)	R1 = 0.1630, wR2 = 0.2971	
Extinktionskoeffizient	0.0000(6)	
Max. Restelektronendichte	0.829 und -0.503 e·Å <sup>3</sup>	

**Tabelle A4.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) von [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub> (**23**). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Al	8023(1)	2150(1)	5393(1)	39(1)
O(1)	7579(1)	1571(2)	4822(1)	39(1)
O(2)	7724(1)	1361(2)	5864(1)	49(1)
C(1)	7353(2)	404(2)	4740(1)	40(1)
C(2)	6717(2)	-33(3)	5002(1)	43(1)
C(3)	6466(2)	-1161(3)	4907(1)	55(1)
C(4)	6836(3)	-1852(3)	4575(1)	62(1)
C(5)	7471(3)	-1394(3)	4338(1)	57(1)
C(6)	7754(2)	-263(3)	4403(1)	47(1)
C(7)	6548(4)	-3074(4)	4479(2)	84(2)
C(8)	8487(2)	150(3)	4125(1)	57(1)
C(9)	8244(4)	1147(6)	3792(2)	110(2)
C(10)	8801(4)	-793(5)	3794(2)	101(2)
C(11)	9175(3)	499(6)	4467(2)	108(2)
C(12)	6295(2)	614(3)	5388(1)	45(1)
C(13)	6541(2)	225(3)	5890(1)	46(1)
C(14)	7254(2)	633(3)	6113(1)	44(1)
C(15)	7487(2)	291(3)	6586(1)	49(1)
C(16)	6977(2)	-468(3)	6813(1)	56(1)
C(17)	6266(2)	-899(3)	6599(1)	56(1)
C(18)	6055(2)	-534(3)	6139(1)	56(1)
C(19)	5732(3)	-1700(4)	6870(2)	76(1)
C(20)	8268(3)	730(4)	6843(1)	61(1)
C(21)	8998(3)	311(5)	6576(2)	75(1)
C(22)	8357(3)	285(5)	7365(2)	83(1)
C(23)	8252(4)	2054(4)	6875(2)	79(1)
C(24)	9155(2)	2518(4)	5501(1)	61(1)

**Tabelle A5.** Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung von [(tbmp)Al( $\mu$ -O*i*Pr)]<sub>2</sub> (47).

Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>70</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse	885.20	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71070 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	
Zellkonstanten	<i>a</i> = 10.6666(9) Å	$\alpha$ = 82.473(7) °
	<i>b</i> = 13.628(1) Å	$\beta$ = 78.028(7) °
	<i>c</i> = 20.989(3) Å	$\gamma$ = 78.106(6) °
Zellvolumen	2908.2(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Röntgendichte	1.107 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.166 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	1048	
Scanbereich	3.06 ≤ $\theta$ ≤ 19.98 °	
Indexbereich	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20	
Anzahl gemessener Reflexe	5777	
Unabhängige Reflexe	5390 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0898)	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Parameter	5390 / 621	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.943	
R ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	R1 = 0.0800, wR2 = 0.1417	
R (alle Daten)	R1 = 0.3031, wR2 = 0.1993	
Extinktionskoeffizient	0.0024(9)	
Max. Restelektronendichte	0.216 und -0.226 e·Å <sup>3</sup>	

**Tabelle A6.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) von  $[(\text{tbmp})\text{Al}(\mu\text{-O}i\text{Pr})_2]$  (**47**).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	-242(4)	5745(3)	442(2)	54(1)
S(1)	676(4)	7289(2)	555(2)	62(1)
O(1)	802(8)	5404(5)	-308(4)	53(3)
O(2)	286(8)	5303(6)	1177(4)	64(3)
O(3)	-1693(8)	6598(7)	457(4)	56(3)
C(1)	1831(16)	5786(11)	-772(7)	76(5)
C(2)	3012(14)	5738(10)	-475(7)	103(6)
C(3)	1309(14)	6833(10)	-1080(6)	105(6)
C(4)	704(12)	5817(12)	1555(7)	49(4)
C(5)	896(13)	6816(12)	1365(6)	55(4)
C(6)	1291(13)	7404(11)	1743(8)	66(4)
C(7)	1539(14)	7002(13)	2347(8)	71(5)
C(8)	1363(13)	6010(12)	2538(6)	62(4)
C(9)	971(13)	5398(12)	2171(8)	62(4)
C(10)	2007(13)	7625(9)	2783(6)	89(5)
C(11)	817(17)	4336(13)	2432(7)	78(5)
C(12)	-585(16)	4233(10)	2519(6)	97(6)
C(13)	1266(15)	3986(10)	3103(7)	127(7)
C(14)	1674(14)	3603(9)	1956(7)	103(6)
C(15)	-995(14)	8066(12)	637(5)	49(4)
C(16)	-1982(18)	7568(12)	579(6)	51(4)
C(17)	-3219(16)	8156(12)	623(6)	54(4)
C(18)	-3358(13)	9170(11)	741(5)	43(4)
C(19)	-2376(17)	9638(11)	785(6)	54(4)
C(20)	-1119(15)	9080(11)	745(5)	51(4)
C(21)	-2575(14)	10740(9)	897(6)	97(5)
C(22)	-4401(13)	7709(9)	582(6)	51(4)
C(23)	-5668(11)	8483(9)	675(6)	85(5)
C(24)	-4170(12)	7300(10)	-86(5)	86(5)
C(25)	-4567(11)	6877(8)	1125(5)	71(4)
Al(2)	-6(4)	10276(3)	5624(2)	56(1)
S(2)	1172(4)	9690(3)	6621(2)	65(1)
O(4)	822(8)	9311(6)	5092(3)	54(2)
O(5)	697(8)	11328(6)	5607(4)	66(3)
O(6)	-1367(8)	10065(6)	6215(4)	60(3)
C(26)	1849(15)	8426(11)	5129(7)	81(5)
C(27)	3112(14)	8726(11)	5177(6)	113(6)
C(28)	1367(16)	7671(10)	5686(6)	114(6)
C(29)	1256(13)	11581(13)	6084(7)	59(4)
C(30)	1432(12)	10932(9)	6639(7)	52(4)
C(31)	1828(12)	11246(12)	7148(6)	56(4)
C(32)	2132(14)	12176(12)	7116(8)	65(5)
C(33)	2021(12)	12792(11)	6545(8)	69(4)
C(34)	1604(14)	12534(12)	6008(7)	61(4)

## Fortsetzung von Tabelle A6

---

C(35)	2576(13)	12520(10)	7669(6)	92(5)
C(36)	1522(16)	13242(11)	5402(8)	72(5)
C(37)	91(15)	13636(10)	5322(6)	96(5)
C(38)	2261(15)	12763(10)	4806(6)	108(6)
C(39)	2003(15)	14208(10)	5433(6)	105(6)
C(40)	-305(14)	9595(9)	7151(8)	54(4)
C(41)	-1410(20)	9799(10)	6854(7)	64(5)
C(42)	-2638(19)	9688(10)	7250(9)	67(5)
C(43)	-2687(14)	9457(9)	7912(8)	63(4)
C(44)	-1624(19)	9327(10)	8209(7)	67(5)
C(45)	-431(15)	9397(9)	7822(7)	60(4)
C(46)	-1661(14)	9087(10)	8945(6)	114(6)
C(47)	-3898(16)	9840(11)	6986(7)	63(4)
C(48)	-4240(13)	10907(10)	6682(6)	98(6)
C(49)	-3713(12)	9097(10)	6473(6)	94(5)
C(50)	-5033(13)	9574(11)	7502(6)	104(6)

---

**Tabelle A7.** Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung von (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**).

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>62</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse	797.10	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71070 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	
Zellkonstanten	$a = 13.2800(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.6420(10)$ Å	$\beta = 105.115(4)^\circ$
	$c = 21.1360(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5322.5(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Röntgendichte	1.028 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.153 mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	1780	
Scanbereich	$3.03 \leq \theta \leq 23.97^\circ$	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 22, -24 \leq l \leq 23$	
Anzahl gemessener Reflexe	23708	
Unabhängige Reflexe	8298 ( $R_{\text{int}} = 0.2001$ )	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Parameter	8298 / 541	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.019	
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.0700, wR2 = 0.1643	
R (alle Daten)	R1 = 0.2613, wR2 = 0.2502	
Max. Restelektronendichte	0.374 und -0.271 e·Å <sup>3</sup>	

**Tabelle A8.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) von (tbmp)( $\mu$ -tbmp)Al<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (**42**). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub> Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Al(1)	8159(2)	1655(1)	1630(1)	46(1)
Al(2)	10217(2)	1472(1)	2453(1)	57(1)
S(1)	7385(2)	1759(1)	448(1)	56(1)
S(2)	8484(2)	2919(1)	1661(1)	53(1)
O(1)	8083(4)	762(2)	1518(2)	48(1)
O(2)	6900(3)	1870(2)	1712(2)	52(1)
O(3)	8882(3)	1706(2)	2529(2)	49(1)
O(4)	9625(3)	1681(2)	1567(2)	49(1)
C(1)	7463(5)	488(4)	979(4)	46(2)
C(2)	7071(6)	875(4)	404(4)	50(2)
C(3)	6475(5)	597(4)	-170(3)	55(2)
C(4)	6209(6)	-75(4)	-206(4)	58(2)
C(5)	6539(6)	-460(4)	358(4)	53(2)
C(6)	7149(5)	-207(4)	953(4)	52(2)
C(7)	5560(6)	-405(5)	-828(4)	79(3)
C(8)	7492(6)	-669(4)	1555(4)	62(2)
C(9)	8662(7)	-814(4)	1699(5)	90(3)
C(10)	6935(7)	-1377(4)	1433(5)	97(3)
C(11)	7244(8)	-346(5)	2155(4)	95(3)
C(12)	6235(6)	2142(4)	581(4)	55(2)
C(13)	6141(6)	2152(4)	1234(4)	57(2)
C(14)	5240(6)	2442(4)	1362(5)	69(2)
C(15)	4530(7)	2714(4)	821(6)	84(3)
C(16)	4615(7)	2706(5)	182(5)	80(3)
C(17)	5508(7)	2423(4)	61(4)	69(2)
C(18)	3796(8)	3041(5)	-368(5)	120(4)
C(19)	5072(6)	2446(5)	2044(4)	72(3)
C(20)	4038(7)	2801(6)	2063(6)	115(4)
C(21)	5961(7)	2841(5)	2525(5)	91(3)
C(22)	5042(7)	1712(5)	2293(4)	91(3)
C(23)	8762(6)	2302(4)	2868(4)	54(2)
C(24)	8709(5)	2921(4)	2529(3)	50(2)
C(25)	8623(5)	3539(4)	2833(4)	56(2)
C(26)	8585(6)	3545(4)	3480(4)	58(2)
C(27)	8621(6)	2935(4)	3801(4)	62(2)
C(28)	8714(6)	2304(4)	3517(3)	54(2)
C(29)	8486(8)	4215(4)	3799(4)	87(3)
C(30)	8703(8)	1635(4)	3905(4)	74(3)
C(31)	9785(9)	1292(5)	4041(5)	117(4)
C(32)	7863(8)	1160(4)	3533(4)	94(3)
C(33)	8526(8)	1785(5)	4585(4)	100(3)
C(34)	9675(5)	2881(4)	1446(3)	47(2)
C(35)	10045(5)	2246(4)	1327(3)	47(2)
C(36)	10821(6)	2182(4)	994(4)	54(2)



## Fortsetzung von Tabelle A8

---

C(37)	11265(6)	2792(4)	865(4)	64(2)
C(38)	10983(7)	3430(4)	1023(4)	64(2)
C(39)	10141(6)	3475(4)	1295(4)	61(2)
C(40)	11523(7)	4060(5)	872(5)	97(3)
C(41)	11187(6)	1496(4)	779(4)	68(2)
C(42)	11789(9)	1595(5)	258(6)	131(5)
C(43)	11923(7)	1140(5)	1367(5)	93(3)
C(44)	10250(7)	1032(5)	490(5)	99(3)
C(45)	11266(7)	2126(4)	2885(4)	87(3)
C(46)	10481(7)	507(4)	2608(4)	79(3)

---

**Tabelle A9.** Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung von [NEt<sub>4</sub>][(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (**36**).

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>64</sub> AlNO <sub>4</sub>	
Molmasse	613.91	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	
Zellkonstanten	$a = 19.621(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.056(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 22.062(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	8249(4) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Röntgendichte	1.125 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.215 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	3040	
Scanbereich	$2.33 \leq \theta \leq 18.16^\circ$	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$	
Anzahl gemessener Reflexe	26437	
Unabhängige Reflexe	2910 ( $R_{\text{int}} = 0.3176$ )	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Parameter	2910 / 427	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.033	
R ( $I > 2\sigma(I)$ )	R1 = 0.1061, wR2 = 0.2418	
R (alle Daten)	R1 = 0.2124, wR2 = 0.3394	
Extinktionskoeffizient	0.042(4)	
Max. Restelektronendichte	0.454 und -0.516 e·Å <sup>3</sup>	

**Tabelle A10.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) von  $[\text{NEt}_4][(\text{mbmp})\text{Al}(\text{OiPr})_2]$  (**36**).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al	4859(2)	1965(2)	3577(2)	69(2)
N	1739(6)	2835(7)	4781(6)	60(4)
O(1)	4045(5)	1615(5)	3675(5)	66(3)
O(2)	4938(5)	2724(5)	4032(5)	66(3)
O(3)	5508(5)	1399(6)	3791(5)	72(3)
O(4)	4900(6)	2199(5)	2829(5)	86(4)
C(1)	3649(9)	1293(8)	4087(10)	57(4)
C(2)	3804(8)	1350(8)	4707(11)	59(5)
C(3)	3384(11)	1028(9)	5139(8)	62(5)
C(4)	2810(9)	647(8)	4954(11)	64(5)
C(5)	2685(9)	591(8)	4346(13)	74(5)
C(6)	3092(11)	896(9)	3890(9)	61(5)
C(7)	2340(8)	311(8)	5429(7)	74(5)
C(8)	2949(9)	760(9)	3215(9)	80(5)
C(9)	2778(8)	1468(9)	2900(8)	95(6)
C(10)	2340(9)	273(9)	3115(8)	98(6)
C(11)	3566(9)	395(9)	2900(7)	96(6)
C(12)	4429(7)	1731(8)	4945(7)	59(4)
C(13)	4347(8)	2531(10)	4964(10)	63(5)
C(14)	4034(8)	2822(10)	5464(9)	59(5)
C(15)	3929(8)	3547(11)	5518(9)	63(5)
C(16)	4141(8)	3955(9)	5050(10)	59(5)
C(17)	4463(8)	3710(10)	4517(9)	60(5)
C(18)	4581(8)	2962(11)	4504(9)	60(5)
C(19)	3632(8)	3848(8)	6092(8)	83(5)
C(20)	4664(8)	4220(9)	4009(8)	67(5)
C(21)	4456(8)	4966(8)	4135(7)	76(5)
C(22)	4322(8)	3994(8)	3419(7)	77(5)
C(23)	5449(8)	4207(8)	3919(7)	80(5)
C(24)	5582(9)	711(10)	3563(9)	87(5)
C(25)	5268(9)	174(9)	3996(9)	107(6)
C(26)	6314(11)	532(9)	3430(10)	134(8)
C(27)	5519(14)	2281(14)	2484(9)	135(9)
C(28)	5434(12)	1843(11)	1929(11)	148(9)
C(29)	5786(18)	2984(14)	2368(14)	270(20)
C(30)	1632(8)	3581(9)	4920(8)	75(5)
C(31)	1258(8)	3995(9)	4420(8)	95(6)
C(32)	2104(8)	2741(8)	4193(8)	77(5)
C(33)	2767(8)	3129(8)	4117(7)	83(5)
C(34)	1058(7)	2457(8)	4738(7)	67(5)
C(35)	1083(8)	1656(8)	4659(8)	80(5)
C(36)	2192(8)	2515(9)	5271(8)	75(5)
C(37)	1873(8)	2469(9)	5896(8)	88(6)

**Tabelle A11.** Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung von [NEt<sub>4</sub>][(mmcp)Al(OiPr)<sub>2</sub>] (37).

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>72</sub> AlNO <sub>4</sub>	
Molmasse	694.04	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	
Zellkonstanten	$a = 19.466(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.181(1)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 22.539(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	8854.3(13) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Röntgendichte	1.169 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.207 mm <sup>-1</sup>	
<i>F</i> (000)	3392	
Kristallgröße	1.28 × 0.47 × 0.25 mm	
Scanbereich	2.02 ≤ $\theta$ ≤ 23.40 °	
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 25	
Anzahl gemessener Reflexe	32347	
Unabhängige Reflexe	6400 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1843)	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
Daten / Parameter	6400 / 482	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.981	
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> 1 = 0.0666, w <i>R</i> 2 = 0.1529	
<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1267, w <i>R</i> 2 = 0.1939	
Extinktionskoeffizient	0.0069(5)	
Max. Restelektronendichte	0.578 und -0.540 e·Å <sup>3</sup>	

**Tabelle A12.** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) von  $[\text{NEt}_4][(\text{mmcp})\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_2]$  (**37**).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al	16(1)	1909(1)	3722(1)	26(1)
N	8320(2)	2208(2)	5365(1)	29(1)
O(1)	847(1)	1597(1)	3724(1)	30(1)
O(2)	1(1)	2611(1)	4182(1)	25(1)
O(3)	-156(2)	2150(1)	3001(1)	32(1)
O(4)	-598(2)	1354(1)	3981(1)	31(1)
C(1)	1305(2)	1291(2)	4073(2)	26(1)
C(2)	1228(2)	1307(2)	4698(2)	23(1)
C(3)	1713(2)	1002(2)	5048(2)	25(1)
C(4)	2290(2)	703(2)	4817(2)	28(1)
C(5)	2354(2)	695(2)	4196(2)	28(1)
C(6)	1872(2)	965(2)	3819(2)	25(1)
C(7)	2818(2)	389(2)	5215(2)	43(1)
C(8)	1954(2)	922(2)	3131(2)	29(1)
C(9)	2572(2)	493(2)	2943(2)	40(1)
C(10)	2485(3)	-251(2)	3043(2)	49(1)
C(11)	1826(3)	-507(2)	2769(2)	54(2)
C(12)	1215(3)	-105(2)	2971(2)	47(1)
C(13)	1320(2)	627(2)	2833(2)	38(1)
C(14)	2076(2)	1623(2)	2891(2)	41(1)
C(15)	630(2)	1667(2)	4983(2)	26(1)
C(16)	738(2)	2411(2)	5005(2)	23(1)
C(17)	463(2)	2838(2)	4578(2)	25(1)
C(18)	653(2)	3517(2)	4576(2)	24(1)
C(19)	1059(2)	3741(2)	5043(2)	27(1)
C(20)	1297(2)	3334(2)	5501(2)	28(1)
C(21)	1144(2)	2667(2)	5461(2)	28(1)
C(22)	1712(2)	3609(2)	6010(2)	37(1)
C(23)	434(2)	3990(2)	4070(2)	24(1)
C(24)	792(2)	4664(2)	4123(2)	32(1)
C(25)	554(2)	5155(2)	3650(2)	38(1)
C(26)	-209(3)	5260(2)	3685(2)	43(1)
C(27)	-601(2)	4608(2)	3647(2)	41(1)
C(28)	-344(2)	4112(2)	4109(2)	33(1)
C(29)	631(2)	3677(2)	3474(2)	35(1)
C(30)	-811(2)	2114(2)	2739(2)	39(1)
C(31)	-745(3)	1802(3)	2132(2)	64(2)
C(32)	-1140(3)	2784(3)	2707(2)	60(2)
C(33)	-651(2)	696(2)	3747(2)	37(1)
C(34)	-269(3)	213(2)	4146(3)	55(2)
C(35)	-1395(3)	509(2)	3693(2)	58(2)
C(36)	9045(2)	2470(2)	5379(2)	30(1)
C(37)	9115(2)	3200(2)	5514(2)	40(1)
C(38)	8333(2)	1495(2)	5141(2)	35(1)

## Fortsetzung von Tabelle A12

C(39)	8689(3)	1014(2)	5544(2)	50(1)
C(40)	8019(2)	2256(2)	5984(2)	38(1)
C(41)	7317(3)	1956(2)	6062(2)	50(1)
C(42)	7875(2)	2612(2)	4958(2)	43(1)
C(43)	8133(3)	2672(3)	4326(2)	50(1)

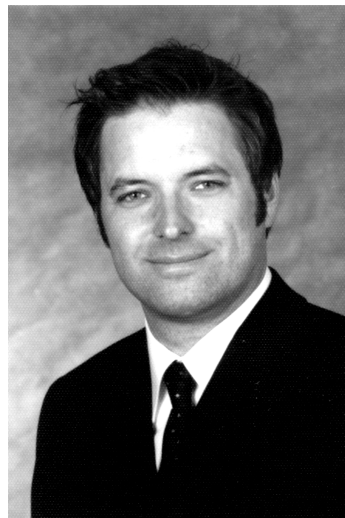
---

**Lebenslauf**

Wigand Braune

\* 05.11.1970 in Lampertheim

Familienstand: ledig



**Hochschulausbildung**

10/1990 – 04/1998

Studium der Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Thema der Diplomarbeit:

„Synthese von Bisphenolato-Komplexen des Yttriums zur ringöffnenden Polymerisation von Lactonen“

Abschluß: Diplom-Chemiker

seit 06/1998

Promotion an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz bei Prof. Dr. J. Okuda

Thema der Dissertation:

„Aluminium- und Yttrium-Initiatoren für die koordinative Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid“

**Auslandserfahrung**

08/1993 – 10/1993

IAESTE Praktikum bei Nagase Chemicals, Japan

10/1993 – 03/1994

Studiensemester an der University of Toronto, Kanada

**Berufliche Praxis**

07/1990 – 08/1990	Werksstudent bei BASF AG Ludwigshafen
07/1991 – 08/1991	Werksstudent bei Boehringer Mannheim
03/1993 – 08/1993	Wissenschaftliche Hilfskraft am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz
07/1994 – 12/1994	
03/1995 – 05/1995	
07/1997 – 04/1998	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Johannes Gutenberg- Universität Mainz
seit 05/1998	Wissenschaftlicher Angestellter an der Johannes Gutenberg- Universität Mainz

**Projekte**

seit 1998	Kooperation mit der Bayer AG: „Neue Metall-Katalysatoren für die ringöffnende Polymerisation von Propylenoxid“
-----------	---

**Schulbildung**

1977 – 1981	Grundschule in Worms
1981 – 1990	Gymnasium in Worms Abschluß: Abitur

Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation:

„Eine effiziente Methode zur kontrollierten Propylenoxid-Polymerisation: die Bedeutung der Aktivierung durch zwei Metallzentren bei Lewis-Säuren“

W. Braune, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 67-71.



**Liste der numerierten Verbindungen**

- 1 N,N-(Phenyl)(dimethylsilyl)amin,  
HN(Ph)SiHMe<sub>2</sub>
- 2 N,N-(Phenyl)(trimethylsilyl)amin,  
HN(Ph)SiMe<sub>3</sub>
- 3 N,N-{4-(N,N-Dimethylamino)phenyl}(dimethylsilyl)amin,  
HN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-4)SiHMe<sub>2</sub>
- 4 N,N-(4-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amin,  
HN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4)SiHMe<sub>2</sub>
- 5 N,N-(2-Trifluormethylphenyl)(dimethylsilyl)amin,  
HN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-2)SiHMe<sub>2</sub>
- 6 2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopentan,  
 $\text{Me}_2\text{Si}\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2}\text{SiMe}_2\text{NH}$
- 7 N,N-Dimethyl-N'-(trimethylsilyl)ethylendiamin,  
HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)SiMe<sub>3</sub>
- 8 Yttriumtrichlorid-Tetrahydrofuranat,  
YCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3,5</sub>
- 9 *trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris(trimethylsilylmethyl)yttrium,  
Y{CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>
- 10 Tris{N,N-bis(trimethylsilyl)amido}yttrium,  
Y{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>
- 11 *trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-bis(dimethylsilyl)amido}yttrium,  
Y{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>
- 12 Y{N(SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ-Cl)Li(THF)<sub>3</sub>
- 13 (Tetrahydrofuran)tris{N,N-(phenyl)(trimethylsilyl)amido}yttrium,  
Y{N(Ph)SiMe<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)
- 14 *trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-(phenyl)(dimethylsilyl)amido}yttrium,  
Y{N(Ph)SiHMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>

- 15** Tris[N,N-{2-(N,N-dimethylamino)ethyl}(trimethylsilyl)amido]yttrium,  
 $Y\{N(CH_2CH_2NMe_2)SiMe_3\}_3$
- 16** Bis(tetrahydrofuran)tris[N,N-{4-(N,N-dimethylamino)phenyl}(dimethylsilyl)-  
 amido]yttrium,  
 $Y\{N(C_6H_4NMe_2-4)SiHMe_2\}_3(THF)_2$
- 17** *trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris{N,N-bis(dimethylsilyl)amido}lanthan,  
 $La\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2$
- 18** 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-Butyl-4-methylphenol),  
 mbmpH<sub>2</sub>
- 19** 2,2'-Methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol},  
 mmcpH<sub>2</sub>
- 20** 2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol),  
 tbmpH<sub>2</sub>
- 21** 2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenol),  
 tbbpH<sub>2</sub>
- 22** Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenolato)methylaluminium,  
 (tbp)<sub>2</sub>AlMe
- 23** Methyl{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminium,  
 [(mbmp)AlMe]<sub>2</sub>
- 24** Methyl[2,2'-methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenolato}]aluminium,  
 [(mmcp)AlMe]<sub>2</sub>
- 25** Chloro{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminium,  
 [(mbmp)AlCl]<sub>2</sub>
- 26** Isopropanolato{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminium,  
 [(mbmp)Al(μ-OiPr)]<sub>2</sub>
- 27** Isopropanolato[2,2'-methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenolato}]-  
 aluminium,  
 [(mmcp)Al(μ-OiPr)]<sub>2</sub>
- 28** Chloro(diethylether){2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminium,  
 (mbmp)AlCl(Et<sub>2</sub>O)

- 29** (Diethylether)methyl[2,2'-methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)-phenolato}]aluminium,  
(mmcp)AlMe(Et<sub>2</sub>O)
- 30** Tetraethylammonium-dichloro{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}-aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlCl<sub>2</sub>]
- 31** Tetraphenylphosphonium-dichloro{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[PPh<sub>4</sub>][(mbmp)AlCl<sub>2</sub>]
- 32** Tetraethylammonium-chloro(methyl){2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlMeCl]
- 33** Tetraethylammonium-ethanolato(methyl){2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlMe(OEt)]
- 34** Tetraethylammonium-isopropanolato(methyl){2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)AlMe(OiPr)]
- 35** Tetraethylammonium-isopropanolato(methyl)[2,2'-methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenolato}]aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][mmcp)AlMe(OiPr)]
- 36** Tetraethylammonium-diisopropanolato{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>]
- 37** Tetraethylammonium-diisopropanolato[2,2'-methylenbis{4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenolato}]aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][mmcp)Al(OiPr)<sub>2</sub>]
- 38** Trimethylphenylammonium-diisopropanolato{2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[NMe<sub>3</sub>Ph][(mbmp)Al(OiPr)<sub>2</sub>]

- 39** Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-diisopropanolato {2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminat,  
 $[N(PPh_3)_2][(mbmp)Al(OiPr)_2]$
- 40** Isopropanolato(triphenylphosphinoxid) {2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 $(mbmp)Al(OiPr)(OPPh_3)$
- 41** Cäsium-diisopropanolato {2,2'-methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}-aluminat,  
 $Cs[(mbmp)Al(OiPr)_2]$
- 42** Methyl {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 $(tbmp)(\mu-tbmp)Al_2Me_2$
- 43** Ethyl {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 $(tbmp)(\mu-tbmp)Al_2Et_2$
- 44** Methyl {2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)} aluminium,  
 „(tbbp)AlMe“
- 45** Chloro {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 „(tbmp)AlCl“
- 46** Chloro {2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)} aluminium,  
 „(tbbp)AlCl“
- 47** Isopropanolato {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 $[(tbmp)Al(\mu-OiPr)]_2$
- 48** Isopropanolato {2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)} aluminium,  
 $[(tbbp)Al(\mu-OiPr)]_2$
- 49** *tert*-Butanolato {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 $[(tbmp)Al(\mu-OtBu)]_2$
- 50** *n*-Butanolato {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 $[(tbmp)Al(\mu-OnBu)]_2$
- 51** Hydrido {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
 $[(tbmp)Al(\mu-H)]_2$

- 52 {2,2'-Thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} {2,2'-thio(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)(6-*tert*-butyl-4-methylphenol)} aluminium,  
(tbmp)(tbmpH)Al
- 53 {2,2'-Thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)} {2,2'-thio(4,6-di-*tert*-butylphenolato)(4,6-di-*tert*-butylphenol)} aluminium,  
(tbbp)(tbbpH)Al
- 54 (Diethylether)methyl {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)AlMe(Et<sub>2</sub>O)
- 55 Methyl(tetrahydrofuran) {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)AlMe(THF)
- 56 Ethyl(diethylether) {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)Al(Et)(Et<sub>2</sub>O)
- 57 Ethyl(tetrahydrofuran) {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)AlEt(THF)
- 58 Chloro(diethylether) {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)AlCl(Et<sub>2</sub>O)
- 59 Chloro(tetrahydrofuran) {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)AlCl(THF)
- 60 (Diethylether)methyl {2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)} aluminium,  
(tbbp)AlMe(Et<sub>2</sub>O)
- 61 Chloro(diethylether) {2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)} aluminium,  
(tbbp)AlCl(Et<sub>2</sub>O)
- 62 Methyl(propylenoxid) {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)AlMe(PO)
- 63 (Cyclohexenoxid)(methyl) {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)} aluminium,  
(tbmp)AlMe(CHO)
- 64 (Cyclohexenoxid)methyl {2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)} aluminium,  
(tbbp)AlMe(CHO)
- 65 Tetraethylammonium-dichloro {2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}-  
aluminat,  
[NEt<sub>4</sub>][(tbmp)AlCl<sub>2</sub>]

- 66** Tetraphenylphosphonium-dichloro{2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}-aluminat,  
[PPh<sub>4</sub>][(tbmp)AlCl<sub>2</sub>]
- 67** Triethylammonium-bis{2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[NEt<sub>3</sub>H][(tbmp)<sub>2</sub>Al]
- 68** Triethylammonium-bis{2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)}aluminat,  
[Et<sub>3</sub>NH][(tbbp)<sub>2</sub>Al]
- 69** Kalium-diisopropanolato{2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-methylphenolato)}aluminat,  
[K(THF)<sub>x<1</sub>][(tbmp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>]
- 70** Kalium-diisopropanolato{2,2'-thiobis(4,6-di-*tert*-butylphenolato)}aluminat,  
[K(THF)<sub>x<1</sub>][(tbbp)Al(O*i*Pr)<sub>2</sub>]

