



Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Akzeptor-Donor-Wechselwirkungen von
Gruppe-13-Organylen
mit geminalen Donorzentren**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Bereich Chemie und Pharmazie

Vorgelegt von

Angelika Gabor

- Münster 2006 -

Dekan:	Prof. Dr. B. Wunsch
Erster Gutachter:	Prof. Dr. N. W. Mitzel
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. W. Uhl
Tag der mündlichen Prüfung:	11.10.2006
Tag der Promotion:	11.10.2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juni 2003 bis August 2006 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. N. W. Mitzel am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

Meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel

danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die gestalterische Freiheit, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die stete Unterstützung, die es mir ermöglichten, diese Arbeit unter fast idealen Bedingungen erfolgreich durchzuführen.

*WHERE THERE IS MUCH DESIRE TO LEARN, THERE OF NECESSITY WILL BE
MUCH ARGUING, MUCH WRITING, MANY OPINIONS; FOR OPINION IN GOOD
MEN IS BUT KNOWLEDGE IN THE MAKING.*

JOHN MILTON

meinen Eltern

I	Einleitung	4
II	Aufgabenstellung	6
III	Kenntnisstand	8
1	α -Lithiierte Heteroatomorganyle	8
2	Metallorganyle der Gruppe 13 mit β -Donoratomen	10
2.1	Gruppe-13-Organyle mit β -Schwefelatomen	11
2.2	Gruppe-13-Organyle mit β -Phosphoratomen.....	13
2.3	Gruppe-13-Metallorganyle mit difunktionellen Donorsubstituenten	15
IV	Ergebnisse	18
1	Verbindungen der Gruppe 13 mit geminalen S,S-Donoren.....	18
1.1	Das 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan-Fragment	18
1.1.1	Analyse der Umsetzung von 1 mit ⁿ BuLi/TMEDA.....	19
1.1.2	Analyse der Umsetzung von 1 mit ^t BuLi.....	21
1.1.3	Analyse der Umsetzung von 1 mit LDA.	22
1.1.4	Umsetzung von 1 mit Erdmetallorganylen	23
1.2	Das 1,3-Bis-(methylmercapto)propan-Fragment	27
1.2.1	Umsetzung von 6 mit Dimethylaluminiumchlorid	30
1.3	Das 1,2-Bis-(methylmercapto)benzol-Fragment	31
1.3.1	Umsetzung von 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol (10) mit Aluminiumorganylen	31
1.3.2	Umsetzung von 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol mit Galliumorganylen	38
2	Verbindungen mit P,S-Donorsystem	39
2.1	Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-lithium, MeS-C(H)(Li)-PMe ₂ (14).....	40
2.2	Verbindungen der Gruppe 13	43
2.2.1	Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylerdmetall]-Verbindungen	43
2.2.2	Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylerdmetall]-Verbindungen.....	64
2.2.3	Reaktivitätsuntersuchungen zu [MeS-C(H)(GaMe ₂)-PMe ₂] ₂ (16)	71
2.3	Verbindungen der Gruppe 14	80
2.3.1	Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-Verbindungen mit Silyl- und Stannylfunktionen	80
2.3.2	Reaktivitätsuntersuchungen	91
V	Zusammenfassung	94
VI	Experimenteller Teil	99
1	Allgemeine Arbeitstechniken	99
2	Charakterisierung der Verbindungen.....	99
2.1	Elementaranalysen	99
2.2	Schmelz-, Siede- und Sublimationspunkte	100
2.3	Massenspektren.....	100
2.4	Infrarotspektren.....	100

2.5	Kernresonanzspektren	101
2.6	Röntgenstrukturanalysen	101
2.7	Quantenchemische Berechnungen	102
2.8	Ausgangsverbindungen	102
3	Durchführung der Umsetzungen	103
3.1	Darstellung der S,S-Verbindungen	103
3.1.1	Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)-ethan 103	
3.1.2	Bis- μ -methylmercapto-bis-[di-tert.-butylaluminium] (4)	108
3.1.3	Bis- μ -methylmercapto-bis-[dimethylaluminium]	109
3.1.4	Versuche zur Darstellung von 1,3-Bis-(lithiummethylmercapto)-propan 110	
3.1.5	1,2-Bis-(methylmercapto)benzol (9)	112
3.1.6	1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol (10)	112
3.1.7	Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis-(dimethylaluminium- methylmercapto)benzol	113
3.1.8	[C ₆ H ₄ (o-SCH ₂) ₂ Al ^t Bu ₂] ₂ Li·[Li(TMEDA) ₂] (11)	113
3.1.9	Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis-(dimethylgallium- methylmercapto)-benzols	114
3.1.10	Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis-(di-tert.-butylgallium- methylmercapto)benzol	115
3.2	Darstellung der P, S-Verbindungen	116
3.2.1	Lithio-dimethylphosphin-Etherat, LiPMe ₂ ·½ Et ₂ O (12)	116
3.2.2	Dimethylphosphino-methylmercapto-methan, MeS-CH ₂ -PMe ₂ (13)	116
3.2.3	Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-lithium, MeS-C(H)(Li)- PMe ₂ (14)	117
3.2.4	Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis- [dimethylaluminium], [MeS-C(H)(AlMe ₂)-PMe ₂] ₂ (15)	118
3.2.5	Bis- μ -methyl(methylmercapto)dimethylphosphino-bis- [dimethylgallium], [MeS-C(H)(GaMe ₂)-PMe ₂] ₂ (16)	119
3.2.6	Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis- [dimethylindium], [MeS-C(H)(InMe ₂)-PMe ₂] ₂ (17)	120
3.2.7	Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.- butylaluminium], [MeS-C(H)(Al ^t Bu ₂)-PMe ₂] ₂ (18)	121
3.2.8	Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.- butylgallium], [MeS-C(H)(Ga ^t Bu ₂)-PMe ₂] ₂ (19)	122
3.2.9	(R,S)-Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di- methylgallium]-Trimethylaluminium-Addukt, [Me ₂ P-C(H)(GaMe ₂)- SMe·AlMe ₃] ₂ (20)	123
3.2.10	Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di- methylaluminium]-Trimethylgallium-Addukt, [Me ₂ P-C(H)(AlMe ₂)- SMe·GaMe ₃] ₂	124
3.2.11	Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylsilan, MeS- C(H)(SiMe ₃)-PMe ₂ (21)	126
3.2.12	Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylstannan, MeS- C(H)(SnMe ₃)-PMe ₂ (22)	127
3.2.13	(Lithiummethyl-methylphosphino)-methylmercapto-methyl- trimethylsilan, MeS-C(H)(SiMe ₃)-PMe(CH ₂ Li) (23)	128
3.2.14	Umsetzung von MeS-C(H)(SiMe ₃)-PMe ₂ (21) mit tert.-Butyllithium. 128	
4	Röntgenexperimentaltail	128

VII	DANK.....	130
VIII	Literaturverzeichnis	132

I Einleitung

In der Antike wurde Alaun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, bereits von den Griechen und Römern als Adstringens und in Färbeprozessen verwendet. Im Jahr 1825 konnte der dänische Physiker Hans Christian Oersted das Metall Aluminium bei der Umsetzung von Aluminiumtrichlorid, $AlCl_3$, mit Kalium-Amalgam isolieren.¹ Wird das daraus entstandene Aluminium-Amalgam erhitzt, so verdampft das Quecksilber und hinterlässt das reine Aluminium-Metall.

Gallium wurde 1875 von Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran entdeckt, der das reine Metall mittels Elektrolyse einer Galliumhydroxid-Lösung, $Ga(OH)_3$ in KOH , isolierte.¹

Indium wurde 1863 zunächst nur spektroskopisch von Ferdinand Reich und Hieronymus Theodor Richter nachgewiesen und nach der indigoblauen Flammenfärbung benannt.¹

In Analogie zu den Alkali- und Erdalkalimetallen werden die Metalle der Gruppe 13 auch als Erdmetalle bezeichnet und entsprechend ihre metallorganischen Derivate als Erdmetallorganyle.

Die erste aluminiumorganische Verbindung wurde 1859 von W. Hallwachs und A. Schafarik dargestellt. Sie erhielten Ethylaluminiumsesquijodid, $Et_3Al_2I_3$, durch Direktsynthese aus Aluminium und Ethyljodid.² Die Entwicklung der Chemie der Aluminiumalkyle wurde vor allem durch die Arbeiten von K. Ziegler und G. Natta beflügelt, die 1955 ein Niederdruckverfahren zur Darstellung von Polyolefinen aus Ethylen und Propylen entdeckten.³ Diese Umsetzung wird durch Halogenide früher Übergangsmetalle und Organoaluminiumchloride katalysiert. Von großer Bedeutung war dabei auch das von K. Ziegler entdeckte Direktverfahren zur Synthese von Aluminiumalkylen.³ Auch heute noch werden Organoaluminiumchloride als Cokatalysatoren bei der Ziegler-Natta-Polymerisation eingesetzt. 1995 wurden so schätzungsweise etwa 52 Millionen Tonnen Polypropylen und Polyethylen produziert.⁴ Organoaluminiumverbindungen werden als sehr selektive Reagenzien in vielen Reaktionen der organisch präparativen Synthesechemie eingesetzt.^{5,6}

Die ersten galliumorganischen Verbindungen sind in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts von L. M. Dennis und W. Patnode synthetisiert worden.⁷ Die Chemie der Gallium- und Indiumorganyle besaß lange keine große Bedeutung, was vor allem an der schwächeren Nucleophilie und geringeren Lewis-Acidität im Vergleich zu Organo-

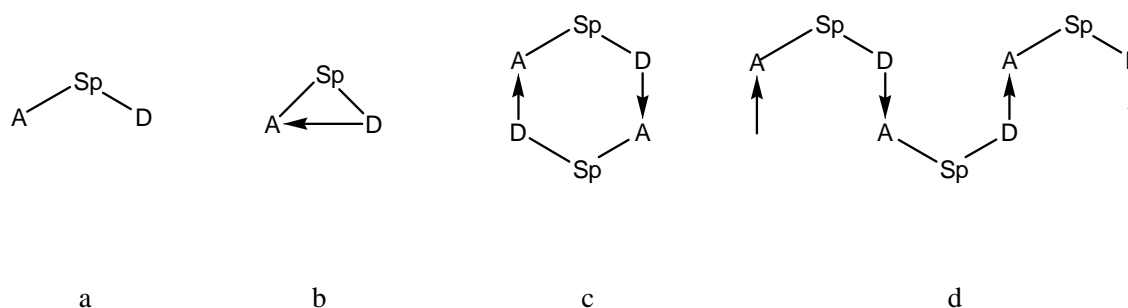
aluminiumverbindungen und an dem hohen Preis der zugrunde liegenden Metalle liegt. So tritt Indium in der Erdkruste ähnlich häufig wie Silber auf.⁸ Allerdings wächst das Interesse an der Chemie der Organogallium- und -indiumchemie seit den 1980er Jahren. Verschiedene Reagenzien der beiden Erdmetallorganyle werden als Lewis-Säuren,^{9,10} Alkylierungsmittel¹¹ und als Katalysatoren und Co-Katalysatoren bei Polymerisationsreaktionen von Olefinen¹² eingesetzt.

Ein weiteres Einsatzgebiet für metallorganische Verbindungen der Gruppe 13 sind die Materialwissenschaften, vor allem der Bereich der Mikroelektronik. Dort werden Indium- und vor allem Galliumalkyle ähnlich häufig eingesetzt wie Aluminiumorganyle und finden für die Herstellung dünner Schichten der sogenannten III/V-Halbleiter wie GaAs, AlN, AlP, GaP zum Einsatz in optoelektronischen Bauelementen wie Laser, Leuchtdioden, Photoelementen und Solarzellen breite Anwendung.^{13,14}

Die Organoerdmetallverbindungen der Gruppe 13 besitzen große wirtschaftliche und technische Bedeutung. Ihr vielfältiger und weitreichender Nutzen stellt den präparativ arbeitenden Chemiker vor die Aufgabe, immer spezifischere Verbindungen zu synthetisieren, um bestehenden Anforderungen noch besser gerecht zu werden, sowie vor die Herausforderung, neue Einsatzbereiche für diese Verbindungsklassen zu erschließen.

II Aufgabenstellung

Viele Organoerdmetallverbindungen, die in der organischen Synthese eingesetzt werden, sind stark funktionalisiert. Häufig tragen sie Donorgruppen, welche sie intramolekular stabilisieren und so ihre Reaktivität herabsetzen. Die ersten intramolekular stabilisierten Aluminiumorganyle wurden 1955 von G. Bähr und G. E. Müller synthetisiert.¹⁵ Die vielfältige, sich daraus entwickelnde Chemie ist in einem Übersichtsartikel (Metalle der Gruppen 2, 12 und 13) umfassend dargestellt.¹⁶ Dabei fällt auf, dass sich in allen beschriebenen Verbindungen zwischen dem Akzeptoratom (Metallatom) und der Donorgruppe (Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatom) drei oder mehr verbrückende Atome befinden. Es sind bis heute nur wenig Systeme beschrieben, in denen sich die Donor- und Akzeptorgruppe in geminaler Stellung zueinander befinden. Das Akzeptoratom (*A*) und das Donoratom (*D*) werden in diesem Fall nur durch ein Atom (*Spacer, Sp*) verbrückt. Die verschiedenen Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den Donor- und den Akzeptorzentren in solchen Systemen sind in Schema II-1 dargestellt: (a) keine Wechselwirkung, (b) intramolekulare Wechselwirkung unter Ausbildung einer Dreiringstruktur, (c) intermolekulare Koordination zu einem dimeren Sechsring oder (d) zu einem oligomeren oder polymeren Aggregat.

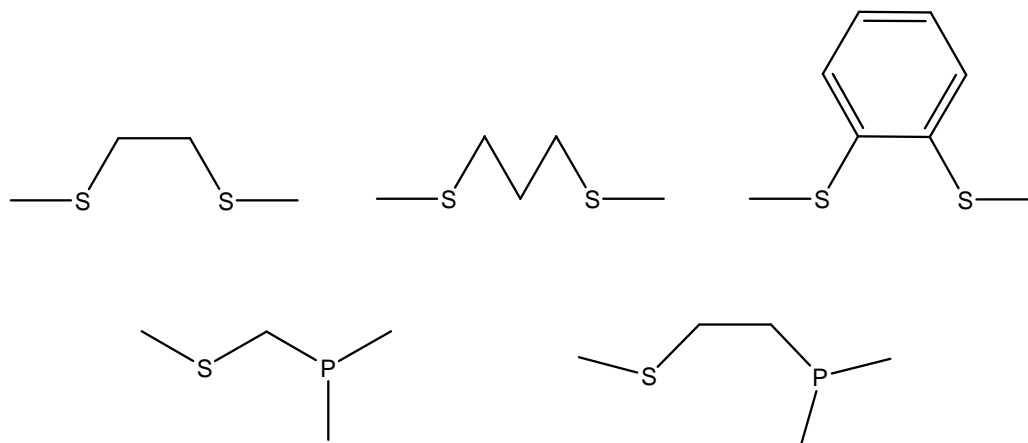


Schema II-1: Aggregationsmöglichkeiten von Verbindungen mit geminalen Donor- und Akzeptorzentren

In den Verbindungen der meisten Hauptgruppenelemente sind Wechselwirkungen zwischen geminalen Donor- und Akzeptor-Zentren nur selten strukturell belegt. In den letzten Jahren gelang es der Arbeitsgruppe um N. W. Mitzel, eine große Anzahl von β -Akzeptor-Donor-Verbindungen mit verschiedenen Elementen der Gruppen 13 und 14

zu synthetisieren und bei diesen starke intramolekulare Wechselwirkungen nachzuweisen.¹⁷

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, difunktionelle Organometallverbindungen der Gruppe 13 (Al, Ga, In) mit zum Metallatom geminalen Donorgruppen (S, P) zu synthetisieren und im Festkörper strukturell zu charakterisieren. Eine Auswahl möglicher Ausgangsverbindungen für die Synthese solcher difunktioneller Liganden ist in Schema II-2 abgebildet.



Schema II-2: Verschiedene S,S- und P,S-Ligandenvorstufen

Diese Ligandenvorstufen sollen zunächst mit Hilfe von Lithiumbasen deprotoniert werden. Die resultierenden Lithiumverbindungen sollen anschließend jeweils mit Organometallchloriden der Gruppe 13 umgesetzt werden, um durch eine Salz-eliminierungsreaktion die gewünschten difunktionellen Organometallverbindungen mit geminalen Donorgruppen zu erhalten.

Bei der Synthese der Verbindungen sollen zunächst kleine organische Reste (Methylgruppen) an den Akzeptor- und Donorgruppen gewählt werden, um sterische Einflüsse zu minimieren. Zudem können an kleinen Molekülen, aufgrund ihrer geringeren Elektronenzahl, leichter quantenmechanische Rechnungen durchgeführt werden. Diese können zum weiteren Verständnis der Bindungssituation in den Molekülen beitragen. Bei den erdmetallorganischen Verbindungen sollen diese kleinen Reste an den Akzeptoreinheiten anschließend gegen größere organische Reste (*tert.*-Butylgruppen) ausgetauscht werden, um die Akzeptor-Donor-Wechselwirkungen genauer zu studieren. Weiterhin soll der Einfluß der Spacer-Gruppe auf die Akzeptor-Donor-Wechselwirkung durch Variation der Alkyl-Reste (z. B. -SiMe₃ statt -H) untersucht werden. Zusätzlich sollten erste Erkundungen der Reaktivität der dargestellten Gruppe-13-Verbindungen unternommen werden.

III Kenntnisstand

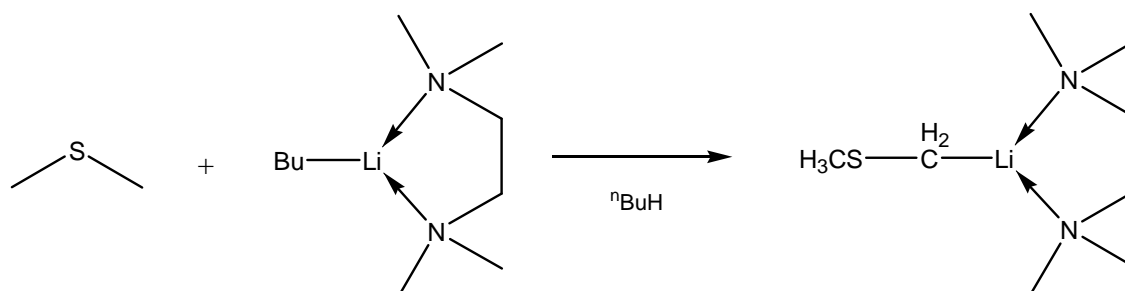
1 α -Lithiierte Heteroatomorganyle

α -Heteroatom-substituierte Metallorganyle sind Verbindungen, in denen ein Metallatom über eine Methylenbrücke mit einer Donorgruppe verknüpft ist. Die α -lithiierten Heteroatomorganyle sind hierbei sehr gut untersuchte Spezies, da sie in der präparativen metallorganischen Synthese häufig zur nucleophilen Einführung entsprechender α -Heteroalkylgruppen eingesetzt werden. Ihre Darstellung, Reaktivität und Verwendung in der organischen Synthese werden in zahlreichen Übersichtsartikeln beschrieben.¹⁸

α -Heteroatomsubstituierte Carbanionen (Heteroatom = S, P) sind leicht durch Deprotonierung mit Organolithium-Verbindungen erhältlich. Die freien Elektronenpaare der Heteroatome ermöglichen die Koordination an das Lithium-Atom im Kohlenwasserstoff-Aggregat. Auf diese Weise werden die Reagentien im ersten Schritt leicht an das carbanionische Zentrum herangeführt und ermöglichen so eine rasche, gerichtete Deprotonierung.¹⁹ Normalerweise werden CH_3 -Gruppen schneller deprotoniert als CH_2 -Gruppen, allerdings spielt bei der Bildung des Produktes die Stabilisierung der negativen Ladung des formalen Carbanions eine wesentliche Rolle. So wird beispielsweise bei der Deprotonierung von *Bis*-(methylthio)methan das acide Proton der verbrückenden Einheit und nicht die endständige Methylgruppe deprotoniert.²⁰

Carbanionen werden sowohl durch Dipoleffekte als auch durch Resonanzeffekte stabilisiert, wobei die Anwesenheit von zwei elektronenziehenden Gruppen die negative Ladung weiter stabilisiert. Elemente der dritten Periode, besonders Silicium, Phosphor und Schwefel, wirken stabilisierend auf benachbarte Carbanionen.²¹ Wodurch diese Stabilisierung hervorgerufen wird, ist noch immer nicht genau geklärt, da über lange Zeit eine Kontroverse über eine Beteiligung der d-Orbitale des Schwefels bei der Stabilisierung von Carbanionen herrschte.²² Diese Kontroverse mündete in einer Einigung, dass bei Sulfiden die d-Orbitale des Schwefelatoms energetisch zu hoch liegen, um einen stabilisierenden Effekt auf die p-Orbitale des α -ständigen Kohlenstoffatoms zu haben.²³

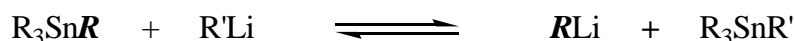
Lithiierte cyclische 1,3-Dithiane haben in der organischen Synthese seit 1965 mit der Arbeit von Corey und Seebach eine große Bedeutung bei der Umpolung von Carbonylverbindungen erlangt.²⁴ D. J. Peterson²⁵ untersuchte 1967 als erster die Lithiierung von aliphatischen Dialkylsulfiden und stellte (Methylthiomethyl)lithium als TMEDA-Addukt dar (s. Schema III-1).



Schema III-1: Lithiierung von Dimethylsulfid

Peterson wies bereits damals auf die Schwierigkeiten der Lithiierung von längerkettigen Dialkylsulfiden hin. So konnten bei der Reaktion von Decyl-methylsulfid und Isobutyl-methylsulfid mit dem n-Butyllithium/TMEDA-Reaktanten nur die Eliminierungsprodukte 1-Decen und 2-Methyl-1-buten isoliert werden.

Ein anderes Problem bei der Synthese nach Peterson könnte der Verbleib der TMEDA-Base am Reaktand sein. Donorfremie Alkylthio-Lithium-Verbindungen sind über Transmetallierungsreaktionen darzustellen. Dabei ist der Ende der fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts von D. Seyferth entdeckte Zinn-Lithium-Austausch von großer präparativer Bedeutung.²⁶ Hierbei wird ein Zinnorganyl mit einem Lithiumorganyl umgesetzt, wobei sich unter Austausch der Metalle neue zinn- und lithiumorganische Verbindungen bilden:



Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, deren Triebkraft der relative Unterschied in der Basenstärke der Organolithiumverbindungen R'Li und RLi ist.

Durch Transmetallierung der entsprechenden Tributylzinnverbindungen stellte wieder D. J. Peterson erstmals donorfreies (Methylthiomethyl)lithium und (Phenylthiomethyl)lithium dar.²⁷

Erste strukturelle Untersuchungen zu α -lithiierten Thioethern wurden von Seebach und Dunitz durchgeführt, die zudem auch das hohe synthetische Potential dieser

Verbindungsklasse aufzeigten.²⁸ Von großem Interesse ist hierbei der carbenoide Charakter, der bei den Verbindungen $\text{LiC}(\text{SPh})_3$ ²⁹, $\text{LiCH}_2\text{SMe}\cdot\text{TMEDA}$ ³⁰ und LiCH_2SMe ³¹ nachgewiesen werden konnte. Laut quantenchemischen Berechnungen scheint ein Li-C-Y-Dreiring (Y = Chalkogen) für eine Carbenoid-Reaktivität entscheidend zu sein.³²

Weitere Ausgangsverbindungen für Transmetallierungsreaktionen könnten Thiomethylmagnesiumchlorid-Verbindungen (sogenannte Thiomethyl-Grignard-Verbindungen) sein. Der Gruppe um D. Steinborn gelang erstmals die Synthese und strukturelle Aufklärung solcher Verbindungen.^{33,34}

D. J. Peterson untersuchte ebenfalls als erster die Metallierung von Methylphosphenen.³⁵ Doch erst mit der von H. H. Karsch und H. Schmidbaur³⁶ beschriebenen Lithiierung von Trimethylphosphin gelang der einfache Zugang zu α -lithiierten Phosphororganen, welche eine reichhaltige Komplexchemie aufweisen.³⁷ Einige Erdmetall-Verbindungen mit α -lithiierten Phosphororganen sind ebenfalls in Kapitel III.2.2, S. 13 beschrieben.

2 Metallorganyle der Gruppe 13 mit β -Donoratomen

Metallorganische Verbindungen mit geminalen Donor- und Akzeptor-Zentren in einem Molekül überstreichen ein weites Gebiet in Bezug auf Stabilität, Struktur und Reaktivität. Als Beispiele seien hier das weitverbreitete Carben-generierende Simmons-Smith-Reagenz, $I\text{-CH}_2\text{ZnI}$,³⁸ oder das Seyferth-Reagenz, $\text{Ph-Hg-CCl}_2\text{Br}$,³⁹ genannt. In den letzten Jahren ist das Interesse an der Entwicklung neuer Synthesewege und den strukturellen Besonderheiten dieser metallorganischen Verbindungen stark gewachsen. Die Anwendung von Alkylgalliumverbindungen in der Halbleitertechnik hat ebenfalls zu einem verstärkten Interesse an derartigen Verbindungen geführt. Homoleptische Tris(alkylmercapto)-gallium-Verbindungen sind als Vorstufen für schwefelreiche Galliumsulfid- und MGa_2S_4 -Filme (M = Ca, Ba oder Sr) bei CVD-Prozessen von Interesse.^{40,41} Alkylmercapto-Verbindungen sind hierbei nicht nur flüchtiger als Arylmercapto-Verbindungen, sondern die C-S-Bindung ist in Alkylmercapto-Verbindungen auch schwächer, was zu einer saubereren Zersetzung bei der Filmbildung beiträgt.

Eine Übersicht über Untersuchungen an metallorganischen Verbindungen der Gruppe 13-Elemente mit verschiedenen β -Donoratomen (N, O, P und S) und verschiedenen verbrückenden Atomen (Spacer: C, O, N) findet sich in der Dissertation von X. Tian.⁴²

2.1 Gruppe-13-Organyle mit β -Schwefelatomen

Es existieren nur sehr wenige Akzeptor-Donor-Verbindungen, in denen Gruppe-13-Atome mit einem S-Donor über eine CH_2 -Brücke verbunden sind.

1994 stellte die Gruppe um J. P. Oliver die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{M}(\mu\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ ($\text{M} = \text{Al}$ und In) durch Umsetzung der Thiophen-Derivate $(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_3\text{Al}\cdot\text{OEt}_2$ bzw. $(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_3\text{In}\cdot\text{THF}_2$ mit den entsprechenden Trimethylmetallverbindungen her.⁴³ $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ ist über Al_2C_2 -Ringe zu Dimeren verknüpft, in denen der π -elektronenreiche Thiophen-Ligand die Brückenseite einnimmt und jeweils zwei Dimere eine asymmetrische Einheit bilden. $[\text{Me}_2\text{In}(\mu\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$ ist bis jetzt die einzige strukturell charakterisierte indiumorganische Verbindung mit In-C-S-Einheit und dimerisiert ebenfalls über Metall-Donor-Wechselwirkungen in In_2C_2 -Ringen (s. Abbildung III-1).

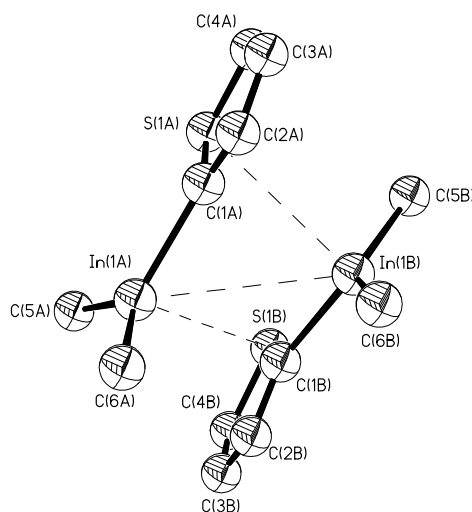


Abbildung III-1: $[\text{Me}_2\text{In}(\mu\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_2$

Die Gruppe um D. Steinborn charakterisierte 2001 die homoleptischen Methyl- und Phenylthiomethylaluminium-Komplexe $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), die durch Transmetallierung der entsprechenden Quecksilberverbindungen mit Aluminium-Amalgam oder elementarem Aluminium in Toluol hergestellt wurden.⁴⁴ In beiden Produkten wird die Koordinationssphäre der Al-Atome im Gegensatz zu der Al-Verbindung von Oliver *et al.* durch die Bildung von sechsgliedrigen $\text{Al}_2\text{C}_2\text{S}_2$ -Ringen abgesättigt. Während die Verbindung mit $\text{R} = \text{Ph}$ (s. Abbildung III-2, I) ein Dimer bildet, liegt bei der Verbindung mit $\text{R} = \text{Me}$ (s. Abbildung III-2, II) ein Polymer aus helicalen Ketten vor.

Die polymere Struktur von **II** wird durch fünffach koordinierte Al-Atome hervorgerufen, welche als *spiro*-Atome in den jeweiligen Sechsringen fungieren.

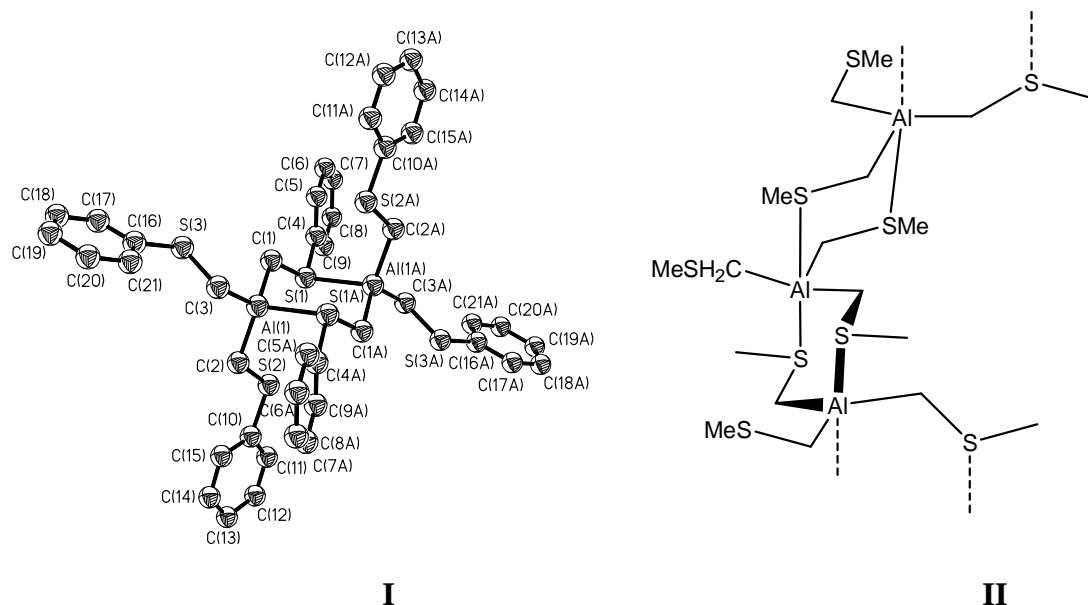


Abbildung III-2: Strukturen von $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SR})_3$ mit $\text{R} = \text{Ph}$ (I), Me (II).

2002 wurden schließlich mit $[\text{Me}_2\text{MCH}_2\text{SMe}]_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), In, die kleinsten Vertreter der Akzeptor-Donor-Verbindungen mit M-C-S-Einheiten von der Gruppe um N. W. Mitzel publiziert.⁴⁵ Von diesen drei Verbindungen konnten die Al- und die Ga-Verbindung strukturell charakterisiert werden. Abbildung III-3 zeigt beispielhaft die Festkörperstruktur der Ga-Verbindung.

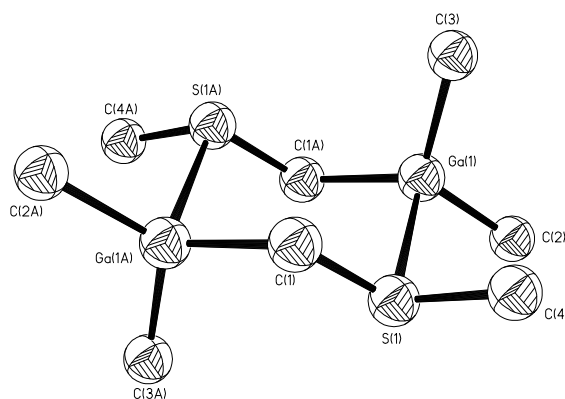


Abbildung III-3: $[\text{Me}_2\text{GaCH}_2\text{SMe}]_2$

Sowohl die Al-Verbindung als auch die Ga-Verbindung dimerisieren im Festkörper wie die homoleptischen Al-Verbindungen von Steinborn *et al.* über sechsgliedrige $\text{Al}_2\text{C}_2\text{S}_2$ -Ringe.

2.2 Gruppe-13-Organyle mit β -Phosphoratomen

Akzeptor-Donor-Verbindungen metallorganischer Verbindungen der Gruppe 13, in denen das Metallatom über eine CH_2 -Gruppe an ein P-Atom gebunden ist, sind in der Literatur sehr viel häufiger beschrieben als die entsprechenden S-Analoga. Lithiumverbindungen mit Phosphinomethanidliganden sind gut untersuchte Spezies, seit H. Schmidbaur und H. H. Karsch 1977 einen einfachen Zugang für die Synthese derartiger Verbindungen fanden.³⁶ Aus diesen Phosphinomethaniden entstanden 1985 die ersten erdmetallorganischen Akzeptor-Donorverbindungen mit M-C-P-Einheiten, die von der Gruppe um H. H. Karsch veröffentlicht wurde.⁴⁶ Dabei wurden die Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$, $[\text{ClAl}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2$ und $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]_2$ durch stufenweise Substitution der Chloratome von Aluminiumtrichlorid mit $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ erhalten und die Verbindung $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$ durch stöchiometrische Umsetzung von $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]_2$ mit Trimethylaluminium. Spektroskopischen Untersuchungen zufolge sind alle diese Verbindungen Dimere mit sechsgliedrigen $\text{Al}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ringen in der Sessel-Konformation. Die Molekülstrukturen von $[\text{ClAl}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2$ und $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$ sind in Abbildung III-4 gezeigt. Von den monomeren Einheiten von $[\text{ClAl}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2$ ist jeweils nur eine der beiden CH_2PMe_2 -Gruppen am Aufbau des $\text{Al}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ringes beteiligt, während die andere Gruppe an kein weiteres Akzeptoratom koordiniert.

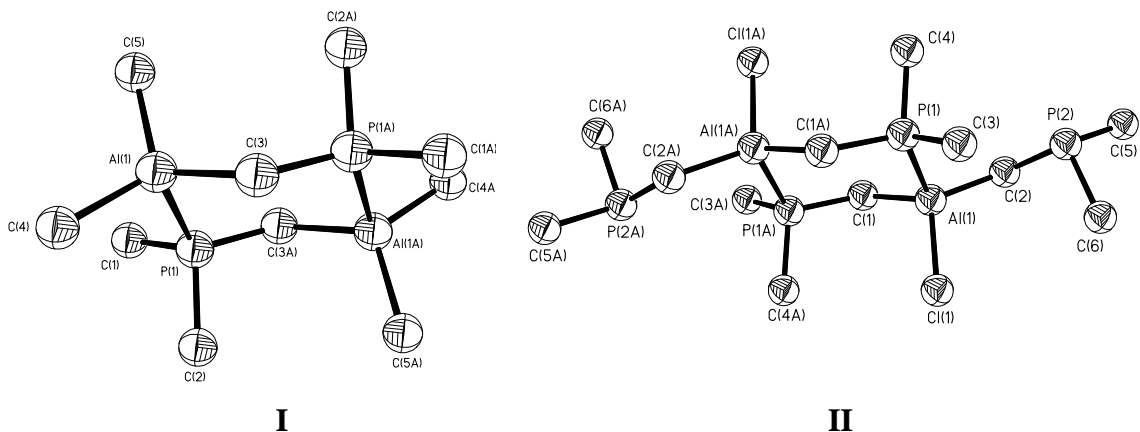


Abbildung III-4: Kristallstrukturen von $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$ (I) und $[\text{ClAl}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]_2$ (II).

Der sechsgliedrige $\text{Al}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ring von $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$ kann durch Reaktion mit einem Äquivalent $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ und TMEDA aufgebrochen werden und das resultierende

phosphinomethyl-substituierte Aluminat $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]^-$ dient als Chelat-Ligand für das Li-Atom, welches zusätzlich von einem Molekül TMEDA stabilisiert wird.⁴⁷

Erhöht man den sterischen Anspruch an den C-Atomen im $\text{Al}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ring, bleibt diese Ringstruktur zwar erhalten, man erhält jedoch anstelle der Sessel-Konformation eine Twist-Konformation im Festkörper, wie am Beispiel $\{\text{Me}_2\text{Al}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ (s. Abbildung III-5) gezeigt wird.^{48,49}

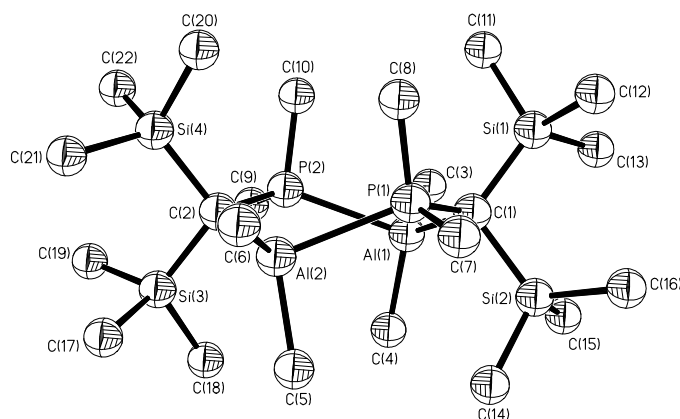


Abbildung III-5: $\{\text{Me}_2\text{Al}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$

Das Motiv eines sechsgliedrigen $\text{M}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ringes wird auch bei In-Organyle gefunden. Bei $[(^t\text{BuCH}_2)_2\text{InCH}_2\text{PPh}_2]_2$ konnte strukturell ein sesselförmiger $\text{In}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ring nachgewiesen werden (s. Abbildung III-6), bei der analogen Ga-Verbindung wurde aufgrund der spektroskopischen Daten das gleiche Dimer postuliert.⁵⁰

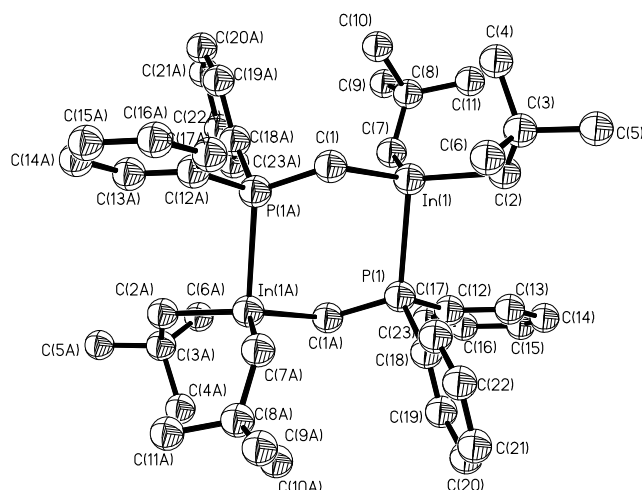


Abbildung III-6: $[(^t\text{BuCH}_2)_2\text{InCH}_2\text{PPh}_2]_2$

Allerdings besitzen In-Organyle ebenso die Möglichkeit, als Monomere aufzutreten, wenn der sterische Anspruch am In-Atom groß genug ist. So fanden C. Jones *et al.* nur

die monomere Verbindung $\text{CyIn}[\text{C}(\text{tBu})=\text{PCy}]_2$ im Festkörper.⁵¹ Es sollte jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass hier das Metallzentrum an zwei elektronenreiche Phosphavinylgruppen gebunden ist und damit ein sp^2 -hybridisierter C-Spacer zwischen Akzeptor- und Donoratom vorliegt.

2.3 Gruppe-13-Metallorganyle mit difunktionellen Donorsubstituenten

Es lassen sich nur wenige Beispiele für difunktionelle Hauptgruppenorganyle mit geminalen Donor- und Akzeptor-Zentren finden. Dabei sind die Wechselwirkungen dieser Verbindungen von großem Interesse, da hier durch die Anwesenheit von zwei Donoratomen in einem Molekül mehrere Möglichkeiten zur Absättigung des Akzeptoratoms gegeben sind. 1985 fanden Schmidbaur *et al.* bei der Umsetzung des lithiierten Bisphosphins $\text{Ph}_2\text{PCHLiPPh}_2$ mit Diethylaluminium- und -galliumchloriden, dass das entstehende Produkt mit unumgesetztem Et_2AlCl über einen fünfgliedrigen PCMCiM-Ring aggregiert (s. Abbildung III-7).⁵²

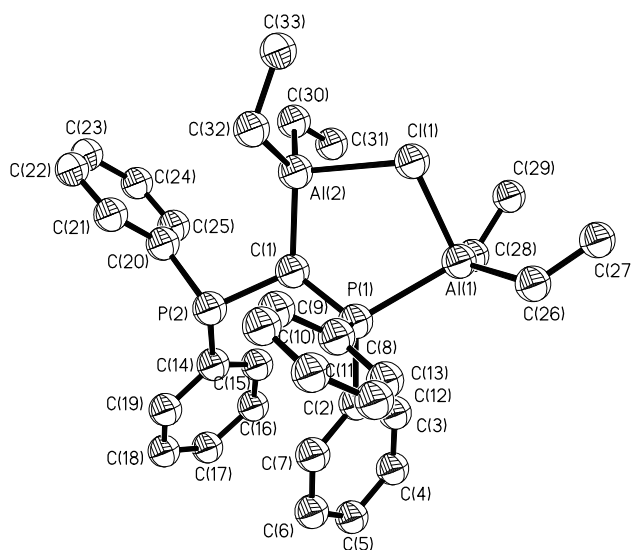


Abbildung III-7: Molekülstruktur von $\text{Et}_2\text{AlCl}(\text{PPh}_2)_2 \cdot \text{Et}_2\text{AlCl}$

Bei vollständiger Umsetzung hätte man die Verbindung $[\text{Et}_2\text{AlCl}(\text{PPh}_2)_2]$ mit einem sechsgliedrigen $\text{Al}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ring erwartet.

Karsch *et al.* erhielten ebenfalls einen fünfgliedrigen Heterozyklus bei der Umsetzung von $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]\}_2 \cdot \text{TMEDA}$ mit Me_2AlCl .⁵³ In dem Produkt $\text{TMEDA} \cdot \text{Li} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AlMe}_2 \cdot \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{PMe}_2$ sättigt sich das Al-Atom wie schon oben gezeigt auch über ein

Cl-Atom ab und es bildet sich ein AlCPLiCl-Ring. Das Produkt enthält formal ein Äquivalent LiCl, dessen Li-Atom von einem Molekül TMEDA koordiniert wird. Ebenfalls einen fünfgliedrigen Heterozyklus erhielten Uhl *et al.* bei der Umsetzung des methylenverbrückten Tetraalkyldialuminium-Derivats $\text{CH}_2\{\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ mit $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$.⁵⁴ In dem entstandenen Addukt wird die Koordinationssphäre der Al-Atome über einen $\text{Al}_2\text{C}_2\text{P}$ -Ring abgesättigt (s. Abbildung III-8).

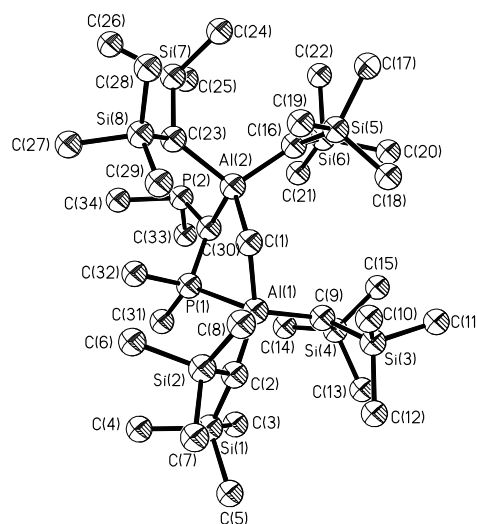


Abbildung III-8: Molekülstruktur des anionischen Teils des Produktes aus der Umsetzung von $\text{CH}_2\{\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ mit $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$. Nicht dargestellt ist $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+$.

Die Koordinationschemie von zweizähligen Thioethern ist ein gut untersuchtes Thema.⁵⁵ Die Verwendung der zwei S-Atome dieser Dithioether als β -ständige Donoren in Erdmetallorganyle ist jedoch bisher nicht bekannt.

In der Literatur finden sich auch Verbindungen, in denen Ligandensysteme mit unterschiedlichen Heteroatomen an Übergangsmetallkomplexen verwirklicht sind. So veröffentlichten Mirkin *et al.* 2005 einen Rh(I)-Zangen-Komplex, der im Ligandensystem eine Kombination von P,O- und P,S-Atomen trägt, wodurch eine maßgeschneiderte Katalyseaktivität erreicht werden sollte.⁵⁶ Untersuchungen an Hauptgruppenmetallorganyle, die unterschiedliche Heteroatome als β -ständige Donoren beinhalten, findet man jedoch nur selten. Die Gruppe um G. H. Robinson untersuchte 1990 die Reaktion von Trimethylaluminium mit *Bis*-(diphenylthiophosphinoyl)methan bzw. -ethan.⁵⁷ Die Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ resultierte in einem Me_3Al -Addukt, in dem die Al-Atome von den S-Atomen koordiniert werden. Die Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ resultierte hingegen in einem Produkt, in dem eine Me_3Al -Einheit an ein S-Atom koordiniert ist,

während ein zweites Äquivalent AlMe_3 unter Methanolyse in Form einer AlMe_2 -Gruppe an das zentrale C-Atom gebunden ist und weiter über eine dative S-Al-Wechselwirkung verknüpft ist. Dadurch wird ein viergliedriger AlSPC-Ring gebildet (s. Abbildung III-9).

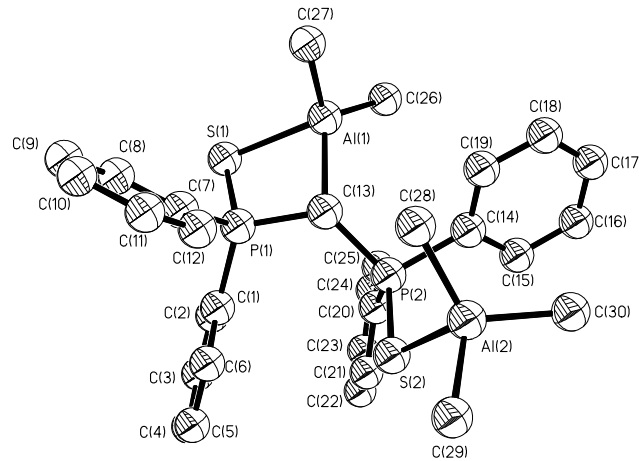
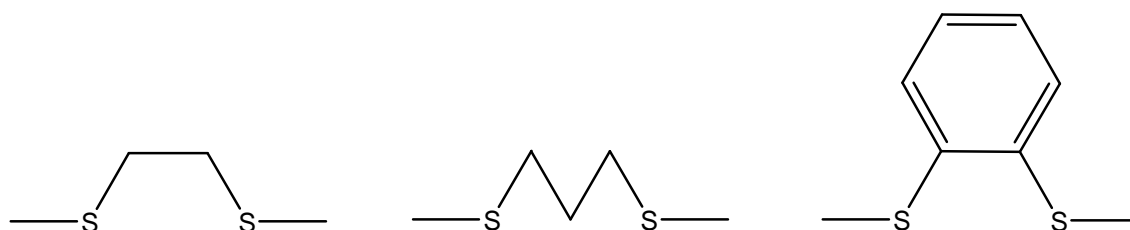


Abbildung III-9: Produkt aus der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ mit zwei Äquivalenten Me_3Al : $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}(\text{AlMe}_2)\text{P}(\text{SAlMe}_3)\text{Ph}_2$.

IV Ergebnisse

1 Verbindungen der Gruppe 13 mit geminalen S,S-Donoren

In den nachfolgenden Kapiteln sollten difunktionelle Erdmetall-Verbindungen dargestellt und untersucht werden, die jeweils in β -Stellung zum Metallatom ein S-Atom als Donorzentrum tragen. Die Schwefel- und Metallatome sollten durch eine Methyleneinheit verbrückt werden. Es sollten dabei drei unterschiedliche Systeme untersucht werden, durch welche die zwei S-Atome verbunden sind: eine Ethylenbrücke, eine Propylenbrücke und eine *o*-Phenyleneinheit (s. Schema IV-1).

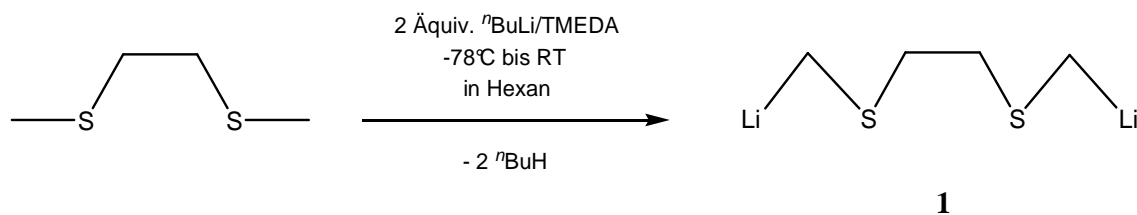


Schema IV-1: Die verschiedenen verwendeten difunktionellen S,S-Donorsysteme.

Die Variation der Flexibilität der Alkylbrücke, welche die Donoreinheiten verbindet, kann die Aggregation der Erdmetallverbindungen wie auch die Koordination der S-Atome an das jeweilige Metallzentrum entscheidend beeinflussen.

1.1 Das 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan-Fragment

Syntheseversuche. Ein möglicher Weg für die Synthese von 1,2-Bis-(lithium-methyl)mercapto-ethan ist die Deprotonierung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit einem Alkylolithiumreagens (s. Schema IV-2) analog zu der von D. J. Peterson gezeigten direkten Deprotonierung von Dimethylsulfid.²⁵ 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan ist über eine Reaktion von zwei Äquivalenten Natriummethylthiolat mit 1,3-Dichlorpropan leicht zugänglich.⁵⁸ Das Natriummethylthiolat kann durch Reduktion von Dimethyldisulfid in einem Hydrazin/Alkalihydroxid-Basensystem einfach *in situ* hergestellt werden.



Schema IV-2: Lithiierung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan.

Die Deprotonierung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan wurde mit drei unterschiedlichen Lithiumbasen durchgeführt: *tert.*-Butyllithium, *n*-Butyllithium mit TMEDA als Hilfsbase und Lithiumdiisopropylamid. Mit *tert.*-Butyllithium besteht auch die Möglichkeit zur Deprotonierung im donorfreien Medium. Es zeigt sich jedoch, dass weder mit *tert.*-Butyllithium noch mit Lithiumdiisopropylamid ein Produkt erhalten werden kann, das an den beiden endständigen Methylgruppen lithiiert ist. Bei der Verwendung des ⁿBuLi-TMEDA-Komplexes kann ein solches Produkt zwar erhalten werden, allerdings ist hier nicht nur der Verbleib von TMEDA am Produkt **1** problematisch, sondern auch die weitere Umsetzung, da sich **1** sehr leicht zersetzt.

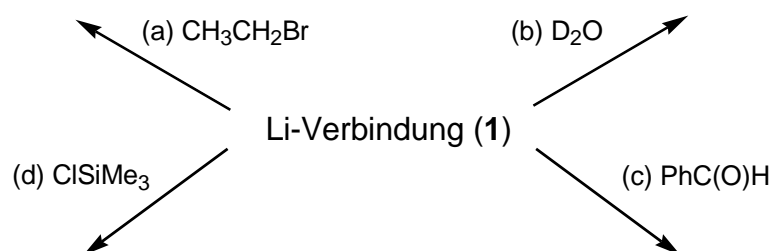
1.1.1 Analyse der Umsetzung von **1** mit ⁿBuLi/TMEDA.

Die Umsetzung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit *n*-Butyllithium/TMEDA ergibt ein sehr luftempfindliches gelbes Pulver **1**, das sich nur schwer analysieren lässt. Es ist unlöslich in unpolaren und aromatischen Lösemitteln (Pentan, Hexan, Benzol, Toluol) und beginnt, in unmittelbarem Kontakt mit THF, sich zu zersetzen. Ein ¹H-NMR-Spektrum der frisch in D₈-THF gelösten Substanz ist von Signalen von TMEDA, Zersetzungsprodukten und THF geprägt. Das Spektrum enthält zwei Signale, die einer lithiierten Verbindung zugeordnet werden können: bei 0.92 ppm der SCH₂Li-Gruppe und bei 1.33 ppm der S(CH₂)₂S-Gruppe. Da diese Signale von fast gleicher Intensität sind, weist dieser Befund auf die Bildung eines symmetrischen, doppelt terminal lithiierten Produktes hin (s. Schema IV-2). Die Signale der TMEDA-Einheiten zeigen den Verbleib eines oder mehrerer TMEDA-Moleküle im Produkt. Mehrere elementaranalytische Untersuchungen klären die Zusammensetzung der Verbindung **1** ebensowenig auf (s. Tabelle IV-1). Generell sind die für **1** gefundenen Werte für ein Addukt von **1** mit einem Molekül TMEDA zu gering. Selbst bei der Annahme, dass rechnerisch nur ein halbes Molekül TMEDA am zweifach lithiierten Produkt **1** verbleibt, sind die gefundenen Gehalte an Kohlenstoff und vor allem Stickstoff zu klein.

Tabelle IV-1: Elementaranalyse von 1.

	C	H	N	S
Ber. 1	35.81	6.01	-	47.92
Ber. 1 + TMEDA	47.98	9.66	11.19	25.62
Ber. 1 + ½ TMEDA	43.74	8.39	7.29	33.36
Gefunden (1. Probe)	36.87	7.80	4.44	(n. b.) ^a
Gefunden (2. Probe)	38.46	8.16	4.78	(n. b.)

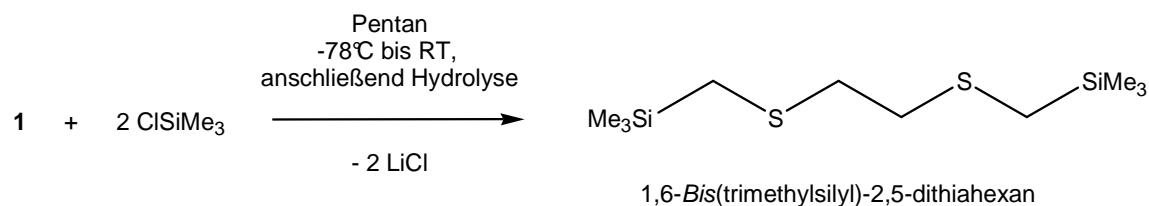
Folglich muss von einem Produktgemisch ausgegangen werden. Um die Zusammensetzung dieses Gemisches genauer zu untersuchen, wurden Umsetzungen von **1** mit Ethylbromid (a), D₂O (b), Benzaldehyd (c) und Chlortrimethylsilan (d) durchgeführt (s. Schema IV-3), um luftstabile, lösliche Derivate zur weiteren Charakterisierung zu erhalten.



Schema IV-3: Umsetzungen von 1 zur Produktaufklärung.

Die Umsetzungen von **1** mit Ethylbromid (a), D₂O (b) und Benzaldehyd (c) konnten keine eindeutige Aufklärung von **1** geben, was vor allem an schlecht aufzureinigenden Reaktionsgemischen lag. Um ein destillierbares, luftstabiles Gemisch zu erhalten, wurde bei der letzten Untersuchung Chlortrimethylsilan (d) verwendet.

Umsetzung mit Chlortrimethylsilan (d). Die Umsetzung von **1** mit Chlortrimethylsilan (d) wird bei -78°C in Pentan gemäß Schema IV-4 durchgeführt.



Schema IV-4: Umsetzung von 1 mit Chlortrimethylsilan.

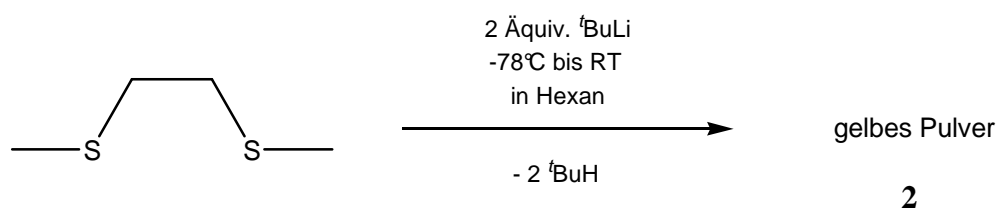
^a Der Schwefelgehalt wurde hier nicht bestimmt (= n. b.).

Nach der Aufarbeitung erhält man ein gelbes Öl, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale aufweist, die einem 1,6-Bis-(trimethylsilyl)-2,5-dithiahexan als Hauptprodukt zugeordnet werden können. Ein Singulett bei 0.21 ppm lässt sich den Trimethylsilylgruppen, ein etwas verbreitertes Singulett bei 0.92 ppm den SCH_2Si -Einheiten und ein weiteres Singulett bei 1.31 ppm den CH_2S -Einheiten zuordnen. Allerdings ist das Produkt nicht ganz sauber, da sich in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch einige kleinere Signale um 0 ppm befinden, die vermutlich Hydrolyseprodukte von Chlortrimethylsilan darstellen.

Eine GC-MS-Untersuchung des Öls weist ein Hauptprodukt mit einem Massenpeak bei $m/z = 263$ auf, der weder 1,6-Bis-(trimethylsilyl)-2,5-dithiahexan noch seinen Isotopomeren direkt zugeordnet werden kann [theoretisch: 266.10 (100.0%), 267.10 (22.8%), 268.10 (17.3%), 269.10 (3.3%)]. Die Destillation des gelben Öls zur Aufreinigung von 1,6-Bis-(trimethylsilyl)-2,5-dithiahexan gelingt nicht.

1.1.2 Analyse der Umsetzung von **1** mit $^t\text{BuLi}$.

Die Umsetzung von 1,2-Bis(methylmercapto)ethan mit *tert.*-Butyllithium nach Schema IV-5 ergibt ein sehr luftempfindliches gelbes Pulver **2**, das, wie **1**, in unpolaren und aromatischen Lösemitteln (Pentan, Hexan, Benzol, Toluol) unlöslich ist und sich in unmittelbarem Kontakt mit THF zersetzt.



Schema IV-5: Umsetzung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit *tert.*-Butyllithium.

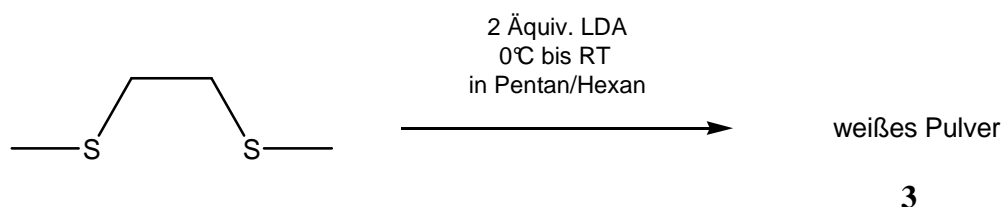
Daher wurde **2** für weitere Untersuchungen mit Chlortrimethylsilan umgesetzt.

Umsetzung von 2 mit Chlortrimethylsilan. Die Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten Chlortrimethylsilan wird bei -78°C in Hexan durchgeführt. Nach Aufarbeitung und Destillation verbleiben 3.1 g eines dunkelgelben Öls im Destillationsrückstand. Von diesem Rückstand wurden die weiteren Analysen durchgeführt, da sich in den Destillaten laut $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung nur Lösemittel und Chlortrimethylsilan befand.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , 200 und 300 MHz) des dunkelgelben Öls zeigt mehr Signale, als das erwartete Produkt 1,6-Bis-(trimethylsilyl)-2,5-dithiahexan liefern sollte. Eine GC-MS-Untersuchung ergibt, dass sich ein Hauptprodukt und fünf Nebenprodukte gebildet haben. Das Hauptprodukt zeigt den Massenpeak von $m/z = 266$ des gewünschten, zweifach TMS-substituierten Produktes. Daneben sind noch vier weitere silylierte Produkte entstanden, außerdem noch ein weiteres Produkt, das keine Trimethylsilylgruppe trägt. Auffallend ist, dass die Massen der einzelnen Produkte relativ hoch sind. So hat jedes Produkt eine Masse von $m/z = 202$ oder höher. Es sind also keine kleinen Zersetzungsprodukte (wie z. B. MeS-SiMe_3 , $m/z = 120$) oder ein einfach substituiertes Produkt ($\text{MeS}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{SiMe}_3$, $m/z = 194$) entstanden. Daher müssen diese Nebenprodukte aus einer Zersetzungsreaktion und anschließenden Folgereaktionen stammen.

1.1.3 Analyse der Umsetzung von 1 mit LDA.

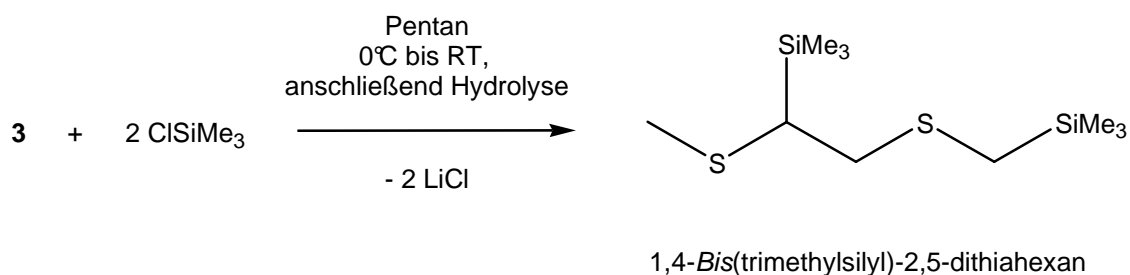
Die Umsetzung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit Lithiumdiisopropylamid nach Schema IV-6 ergibt ein pyrophores weißes Pulver **3**, das wie **1** und **2**, in unpolaren und aromatischen Lösemitteln (Pentan, Hexan, Benzol, Toluol) unlöslich ist und sich in unmittelbarem Kontakt mit THF zersetzt.



Schema IV-6: Umsetzung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit LDA.

Daher wurde auch hier die weitere Untersuchung von **3** mit Hilfe einer Umsetzung von **3** mit Chlortrimethylsilan durchgeführt.

Umsetzung von 3 mit Chlortrimethylsilan. Die Umsetzung von **3** mit zwei Äquivalenten Chlortrimethylsilan wird nach Schema IV-7 bei 0°C in Pentan durchgeführt.

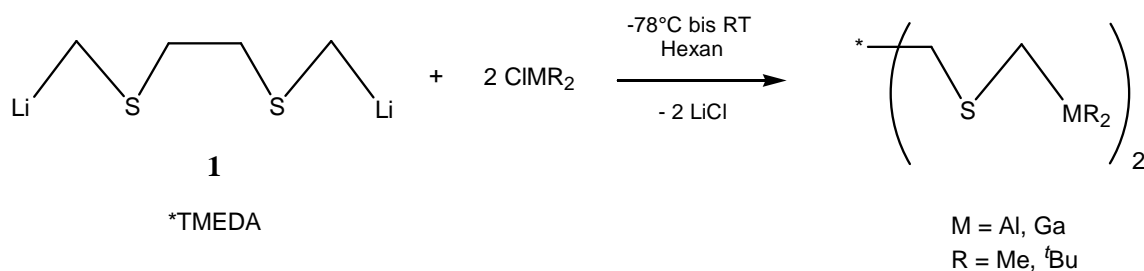


Schema IV-7: Umsetzung von **3** mit Chlortrimethylsilan.

Nach Aufarbeitung und Destillation der organischen Phasen verbleibt sehr wenig gelbes Öl im Destillationsrückstand. Von diesem Rückstand wurden die weiteren Analysen durchgeführt. Die Signale in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren weisen eindeutig zwei unterschiedliche TMS-Gruppen auf, so liegen beispielsweise die Verschiebungen der Protonen der Me_3Si -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.1 und 1.0 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Signale nicht eindeutig den übrigen Protonen-Gruppen des unsymmetrisch substituierten 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-2,5-dithiahexan zuordnen, da kein reines Produkt vorliegt und Signale von Neben- und Zersetzungsprodukten neben den Produktsignalen vorliegen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hingegen lassen sich die Hauptsignale dem unsymmetrisch substituierten 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-2,5-dithiahexan zuordnen. Die Signale der C-Atome der SiMe_3 -Gruppen befinden sich bei -0.16 und 1.8 ppm, bei 7.6 ppm liegt das Singulett für das C-Atom der SCH_2Si -Gruppe, bei 13.8 ppm das der SCH_3 -Gruppe, bei 22.4 das der SCH_2 -Gruppe und schließlich bei 34.2 ppm das Signal der SCH -Gruppe.

1.1.4 Umsetzung von **1** mit Erdmetallorganyle

Neben den Umsetzungen von **1** mit Chlortrimethylsilan wurden Umsetzungen mit verschiedenen Al- und Ga-Organyle durchgeführt. Obwohl die genaue Zusammensetzung von **1** als TMEDA-Addukt nicht geklärt werden konnte, wurde in den weiteren Umsetzungen mit Organoerdmetallchloriden von einem Addukt mit einem Molekül TMEDA ausgegangen, um Verunreinigungen durch die löslichen Organoerdmetallchloride zu vermeiden.



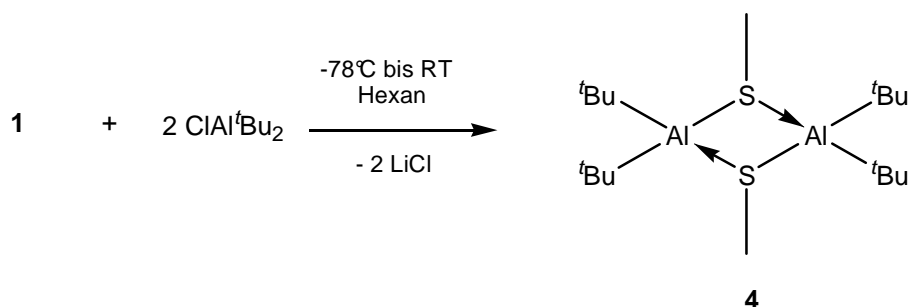
Schema IV-8: Reaktion von 1-TMEDA mit Organoerdmetallchloriden.

Syntheseversuche. Verbindung **1** wurde gemäß Schema IV-8 bei -78°C mit zwei Äquivalenten Dialkylmetallchlorid in Hexan umgesetzt.

Nach der Aufarbeitung der jeweiligen Reaktionsansätze zeigte sich, dass in keinem Fall der verwendeten Erdmetallverbindungen Dimethylaluminiumchlorid, Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid und Di-*tert.*-butylgalliumchlorid das gewünschte Produkt erhalten werden konnte. Die Dialkylaluminiumchloride bewirken eine Zersetzung von **1**, so dass aus der Verbindung nur SMe-Fragmente am Produkt verbleiben. Di-*tert.*-butylgalliumchlorid zersetzt ebenfalls **1**. Das einzig isolierbare Produkt der Reaktion aus Schema IV-8 weist jedoch keine SMe-Gruppen auf: es ist ein Addukt aus TMEDA und $^t\text{Bu}_2\text{GaCl}$.

Die Umsetzung der lithiierten Verbindung **2** mit Dimethylaluminiumchlorid erbrachte als Hauptprodukt ebenso eine Verbindung, die nur SMe-Fragmente enthielt.

Spektroskopische Charakterisierung. Bei der Umsetzung von **1** mit Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid nach Schema IV-9 erhält man *Bis-μ*-methylmercapto-*bis*-(di-*tert.*-butylaluminium) (**4**) als einziges Produkt. Dies konnte durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{27}Al nachgewiesen werden.



Schema IV-9: Umsetzung von 1 mit Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid.

Es ist nicht ganz klar, wie sich die Spaltung der Lithiumverbindung **1** vollzogen hat. Formal müßte hier Acetylen entstanden sein. Allerdings ist bei der Umsetzung keine Gasentwicklung zu bemerken. Eine Untersuchung der Lösemittel der Reaktion mittels

IR-Spektroskopie weist keine Spuren von Acetylen nach. Zersetzungsreaktionen von Dithioethern an Lithiumorganyle⁵⁹ und Übergangsmetallen^{60,61,62} sind schon beobachtet worden, allerdings konnte man an den Übergangsmetallkomplexen stets die abgespaltenen organischen Reste finden. Bei der Spaltung an Lithiumbasen wird die bessere Fluchtgruppe abgespalten, welche im Fall von **1** die SMe-Gruppe und nicht die MeSEt-Gruppe sein sollte. Bei der von D. Seebach berichteten Spaltung⁵⁹ wurde das Li-Zentrum auch nicht von einer zusätzlichen Hilfsbase (wie TMEDA) stabilisiert.

Bei der Umsetzung von **1**·TMEDA mit Dimethylaluminiumchlorid darf beim Auftauen des Reaktionsgemischs eine Temperatur von 10°C nicht überschritten werden, da sich sonst ein Polymerisationsprodukt bildet, das sich in keinem gängigen polaren oder unpolaren Lösemittel löst.

Hält man die Temperatur bei der Umsetzung von **1** mit Dimethylaluminiumchlorid stets unter 10°C, erhält man einen sehr luftempfindlichen weiß-gelben kristallinen Feststoff, bei dem es sich - analog zur Di-*tert.*-butylaluminium-Verbindung - um *Bis-μ*-methylmercapto-*bis*-[dimethylaluminium] handelt. Die Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 200 MHz) liegen im typischen Bereich bei $\delta = -0.27$ ppm für die AlCH₃-Gruppen und 1.65 ppm für die SCH₃-Gruppe.^b

Bei der Umsetzung von **1** mit Di-*tert.*-butylgalliumchlorid (s. Schema IV-8, S. 24) erhält man nach Entfernen der Lösemittel im Vakuum ein bräunlich verfärbtes Rohprodukt. Da nur ein relativ unsauberes Produkt gewonnen wurde, in dem nach ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen viel TMEDA verblieben ist, wurde das Rohprodukt in etwa 10 mL Toluol aufgenommen und bei 8°C gelagert. Es bilden sich zum einen farblose Kristalle und zum anderen recht viel brauner Rückstand, der in keinem gängigen Lösemittel löslich ist. Die Kristalle stellen ein TMEDA-Addukt aus TMEDA und ^tBu₂GaCl dar, wie die ¹H-NMR-Verschiebungen bei 1.59 (^tBu₂Ga), 1.73 (NCH₂) und 1.99 (NCH₃) ppm und die ¹³C-NMR-Verschiebungen bei 28.7 (^tBu₂Ga), 44.4 (NCH₃) und 55.1 (NCH₂) ppm belegen.

Kristallstrukturanalyse. Nach mehrwöchiger Lagerung in Toluol bei -78°C konnten von *Bis-μ*-methylmercapto-*bis*-(di-*tert.*-butylaluminium) (**4**) farblose prismatische Kristalle isoliert werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.

^b Die gleichen Ergebnisse erhält man bei der Umsetzung des Lithiumsalzes **2** mit Dimethylaluminiumchlorid.

Bis-μ-methylmercapto-*bis*-(*di-tert.*-butylaluminium) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung IV-1).

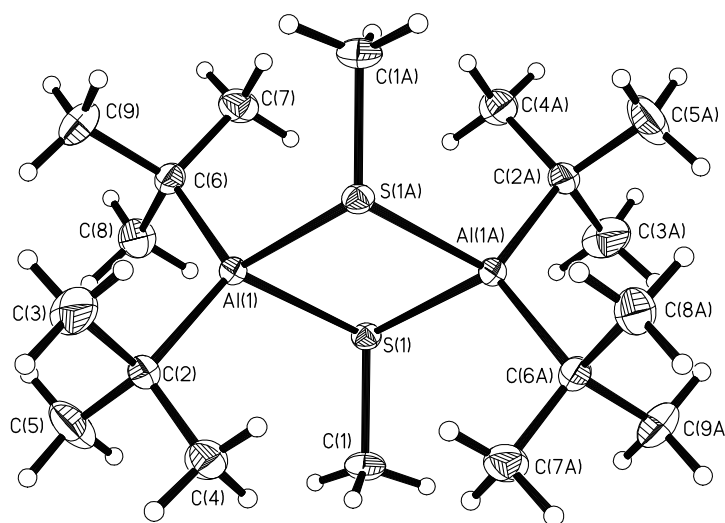


Abbildung IV-1: Kristallstruktur von *Bis-μ*-methylmercapto-*bis*-(*di-tert.*-butylaluminium) (4). Die Moleküldarstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an.

Die Verbindung dimerisiert zu einem Vierring mit einem kristallographischen Inversionszentrum in der Mitte des Al_2S_2 -Ringes. Durch Dimerisierung erhalten die Al-Atome die von ihnen bevorzugte Tetraoordination. Der Al_2S_2 -Vierring besitzt eine planare Konfiguration mit relativ gleichmäßigen Al-S-Abständen von 2.368(6) und 2.373(6) Å und S(1A)-Al(1)-S(1)-Winkeln von 87.7(2)°, bzw. Al(1A)-S(1)-Al(1)-Winkeln von 92.2(2)°. Dies widerspricht der von J. P. Oliver und R. Kumar aufgestellten Behauptung, dass die Al_2S_2 -Innenstücke derartiger Systeme grundsätzlich gefaltet mit einem Al-S-Al-Winkel von etwa 150° vorliegen sollten.⁶³ Die Al-C-Abstände sind ebenfalls sehr ähnlich und liegen bei 1.995(1) bzw. 1.997(1) Å. Die *tert.*-Butylgruppen ordnen sich im Kristall so an, dass sie sich gegenseitig sterisch möglichst wenig behindern. Daher ist der C(2)-Al(1)-C(6)-Winkel etwas aufgeweitet und beträgt 119.6(6)°. Diese Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° findet sich auch im C-C-C-Winkel der *tert.*-Butylgruppe (s. Tabelle IV-2).

Tabelle IV-2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *Bis-μ*-methylmercapto-*bis*-(*di-tert.*-butylaluminium) (4).

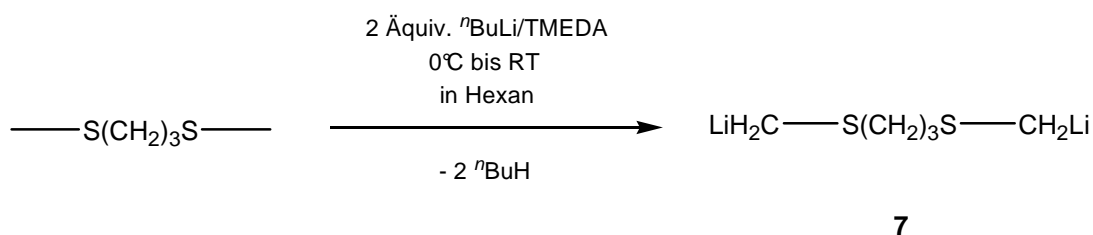
Atome	Bindungslängen [Å]	Atome	Winkel [°]
Al(1)-C(2)	1.995(1)	C(2)-Al(1)-C(6)	119.6(6)
Al(1)-C(6)	1.997(1)	C(2)-Al(1)-S(1)	116.5(4)

Al(1)-S(1)	2.373(1)	C(6)-Al(1)-S(1)	105.8(4)
S(1)-C(1)	1.818(1)	C(1)-S(1)-Al(1)	113.6(5)
C(2)-C(5)	1.522(2)	C(5)-C(2)-Al(1)	111.4(1)
C(2)-C(4)	1.525(2)	C(4)-C(2)-Al(1)	114.3(1)
C(2)-C(3)	1.540(2)	C(3)-C(2)-Al(1)	107.9(1)
		S(1A)-Al(1)-S(1)	87.8(2)
		Al(1A)-S(1)-Al(1)	92.2(2)
		C(5)-C(2)-C(4)	107.9(1)

Die Al-S-Abstände der vergleichbaren Verbindung (^tBu₂Al-S^tTrip)₂, Trip = 2,4,6-Triisopropyl-phenyl, liegen wegen des hohen sterischen Anspruchs der Trip-Gruppen in einem größeren Bereich von 2.365(3) - 2.424(4) Å.⁶⁴ Auch sind hier die internen Winkel des Al₂S₂-Vierrings wegen dieser sterischer Behinderung nicht so gleichmäßig aufgeteilt wie bei *Bis-μ*-methylmercapto-*bis*-(di-*tert*.-butylaluminium); sie liegen bei 102.0(7) und 78.0(7)°. Bei Verbindungen, in denen nur kleine organische Reste wie Methylgruppen am Al-Atom gebunden sind, sind die Al-S-Bindungslängen allerdings nicht wesentlich kürzer. [(CH₃)₂AlSCH₃]_n kristallisiert als eindimensionales, unendliches Polymer, in dem die SMe-Gruppen die Me₂Al-Gruppen in Zick-zack-Ketten überbrücken; die S-Al-Abstände liegen bei 2.345(2) - 2.351(2) Å.⁶⁵

1.2 Das 1,3-Bis-(methylmercapto)propan-Fragment

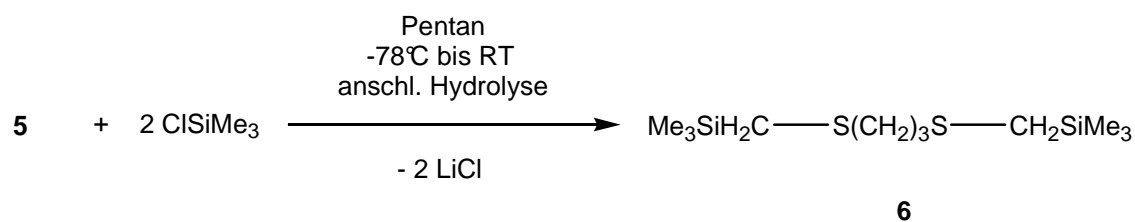
Syntheseversuche. Für die Synthese von 1,3-Bis-(lithiummethylmercapto)propan ist - analog zur Synthese von 1,2-Bis-(lithiummethyl)mercapto-ethan, s. IV1.1 - die Deprotonierung von 1,3-Bis-(methylmercapto)propan mit einem Alkylolithium-Reagens denkbar. 1,3-Bis-(methylmercapto)propan ist wie 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan über eine Reaktion von zwei Äquivalenten Natrium-methylthiolat mit 1,3-Dichlorpropan leicht zugänglich.⁵⁸ Es wurden auch hier Deprotonierungen jeweils mit *tert*.-Butyllithium (zu Produkt **5**) und einem *n*-Butyllithium/TMEDA-Komplex (zu Produkt **7**, s. Schema IV-10) durchgeführt.



Schema IV-10: Lithiierung von 1,3-Bis-(methylmercapto)propan mit ^tBuLi/TMEDA-Komplex.

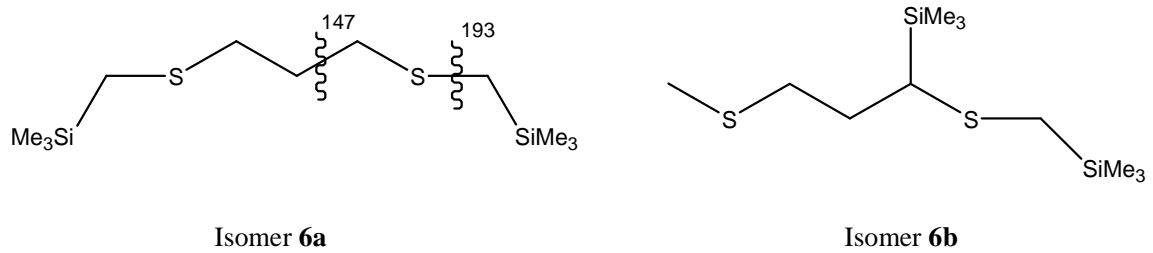
Man erhält nach Durchführung beider Experimente jeweils ein feines, gelbliches Pulver, das sich in keinem gängigen Lösungsmittel löst. Lösungsversuche mit THF führten zu einer sofortigen Zersetzung (Gasbildung und Braunfärbung). Das erschwerte die näheren Untersuchungen des Reaktionsproduktes. Auf eine C, H, S-Analyse wurde verzichtet, da bei 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)ethan (s. IV1.1) keine eindeutig interpretierbaren Werte erhalten wurden. Es wurde auch hier davon ausgegangen, dass bei Verbindung **7** ein TMEDA-Molekül koordiniert ist. Die Reaktionsprodukte **5** und **7** wurden weiter mit Chlortrimethylsilan umgesetzt und die daraus resultierenden silylierten Verbindungen genauer untersucht.

Umsetzung mit Chlortrimethylsilan. Die Umsetzung von **5** mit Chlortrimethylsilan wird bei -78°C in Pentan gemäß Schema IV-11 durchgeführt. Analog dazu wurde die Umsetzung von **7** mit Chlortrimethylsilan durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht und wässrig aufgearbeitet.



Schema IV-11: Umsetzung von 5 mit Chlortrimethylsilan.

Nach der Deprotonierung von 1,3-Bis-(lithiummethylmercapto)propan mit *tert.*-Butyllithium und anschließender Abfangreaktion erhält man laut GC-MS-Untersuchung 2 Produkte, wobei ein Produktverhältnis von Isomer **6a** zu Isomer **6b** von 2:1 mit $M^+ = 280 \text{ g/mol}$ vorliegt.



Schema IV-12: Mögliche Isomere 6a und 6b.

Schema IV-13 zeigt die möglichen Verbindungen. Die Zerfallsmuster sind nicht ähnlich. Auffallend ist, dass ein Fragment-Ion $m/z = 147$ bei Isomer **6a**, aber nicht bei Isomer **6b** auftritt, und die höhere Intensität des Fragment-Ions $m/z = 193$ bei Isomer **6b** (s. Zerfallsschema in Abbildung IV-2 und Abbildung IV-3).

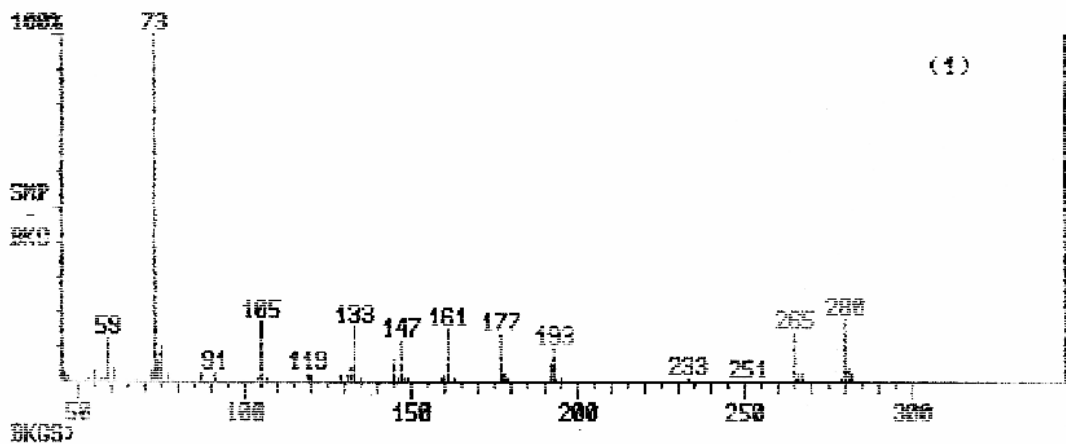


Abbildung IV-2: Massenspektrum (GC-gekoppelt) von Isomer 6a.

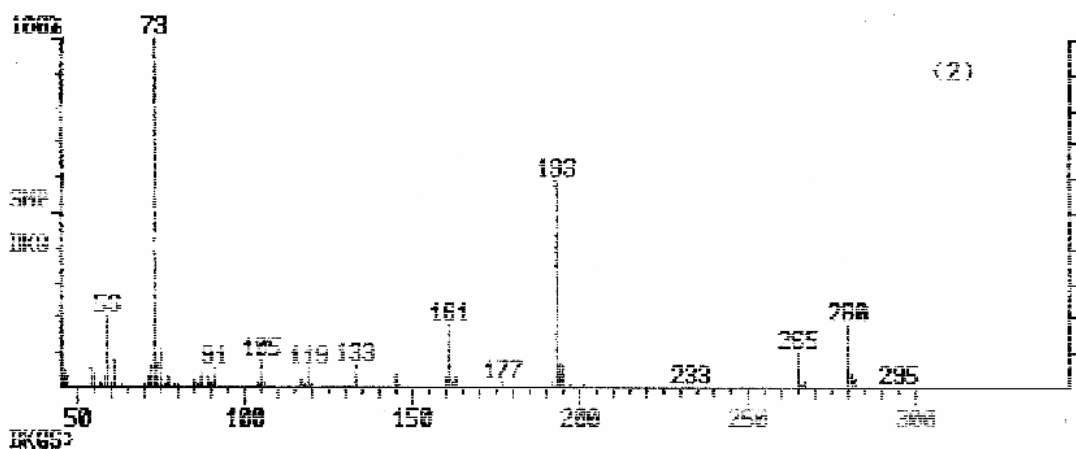


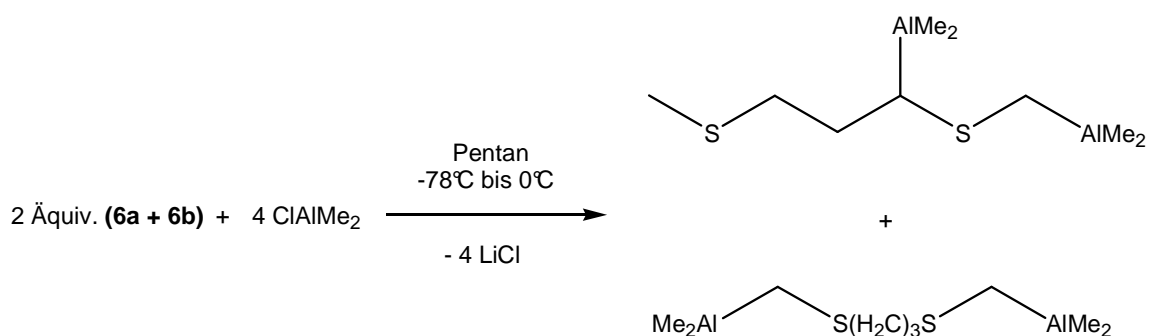
Abbildung IV-3: Massenspektrum (GC-gekoppelt) von Isomer 6b.

Da das S-Atom die α -Spaltung begünstigt, entsteht das Fragment-Ion $m/z = 193$ durch die Abspaltung eines $[\text{CH}_2\text{-SiMe}_3]$ -Fragments ($m/z = 87$). Bei Isomer **6a** werden vermutlich beide CH_2SiMe_3 -Gruppen gleichzeitig abgespalten und so ist hier das Signal weniger intensiv als bei Isomer **6b**. Das Fragment-Ion $m/z = 147$ kann nur bei Verbindung **6a** auftreten, da nur hier ein $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-SiMe}_3]$ -Fragment mit dieser Masse existiert (s. Schema IV-13).

Da die Deprotonierung mit *tert.*-Butyllithium zu unselektiv verläuft, wurde eine Lithiierung mit *n*-Butyllithium/TMEDA (zu Lithiumverbindung **7**), gefolgt von einer Abfangreaktion mit Chlortrimethylsilan (zu Verbindung **8**) durchgeführt. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt, dass im Deprotonierungsschritt wieder ein Produktgemisch entstanden ist. Aus den Signalverschiebungen und zugehörigen Integrationen lässt sich jedoch folgern, dass das Produktverhältnis der silylierten Verbindungen **8a** und **8b** 1:2 beträgt und somit genau umgekehrt zu dem Produktverhältnis von **6a** und **6b** ist.

1.2.1 Umsetzung von **6** mit Dimethylaluminiumchlorid

Trotz des Auftretens eines Produktgemisches bei der Deprotonierung von **6** wurde versucht, das Gemisch aus **6a** und **6b** mit Dimethylaluminiumchlorid nach Schema IV-14 umzusetzen, da die beiden Produkte möglicherweise durch fraktionierte Kristallisation zu trennen sind.



Schema IV-13: Umsetzung (**6a** + **6b**) mit Dimethylaluminiumchlorid.

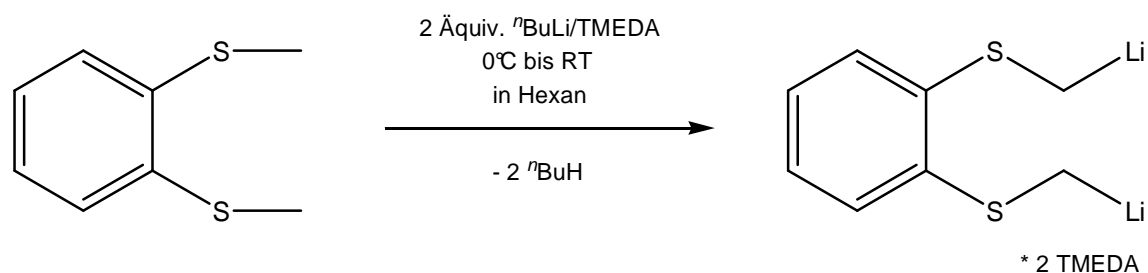
Syntheseversuche. Das Gemisch aus **6a** und **6b** wurde bei -78°C mit zwei Äquivalenten Dimethylaluminiumchlorid in Pentan umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten.

Es zeigte sich, dass auch hier kein gewünschtes Produkt isoliert werden konnte. Der erhaltene bräunliche Feststoff zersetzt sich innerhalb von 2 Tagen bei Raumtemperatur

und man erhält ein braunes Polymer, das sich in keinem polaren oder unpolaren Lösungsmittel löst. Offensichtlich bewirkt die Aluminiumverbindung bei dem 1,3-*Bis*(methylmercapto)-propan-Fragment eine ähnliche, wenn auch etwas langsamere Zersetzung als bei dem 1,2-*Bis*-(methylmercapto)ethan-Fragment (s. IV1.1.4, S. 23).

1.3 Das 1,2-*Bis*-(methylmercapto)benzol-Fragment

1,2-*Bis*-(lithiummethylmercapto)benzol wurde bereits 1999 von der Gruppe um S. Cabiddu dargestellt.⁶⁶ Es wurde hier mittels Deprotonierung von 1,2-*Bis*-(methylmercapto)benzol (**9**) sowohl mit dem ⁿBuLi/TMEDA-Komplex als auch mit der Schlosser-Base synthetisiert. 1,2-*Bis*-(lithiummethylmercapto)benzol wurde allerdings nicht isoliert, sondern *in situ* mit verschiedenen Agenzien (z.B. MeI) umgesetzt, die Folgeprodukte isoliert und charakterisiert.



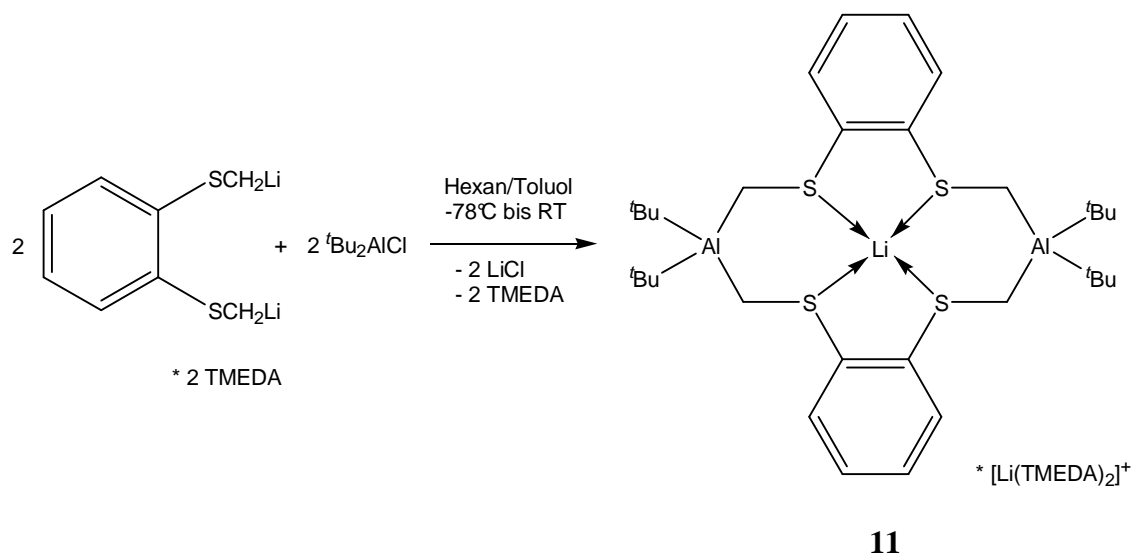
Schema IV-14: Lithiierung von 1,2-*Bis*-(methylmercapto)benzol (**9**).

Es ist möglich, eine Lithiumverbindung (**10**) aus der Reaktion von 1,2-*Bis*-(methylmercapto)benzol mit dem ⁿBuLi/TMEDA-Komplex (Schema IV-14) zu erhalten. Da sich in weiteren Umsetzungen verhältnismäßig große Mengen an TMEDA in den Folgeprodukten nachweisen ließen, wurde bei den Umsetzungen von einem Addukt mit zwei Molekülen TMEDA ausgegangen. Wie viele Moleküle TMEDA hier genau koordiniert sind, lässt sich schlecht feststellen, da **10** in keinem gängigen polaren oder unpolaren Solvens löslich ist.

1.3.1 Umsetzung von 1,2-*Bis*-(lithiummethylmercapto)benzol (**10**) mit Aluminiumorganen

Darstellung. 1,2-*Bis*-(lithiummethylmercapto)benzol (**10**) wird bei tiefen Temperaturen mit zwei Äquivalenten Dimethylaluminiumchlorid, bzw. Di-*tert*-

butylaluminiumchlorid umgesetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte erst, nachdem sich jeglicher gelber Niederschlag von **10** aufgelöst hatte, was zum Teil recht lang dauerte (48 h). Nach Aufarbeitung und dem Entfernen der Lösemittel im Vakuum verblieben stets hellgelbe Öle, die u. a. immer TMEDA enthielten. Daher wurden diese Rohprodukte wieder in Toluol gelöst und bei niedrigen Temperaturen (8°C) auskristallisiert, was sich stets über einen Zeitraum von mehreren Wochen erstreckte. Während die Produkte der Reaktion mit Dimethylaluminiumchlorid nicht ausreichend getrennt werden konnten, um eine Charakterisierung zu ermöglichen, wurde aus der Reaktion mit Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid ein kristallines Produkt der Zusammensetzung $\{[C_6H_4(o-SCH_2)_2Al^tBu_2]_2Li\} \cdot [Li(TMEDA)_2]$ (**11**) isoliert (s. Schema unten). Diese ionische Verbindung ließ sich nur schwer wieder in unpolaren Lösemitteln wie Hexan und Toluol lösen.



Schema IV-15: Umsetzung von **10** mit Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid.

In dieser Verbindung **11** liegt nur ein Äquivalent Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid pro Molekül **10** vor. Die Di-*tert.*-butylaluminium-Einheit liegt jedoch an zwei SCH₂-Gruppen gebunden vor, die von zwei unterschiedlichen $[C_6H_4(o-SCH_2)_2]^{2-}$ -Einheiten stammen. So bildet sich ein Tetrathia-Makro-Zyklus.

Spektroskopische Untersuchungen an 11. Bei der massenspektroskopischen Untersuchung (EI) von **11** wurden nur Molekülfragmente aber kein Mutterion detektiert. ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen von reinem, auskristallisiertem $\{[C_6H_4(o-SCH_2)_2Al^tBu_2]_2Li\} \cdot [Li(TMEDA)_2]$ waren aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum des öligen Rohproduktes von **11** weisen

auf eine andere Bindungssituation als die in der Kristallstruktur gefundenen hin. Das zeigen nicht nur die Signale der Aryl-Protonen, von denen mehrere Multipletts im Bereich von 7.11 bis 7.23 ppm zu erkennen sind. Auch ein Singulett bei 0.39 ppm weist darauf hin, da dies die typische Verschiebung von Protonen einer LiCH₂SPh-Gruppe ist.⁶⁷ Es kann jedoch in Lösung kein **10** vorliegen, da dieses vollkommen unlöslich ist. Im Rohprodukt scheint das Lithiumatom also noch an ein C-Atom gebunden zu sein. Es sind zwei Signale bei 1.56 und 1.57 ppm für die Protonen der ^tBuAl-Gruppen zu finden. Im Bereich für die Signale der Protonen der SCH₂Al-Gruppe sind jedoch mehrere, z. T. stark verbreiterte Singulett bei 1.63, 1.64, 1.65, 1.69 und 1.76 ppm zu erkennen, die sich z. T. überlagern. Vermutlich liegen hier unterschiedliche, z. T. offenkettige Aggregate vor. Das Signal für die Protonen der [Li(TMEDA)₂]⁺-Einheit ist bekanntermaßen nur ein verbreitertes Singulett bei 1.88 ppm.⁶⁸

Kristallstrukturanalyse. $\{[C_6H_4(o-SCH_2)_2Al^tBu_2]_2Li\} \cdot [Li(TMEDA)_2]$ (11)

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle in farblosen Nadeln.

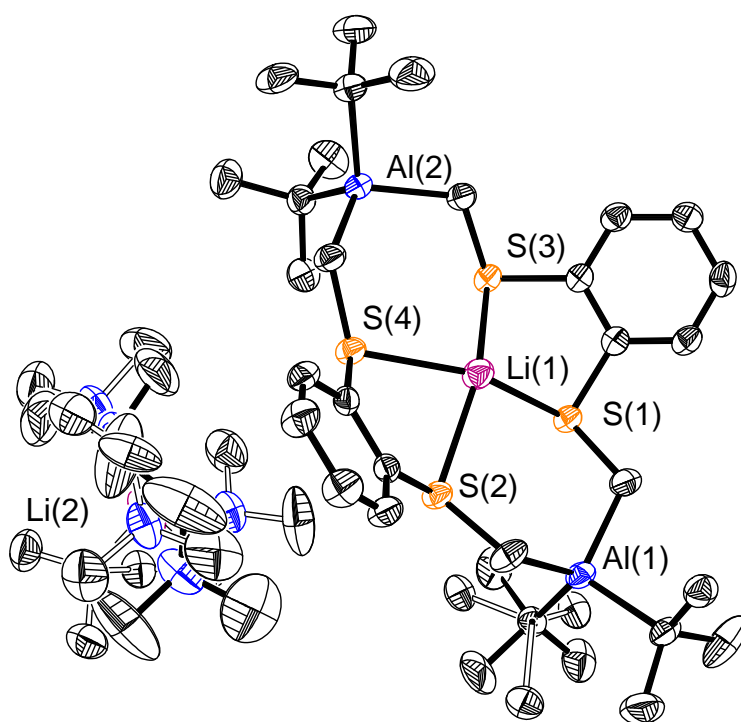


Abbildung IV-4: Röntgenstruktur von $[C_6H_4(o-SCH_2)_2Al^tBu_2]_2Li \cdot [Li(TMEDA)_2]$ (11) ohne H-Atome. Die Darstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. Die Molekülgruppe links im Bild stellt $[Li(TMEDA)_2]^+$ dar. Fehlgeordnete Positionen sind durch offene Bindungen kenntlich gemacht.

Eine der TMEDA-Gruppen der $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+$ -Einheit von **11** ist im Kristall fehlgeordnet, wie auch eine der $t\text{Bu}$ -Gruppen am Al-Atom. Aus der Kristallstruktur geht hervor, dass im Kation von **11** auf zwei formal carbanionische Zentren nur eine Al^iBu_2 -Einheit kommt.

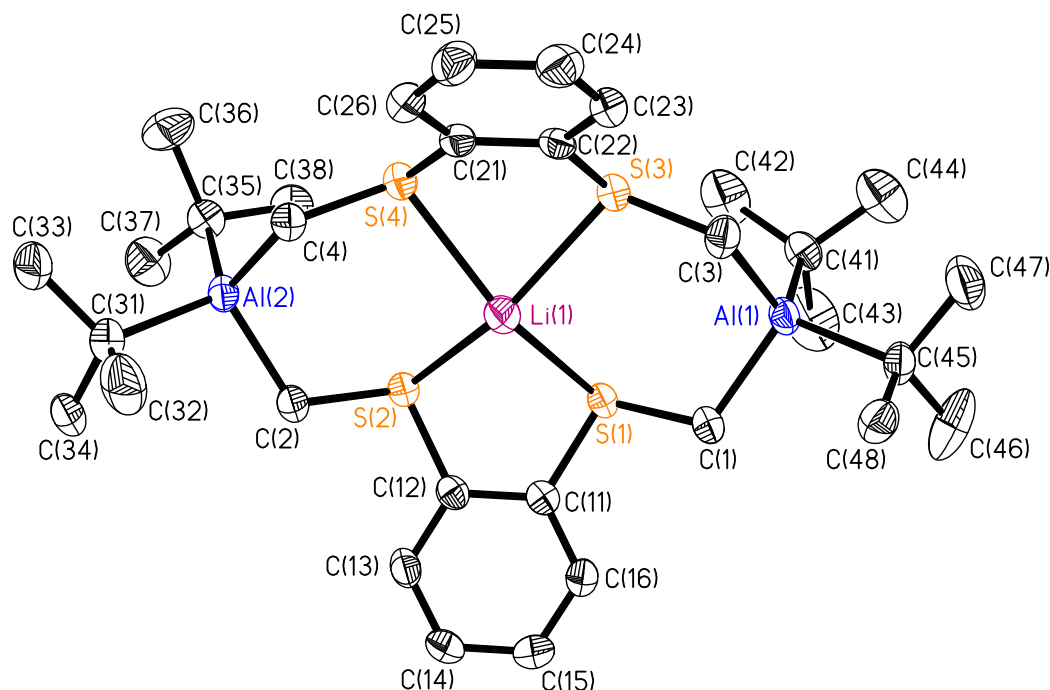


Abbildung IV-5: $\{[\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-SCH}_2)_2\text{Al}^i\text{Bu}_2]_2\text{Li}\}$ -Einheit aus $\{[\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-SCH}_2)_2\text{Al}^i\text{Bu}_2]_2\text{Li}\} \cdot [\text{Li}(\text{TMEDA})_2]$ (**11**) ohne H-Atome.

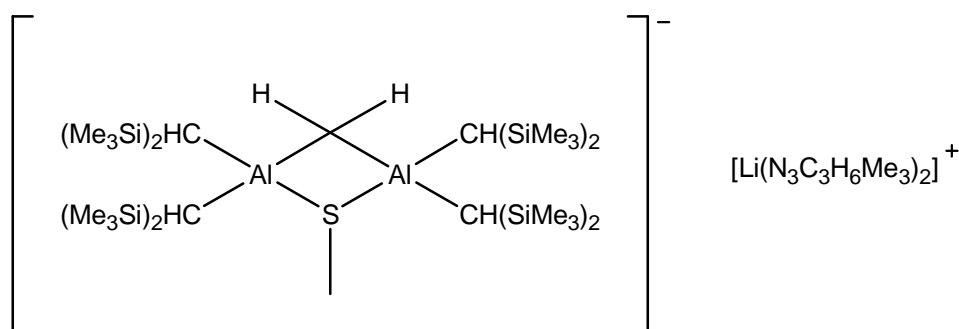
Die Bindungslängen S(1)-C(11), S(2)-C(12), S(3)-C(22) und S(4)-C(21) liegen im Bereich von 1.774(3) bis 1.786(3) Å. Die Abstände der S-Atome zu den C-Atomen der jeweils benachbarten Methyleneinheiten, S(1)-C(1), S(2)-C(2), S(3)-C(3), S(4)-C(4), liegen in einem engen Bereich von 1.782(3) bis 1.793(3) Å.

Tabelle IV-3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $\{[\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-SCH}_2)_2\text{Al}^i\text{Bu}_2]_2\text{Li}\} \cdot [\text{Li}(\text{TMEDA})_2]$ (**11**).

Atome	Bindungslängen [Å]	Atome	Winkel [°]
S(1)-C(11)	1.776(3)	C(11)-S(1)-C(1)	107.4(2)
S(1)-C(1)	1.782(3)	C(12)-S(2)-C(2)	106.7(2)
S(1)-Li(1)	2.486(6)	C(11)-S(1)-Li(1)	97.7(2)
S(2)-Li(1)	2.481(6)	C(21)-S(4)-Li(1)	94.7(2)
S(3)-Li(1)	2.485(6)	C(16)-C(11)-S(1)	122.3(3)
S(4)-Li(1)	2.513(6)	C(12)-C(11)-S(1)	118.5(2)

Al(1)-C(41)	2.015(3)	S(2)-Li(1)-S(1)	77.4(2)
Al(1)-C(3)	2.033(3)	S(2)-Li(1)-S(3)	152.1(3)
Li(1)···C(48A)	2.562(7)	C(1)-S(1)-Li(1)	114.5(2)
C(21)-C(22)	1.403(4)	C(4)-S(4)-Li(1)	108.6(2)
C(26)-C(21)	1.383(4)	C(26)-C(21)-C(22)	119.6(3)
C(45)-C(48)	1.517(4)	C(21)-C(22)-C(23)	118.8(3)
Li(2)-N(4A)	2.034(9)	C(22)-C(23)-C(24)	120.9(3)
Li(2)-N(1)	2.102(7)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(3)

Die Bindungen zwischen den C-Atomen der Methyleneinheiten und den Al-Atomen, Al(1)-C(1), Al(1)-C(3) und Al(2)-C(2), Al(2)-C(4), haben Längen zwischen 2.033(3) und 2.041(3) Å. Sie liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie die Al-C-Bindungen in dem Aluminat-Ion der Verbindung (μ -Methylen)(μ -thiomethanolato)bis{bis-[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium} (s. Schema IV-16), die zwischen 2.041(3) und 2.045(3) Å betragen.³⁰



Schema IV-16: (μ -Methylen)(μ -thiomethanolato)bis{bis[tris(trimethylsilyl)methyl]aluminium}

Die Bindungslängen der Al-Atome zu den jeweiligen tertiären C-Atomen der Butylgruppen von **11**, Al(1)-C(41), Al(1)-C(45), Al(2)-C(31), Al(2)-C(35), bewegen sich in einem Bereich von 2.014(4) - 2.027(3) Å und sind somit den Entfernungen der Al-Atome zu den Methyleneinheiten recht ähnlich.

Um die überschüssige negative Ladung auszugleichen, wird ein Li-Ion von den vier S-Atomen koordiniert und erhält so eine quadratisch pyramidale Umgebung (s. Abbildung unten). Das zweite Li-Kation liegt als Addukt mit zwei TMEDA-Liganden vor. Die vier S-Atome liegen nicht exakt in einer Ebene, sondern jeweils 0.019 Å unter [S(2) und S(3)] bzw. 0.019 Å über [S(1) und S(4)] über einer besten Ebene. Das Li(1)-Atom kommt um 0.579 Å über dieser besten Ebene zu liegen. Die Abstände von S(1), S(2) und S(3) zum zentralen Li-Atom Li(1) reichen von 2.481(6) bis 2.486(6) Å, die

Bindungslänge von S(4) zu Li(1) ist mit 2.513(6) Å hingegen etwas größer. Die ungewöhnliche Koordinationsumgebung des Li(1)-Atoms wird durch eine Wechselwirkung mit der Methylgruppe der *tert.*-Butylgruppe einer weiteren $[\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-SCH}_2)_2\text{Al}^i\text{Bu}_2]_2\text{Li}^+$ -Einheit hervorgerufen [$\text{Li}(1)\cdots\text{C}(48\text{A}) = 2.562(7)$ Å] (s. Abbildung IV-6). Es kann hier nur von einer schwachen Wechselwirkung ausgegangen werden, da die Li \cdots C-Abstände zwischen zwei Tetrameren von Methylithium mit 2.36(5) Å immer noch geringer als in Verbindung **11** sind.⁶⁹ Die Koordination einer Methylgruppe einer *tert.*-Butylgruppe an ein Li-Atom ist bereits in der Literatur beobachtet worden, wobei die Li \cdots C-Abstände mit 2.407(4) Å⁷⁰ und 2.78(1) bzw. 2.75(2) Å⁷¹ in einem ähnlichen Bereich wie in **11** liegen.

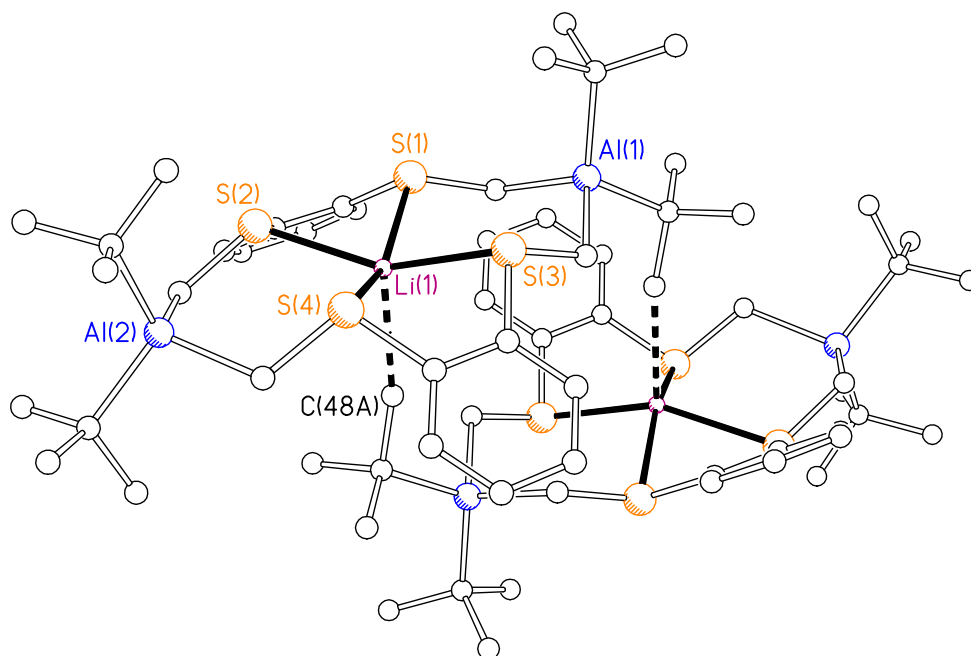
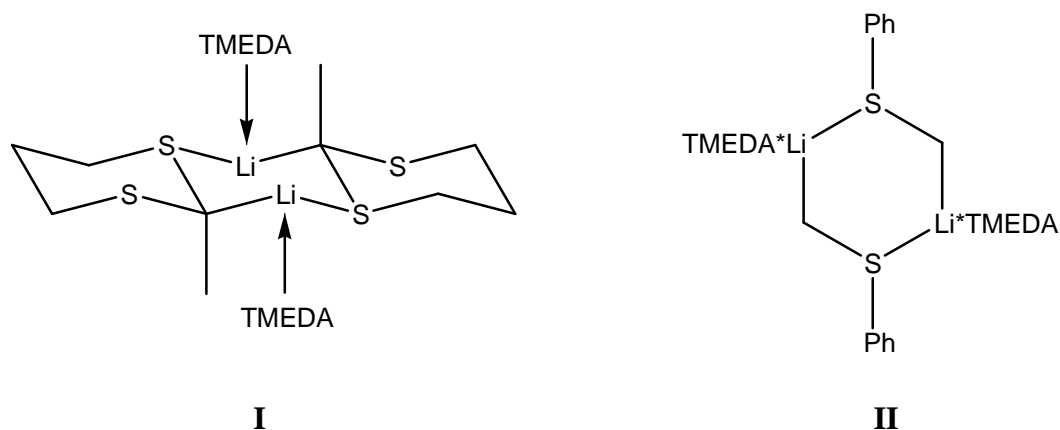


Abbildung IV-6: Ansicht der quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie des Li-Atoms der $\{[\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-SCH}_2)_2\text{Al}^i\text{Bu}_2]_2\text{Li}\}^-$ -Einheit.

Die S-Li-Abstände von $\{[\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-SCH}_2)_2\text{Al}^i\text{Bu}_2]_2\text{Li}\}^-$ sind im Vergleich zu anderen Verbindungen hingegen als relativ kurz anzusehen. So wurden in der dimeren Festkörperstruktur von 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian (als TMEDA-Komplex, s. Schema IV-17, Verbindung **I**) ein S-Li-Abstand von 2.516 Å gefunden.⁷²



Schema IV-17: Strukturen bekannter (Thiomethyl)lithium-Verbindungen.

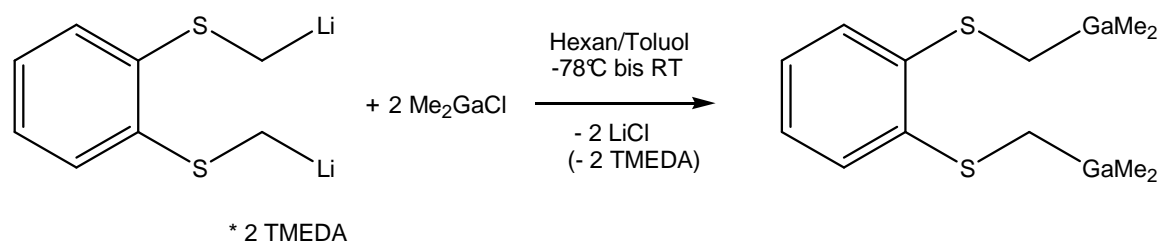
Der S-Li-Abstand in dem TMEDA-Komplex von Phenylthiomethylithium, der ebenfalls als Dimer vorliegt (s. Schema IV-17, Verbindung **II**), beträgt $2.555(3) \text{ \AA}$.⁷³ In der polymeren Struktur von $[\{\text{Li}(\text{CH}_2\text{SMe})(\text{THF})\}_\infty]$ wurden S-Li-Bindungen um $2.531(5) \text{ \AA}$ gefunden.⁶⁷ Allerdings ist bei diesen drei Verbindungen stets eine zusätzliche Donorverbindung wie TMEDA oder THF an das Li-Atom koordiniert.

Die Benzolringe in **11** liegen nicht in einer Ebene, sondern nehmen zur besten S_4 -Ebene Winkel von 20° ein. Der Winkel von C(11)-S(1)-C(1) in **11** ist mit $107.4(2)^\circ$ im Vergleich zu den Winkeln von C(12)-S(2)-C(2), C(22)-S(3)-C(3) und C(21)-S(4)-C(4) von $106.7(2) - 106.4(2)^\circ$ etwas aufgeweitet und scheint damit die etwas längere Bindung von S(4)-Li(1) auszugleichen. Diese längere Bindung spiegelt sich auch im Winkel C(21)-S(4)-Li(1) von $94.7(2)^\circ$ wieder, der etwas enger als die Winkel $96.2(2)^\circ$ [C(11)-S(1)-Li(1)], $97.7(2)^\circ$ [C(12)-S(2)-Li(1)] und $96.2(2)^\circ$ [C(22)-S(3)-Li(1)] ist. Dementsprechend weicht der C(4)-S(4)-Li(1)-Winkel mit $108.6(2)^\circ$ von den Winkeln zwischen C(1)-S(1)-Li(1), C(2)-S(2)-Li(1) und C(3)-S(3)-Li(1) ab, die zwischen $111.9(2)$ und $114.5(2)^\circ$ liegen.

In den Benzolgerüsten sind die Bindungen zwischen den S-substituierten C-Atomen etwas aufgeweitet und betragen C(11)-C(12) = $1.405(4) \text{ \AA}$ und C(21)-C(22) = $1.403(4) \text{ \AA}$. Die Abstände der anderen C-Atome der Benzolringe zueinander liegen vergleichsweise bei $1.368(5)$ bis $1.383(5) \text{ \AA}$. Die Aufweitung von C-C-Bindungen in substituierten Benzolen wurde schon häufiger beobachtet und geht mit einer Verkleinerung der C-C-C-Winkel am substituierten C-Atom einher.⁷⁴

1.3.2 Umsetzung von 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol mit Galliumorganyle

Syntheseversuche. 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol (**10**) wurde bei tiefen Temperaturen mit zwei Äquivalenten Dimethylgalliumchlorid gemäß Schema IV-18 bzw. Di-*tert.*-butylgalliumchlorid umgesetzt.



Schema IV-18: Umsetzung von 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol mit Dimethylgalliumchlorid

Nach der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes und dem Entfernen der Lösemittel im Vakuum verblieben stets hellgelbe, etwas schmierige Feststoffe, die u. a. immer TMEDA enthielten ($^1\text{H-NMR}$). Aus Toluol-Lösungen des Rohproduktes der Umsetzung mit Dimethylgalliumchlorid schied sich bei 8°C eine Verbindung kristallin ab, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale für TMEDA und die Alkylreste an Gallium aufwies, aber keine Resonanzen für Aromat-gebundene Protonen enthielt. Diese Signale können der bekannten Verbindung $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]^{75}$ zugeordnet werden. Auch bei der Umsetzung mit Di-*tert.*-butylgalliumchlorid konnten nur Verbindungen isoliert werden, die *tert.*-Butylreste am Ga-Atom und TMEDA enthielten.

2 Verbindungen mit P,S-Donorsystem

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Darstellungen und Untersuchungen von Akzeptor-Donor-Verbindungen aufgeführt, die in β -Stellung zu dem Akzeptoratom ein S-Atom und ein P-Atom als Donorzentren tragen. Die Donor- und Akzeptoratome sollten durch ein Kohlenstoffatom verbrückt werden. Es waren zwei unterschiedliche Verbindungen denkbar, die für den Aufbau derartiger Akzeptor-Donor-Verbindungen mit gemischten Donoren geeignet sind: Dimethylphosphino-methylmercapto-methan, $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ (**13**), und Dimethylphosphino-methylmercapto-ethan, $\text{MeS-(CH}_2)_2\text{-PMe}_2$ (s. Schema IV-19).



Schema IV-19: Ausgangsverbindungen für den Aufbau eines heterobifunktionellen Donorsystems.

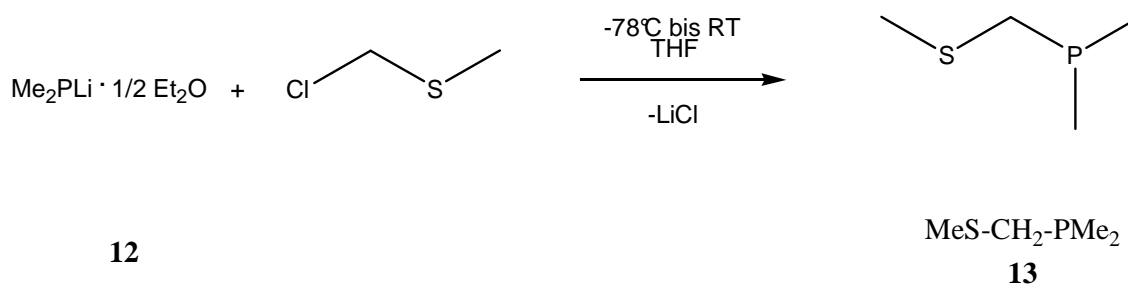
Zunächst wird die Synthese und Lithiierung von Dimethylphosphino-methylmercapto-methan, $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$, beschrieben. Danach wird auf die Eigenschaften von Dimethylphosphino-methylmercapto-methylithium, $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ (**14**), eingegangen. Anschließend wird die Umsetzung von $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ mit organischen Verbindungen der 13. und 14. Gruppe beschrieben. Die Eigenschaften der daraus resultierenden Verbindungen werden ebenfalls erläutert.

Die Synthese von Dimethylphosphino-methylmercapto-ethan, $\text{MeS-(CH}_2)_2\text{-PMe}_2$, nach Lit.⁷⁶ ist aufgrund des teuren und giftigen Eduktes 2-Chlorethyl-methylsulfid problematisch.^c Eine alternative Darstellungsmethode, die von Dimethylphosphino-methylithium und Chlormethyl-methylsulfid ausgeht, resultierte stets in einem Produktgemisch, aus dem sich das Produkt $\text{MeS-(CH}_2)_2\text{-PMe}_2$ nicht isolieren ließ. In dieser Arbeit wird daher nicht weiter auf Verbindungen mit $\text{MeS-(CH}_2)_2\text{-PMe}_2$ als Ausgangsgerüst für Akzeptor-Donor-Verbindungen mit gemischten Donorsystemen eingegangen.

^c 2-Chlorethyl-methylsulfid ist auch als Halb-Senfgas bekannt; Senfgas hat die Formel $[\text{Cl(CH}_2)_2]_2\text{S}$.

2.1 Dimethylphosphino-methylmercapto-methylithium, MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (**14**)

Darstellung. Das Edukt für die Synthese von MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (**14**) ist Dimethylphosphino-methylmercapto-methan, MeS-CH₂-PMe₂ (**13**), welches nach N. E. Miller⁷⁷ *et al.* aus Lithium-dimethylphosphid-Etherat, LiPMe₂ · ½ Et₂O (**12**), und Chlormethyl-methylsulfid, ClCH₂SMe, dargestellt wird (s. Schema IV-20). Chlormethyl-methylsulfid wird in guten Ausbeuten durch Chlorierung von Dimethylsulfid mit Sulfurylchlorid dargestellt.⁷⁸



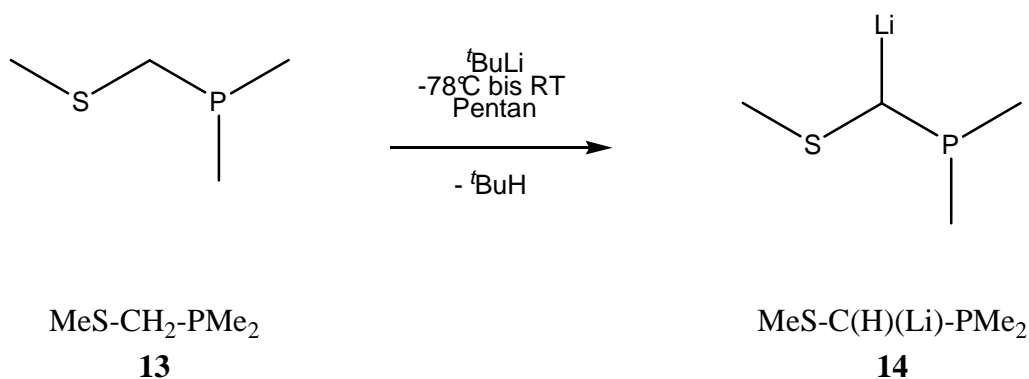
Schema IV-20: Darstellung von MeS-CH₂-PMe₂ (**13**).

Miller *et al.* verwendeten statt LiPMe₂ · ½ Et₂O eine Lösung aus Lithium-dimethylphosphid in THF, die durch Reduktion von Chlordimethylphosphin und Li-Folie frisch dargestellt wurde, deren LiPMe₂-Gehalt aber nicht genau bestimmt war. Besser ist hier die Verwendung von LiPMe₂ · ½ Et₂O, das genau eingewogen und frisch in THF gelöst verwendet werden kann. Dies ist wichtig, da nach ca. zwei Stunden die Zersetzung des Lösemittels durch LiPMe₂ beginnt.⁷⁹ Das MeS-CH₂-PMe₂ wurde von Miller *et al.*⁷⁷ nicht von dem verwendeten Lösemittel THF getrennt, weswegen sie auch keine Ausbeuten angaben. Die Abtrennung von THF gelingt sehr gut mittels Destillation, da MeS-CH₂-PMe₂ einen Siedepunkt von 50°C bei 17 Torr besitzt. Die Verwendung von THF ist bei dieser Synthese unumgänglich, da die Umsetzung von ClCH₂SMe und LiPMe₂ · ½ Et₂O in unpolaren Lösemitteln dazu führt, dass bis zu 25% Tetramethyl-diphosphin, Me₂P-PMe₂, als Nebenprodukt erhalten werden. Tetramethyl-diphosphin hat ungefähr den gleichen Siedepunkt wie MeS-CH₂-PMe₂ und ist daher nicht durch Destillation abtrennbar.

MeS-CH₂-PMe₂ ist eine sehr luftempfindliche, farblose Flüssigkeit. Die von Miller *et al.*⁷⁷ beschriebene Selbstentzündlichkeit von MeS-CH₂-PMe₂ konnte für die Reinsubstanz nicht bestätigt werden, tritt jedoch bei einem relativ hohen Gehalt von Tetramethyldiphosphin auf, da letzteres pyrophor ist.

Eine andere Synthesemethode für $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ wäre die Umsetzung von Chlordimethylphosphin mit (Methylthiomethyl)lithium, LiCH_2SMe , wodurch sich die Lithiierung des Chlordimethylphosphin erübrigen würde. (Methylthiomethyl)lithium, LiCH_2SMe , ist durch direkte Lithiierung von Dimethylsulfid leicht zugänglich.²⁵ Die Umsetzung dieser Verbindungen sowohl in unpolaren (Hexan) wie auch in polaren (THF) Lösemitteln resultiert jedoch stets in einem Produktgemisch aus sehr vielen verschiedenen phosphorhaltigen Verbindungen ($^{31}\text{P-NMR}$).

Methylmercapto-dimethylphosphino-methylithium, $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$, wird durch Lithiierung von $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ mit *tert.*-Butyllithium nach Schema IV-21 erhalten.



Schema IV-21: Darstellung von $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ (14).

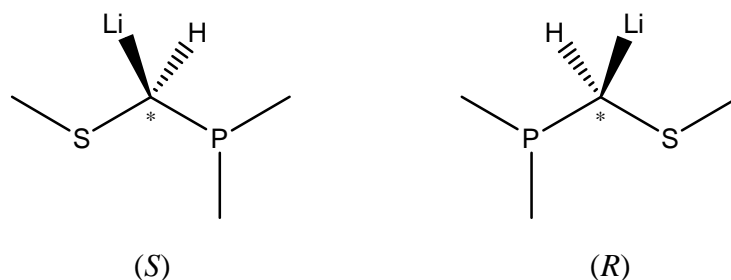
Die Lithiierung von $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ gelingt mit *tert.*-Butyllithium glatt und in hohen Ausbeuten. $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ fällt dabei als unlöslicher, gelblicher, sehr luftempfindlicher Niederschlag aus dem unpolaren Lösemittel aus und kann gut abfiltriert, mit Pentan oder Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Wird $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ in Kontakt mit Luft gebracht, fängt es sofort an zu brennen. Von der Handhabung von $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ unter N_2 als Schutzgas muß an dieser Stelle abgeraten werden, da es bei einer Darstellung zu einem explosionsähnlichen Zerfall von $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ kam. In THF ist $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ zwar löslich, zersetzt sich aber relativ schnell innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde bei Raumtemperatur.

Spektroskopische Charakterisierung. In der Veröffentlichung von Miller *et al.*⁷⁷ werden die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen von $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ aufgeführt; $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren fehlen und werden daher hier erwähnt.

Die ^{31}P -Resonanz (C_6D_6) von $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ liegt erwartungsgemäß im hohen Feld bei -53.5 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum lassen sich die Signale anhand der Kopplungen gut zuordnen. So findet man ein Dublett für die CH_3P -Gruppen bei 13.19 ppm ($^1J_{\text{CP}} =$

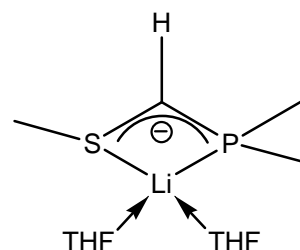
15.7 Hz). Relativ nah dazu sieht man ein kleineres Dublett für die CH_3S -Gruppe bei 17.04 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz). Die Resonanz der CH_2 -Gruppe ist bei 35.14 ppm zu finden und ist ebenso durch den ^{31}P -Nucleus in ein Dublett aufgespalten. Die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante beträgt hier 21.8 Hz und ist im Vergleich zu der Kopplungskonstante der CH_3P -Gruppen relativ groß, liegt aber im normalen Bereich einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung, die einen Bereich von 11 bis 300 Hz überstreichen kann.⁸⁰

Die rasche Zersetzung von THF durch $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ erschwert die spektroskopische Untersuchung. Da sich die Verbindung innerhalb einer halben Stunde in Lösung zersetzt, konnten keine ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Aufnahme von ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren (D_8 -THF) ist jedoch möglich. **14** sollte als racemisches Gemisch vorliegen, wobei die beiden Methylgruppen am P-Atom diastereotop sind, wenn **14** in der Form vorliegt, wie sie in Schema IV-22 aufgezeichnet ist. Somit sollten die zwei PMe -Gruppen zwei Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum verursachen.



Schema IV-22: Enantiomerenpaar von **14**

Im ^1H -NMR-Spektrum ist jedoch nur ein Dublett bei $\delta = 0.86$ ppm zu erkennen ($^2J_{\text{HP}} = 3.2$ Hz). Somit ist entweder die Inversionsbarriere am P-Atom im racemischen Gemisch von **14** so stark erniedrigt, dass ihre Unterscheidbarkeit nicht gegeben ist, oder die Verbindung liegt in einer symmetrischen Form vor. Ein mögliches Beispiel dafür ist in Schema IV-23 zu sehen. Die Gruppe um H. H. Karsch hat eine Vielzahl von Lithiumverbindungen mit Diphosphinmethanidliganden des Typs $\text{L}_x\text{Li}[\text{R}_2\text{P-C(Y)-PR}_2]$ ($\text{L} = \text{Co-Ligand}$, z. B. TMEDA oder THF, $\text{R} = \text{Me, Ph}$ und $\text{Y} = \text{PMe}_2$ ⁸¹, SiMe_3 ⁸², H ⁸²) strukturell untersucht und bei diesen einen vergleichbaren Chelatvierring LiPCP als Strukturmotiv gefunden.⁸³ Es ist somit nicht unwahrscheinlich, dass Verbindung **14** in THF-Lösung in der in Schema IV-23 gezeigten Form vorliegt.



Schema IV-23

Für das Proton der Methingruppe ist ein stark verbreitertes kleines Dublett bei 1.11 ppm (${}^2J_{\text{HP}} = 29.8$ Hz) zu erkennen, das von dem Proton der CH-Gruppe stammt. Die Verbreiterung des Dubletts wird hier vermutlich durch das Kern-Quadrupolmoment von ${}^7\text{Li}$ ausgelöst. Das Signal der CH_3S -Gruppe taucht als Singulett bei 1.82 ppm auf. Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist für $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ ein Singulett bei -28.4 ppm zu sehen. Von $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ konnte kein Massenspektrum (EI) erhalten werden. Die Substanz zersetzt sich bei ca. 250°C ohne vorher zu schmelzen. Es konnte hingegen eine Elementaranalyse angefertigt werden, welche die Identität von $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ bestätigt.

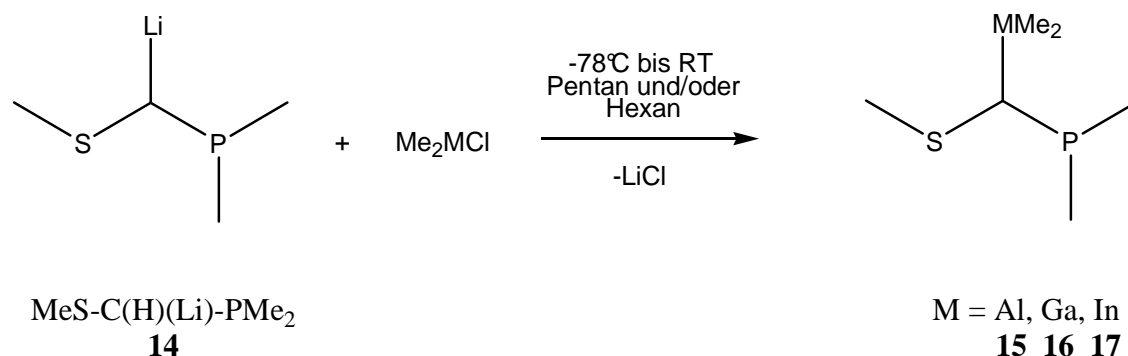
2.2 Verbindungen der Gruppe 13

In diesem Kapitel werden die Synthesen, Strukturen und Reaktivitäten von μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Erdmetallorganyle vorgestellt. Diese Verbindungen tragen in β -Stellung zu dem Metallatom zwei unterschiedliche Donoratome: ein P- und ein S-Atom. Beide Donoratome sind dabei durch eine Methineinheit vom jeweiligen Metallatom getrennt.

2.2.1 *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylerdmetall]-Verbindungen*

Zunächst werden die Synthesen, Eigenschaften und Reaktivitäten von *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylaluminium]*, $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**15**), *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylgallium]*, $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**), und *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylindium]*, $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**17**), beschrieben. Es sind die einfachsten Vertreter der μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Erdmetallorganyle, da sie mit Methylgruppen die kleinsten organischen Substituenten an den Metallzentren und den Donoratomen tragen.

Darstellung. Dimethylaluminium-, -gallium- und -indiumchlorid werden bei tiefer Temperatur (-78°C) mit $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ (**14**) in Pentan oder Hexan zu den entsprechenden μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Erdmetallorganyle umgesetzt (s. Schema IV-24).



Schema IV-24: Darstellung der Erdmetall-Verbindungen mit P, S-Donorsystem.

[MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ (**15**) und [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ (**16**) werden durch Kristallisation aus dem unpolaren Lösemittel bei niedriger Temperatur (8°C) als farblose Kristalle erhalten. Die Indiumverbindung, [MeS-C(H)(InMe₂)-PMe₂]₂ (**17**), fällt zunächst gar nicht aus. Wird das Lösemittel aber komplett entfernt, verbleibt ein weißes, sirupöses Öl, das nach einigen Tagen bei Raumtemperatur durchkristallisiert. Sind die Verbindungen **15** bis **17** einmal auskristallisiert und getrocknet, sind sie nur schlecht wieder in Hexan oder Pentan löslich. Im Gegensatz zum Edukt MeS-C(H)(Li)-PMe₂ entzündeten sich die Erdmetallverbindungen nicht von selbst an Luft, sondern zersetzen sich langsam. Sie reagieren allerdings bei der Hydrolyse heftig unter Bildung von flüchtigen, sehr geruchsintensiven Thiol- und Phosphin-Verbindungen.

Spektroskopische Charakterisierung. Die Identität der Verbindungen [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ und [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ wurde durch NMR-Spektroskopie der Kerne ¹H, ¹³C, ³¹P, im Fall von [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ zusätzlich durch ²⁷Al-NMR, durch Massenspektrometrie und mit Elementaranalysen bewiesen. Im Fall von [MeS-C(H)(InMe₂)-PMe₂]₂ wurde die Identität durch die NMR-Spektroskopie der oben genannten Kerne und mit Massenspektrometrie bewiesen. In den Massenspektren der Verbindungen wird jeweils ein Molekülpeak detektiert, der für das Vorliegen von dimeren Spezies spricht. In den Kristallstrukturanalysen von [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ und [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ wurden jeweils dimere Verbindungen charakterisiert. Beide Moleküle dimerisieren im Festkörper über M-P-Donor-Akzeptor-Bindungen zu Sechsringen. In den bei Raumtemperatur (25°C) aufgenommenen NMR-Spektren wird ebenfalls das Vorhandensein dimerer Spezies im gelösten Zustand bestätigt. Die NMR-Spektren von [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ und [MeS-C(H)(InMe₂)-PMe₂]₂ erfahren durch die Kernquadruplomenten von ²⁷Al und ¹¹⁵In z. T. sehr starke

Linienverbreiterungen. Beispielhaft für diese Verbindungen werden die NMR-Spektren von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ diskutiert.

Läge $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ als monomere Spezies in Lösung vor, sollte man ein Spektrum beobachten, das jeweils ein Dublett für die beiden CH_3P -Gruppen, je ein Dublett für die CH_3Ga -Gruppen und die Methingruppe und zusätzlich ein Singulett für die CH_3S -Gruppe zeigt. Die Dubletts werden durch $^1J_{\text{HP}}$ -Kopplung mit dem ^{31}P -Nucleus hervorgerufen. In Abbildung IV-7 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (D_8 -Toluol, 400 MHz) zu sehen.

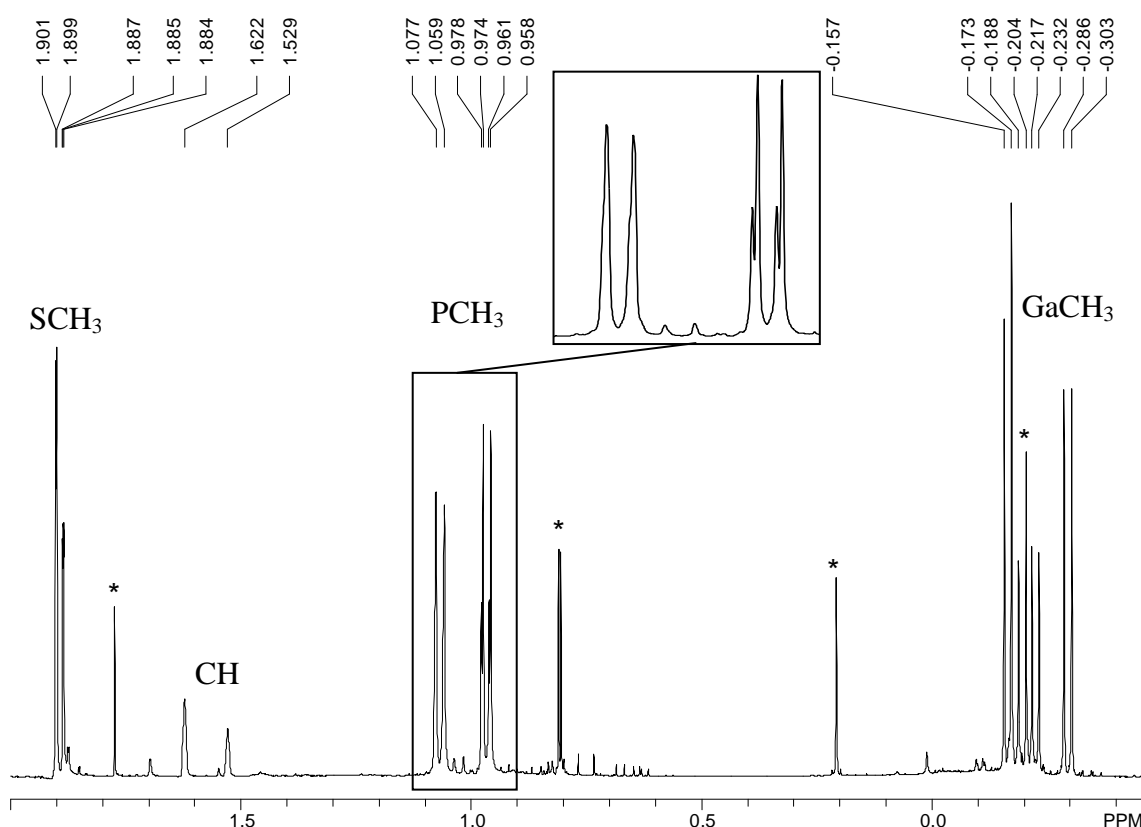


Abbildung IV-7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (16) bei RT. Die mit (*) gekennzeichneten Signale stammen von Schliffett, bzw. einem Nebenprodukt, das aus der Umsetzung mit nicht ganz sauberem $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ stammt.

Man erkennt deutlich die doppelte Anzahl aller erwarteten Signale. Aufgrund der Verschiebungen lassen sich zunächst grob die einzelnen Molekülgruppen zuordnen. Bei 1.89 und 1.90 ppm ist in Abbildung IV-7 jeweils ein Singulett für die Protonen der CH_3S -Gruppen zu finden. Bei 1.53 und 1.62 ppm sind zwei verbreiterte Singulett zu erkennen, die jeweils dem Proton zweier CH -Gruppen zuzuordnen sind. Vermutlich liegt hier ein Dublett vor, hervorgerufen durch Kopplung mit dem ^{31}P -Kern, das wegen des geringen Betrags der $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante nicht aufgelöst ist. Der geringe Betrag der Kopplungskonstante liegt vermutlich nicht nur am *trans*-Einfluß der PMe_2 -

Gruppen, der die Bindung zwischen C-Atom und H-Atom der Methingruppe aufweitet, sondern auch an der geringen Elektronegativität des Ga-Substituenten.⁸⁴

Weiterhin sind im Bereich der Signalgruppe für die Protonen der CH_3Ga -Gruppen (von -0.30 bis -0.16 ppm) acht Signale zu sehen, die vier Dubletts beinhalten. Ein Teil des Dubletts bei -0.18 ppm wird vom Dublett bei -0.16 ppm überlagert und tritt erst bei Abkühlung auf -23°C zu Tage (s. Abbildung IV-8); an den anderen Signalen ist hierbei keinerlei Veränderung zu sehen.

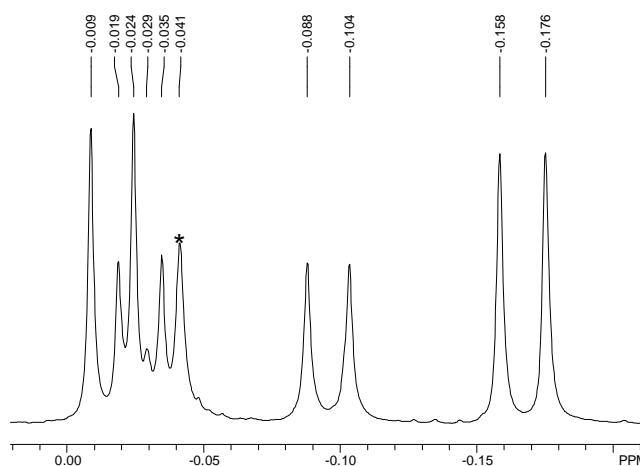


Abbildung IV-8: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 16, aufgenommen bei -23°C .

Die Dubletts werden hier von zwei ^{31}P -Atomen hervorgerufen, was man an den zwei unterschiedlichen $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von 6.9 Hz (bei $\delta = -0.31$ und -0.22 ppm) und 6.3 Hz (bei $\delta = -0.18$ und -0.16 ppm) ablesen kann.

Die Verschiebungen für die Protonen der PCH_3 -Gruppen befinden sich im Bereich von

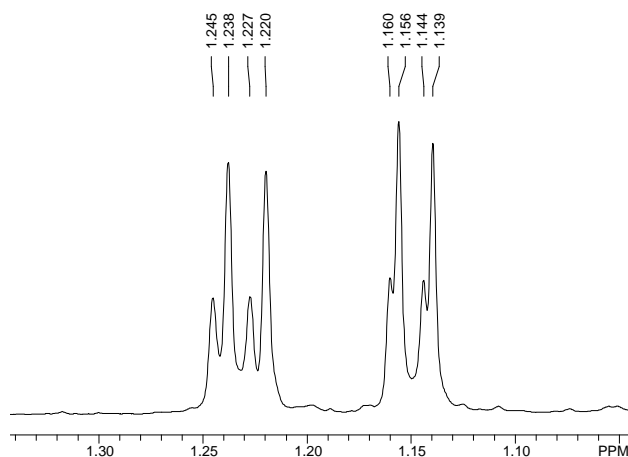


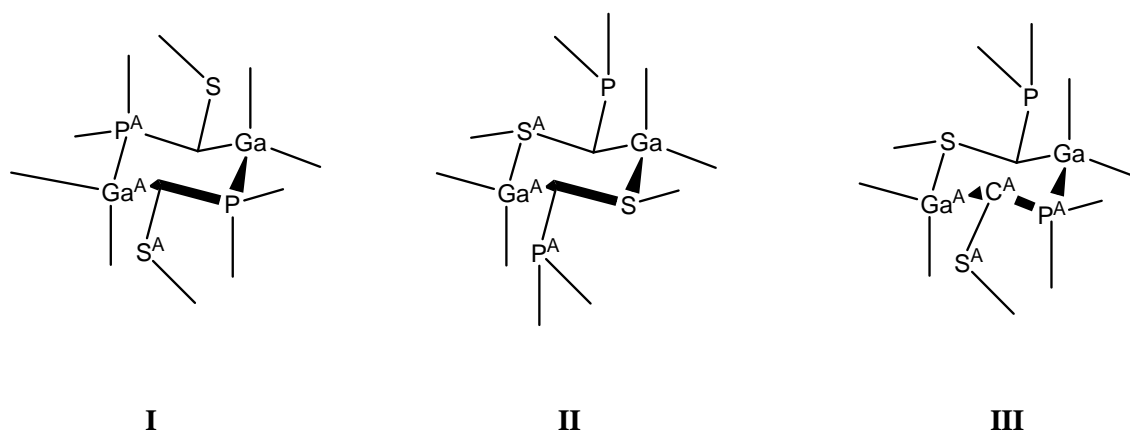
Abbildung IV-9: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 16, aufgenommen bei $+88^\circ\text{C}$.

0.97 und 1.07 ppm. Das Signal bei 0.97 ppm beinhaltet zwei Dubletts mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung von je 6.6 Hz. Im zweiten Signal bei 1.07 ppm deutet eine Schulter ebenfalls auf zwei Dubletts ($^2J_{\text{HP}} = 7.2$ Hz) hin, allerdings sind hier die Signale zu stark überlagert, um sie genau erkennen zu können. Erhöht man die Meßtemperatur auf $+88^\circ\text{C}$, sind die beiden Dubletts voneinander zu

unterscheiden (s. Abbildung IV-9). An den anderen Signalen ist keine Veränderung zu bemerken.

Die beobachteten doppelten Signalsätze legen das Vorhandensein verschiedener Konformere von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)}\text{-PMe}_2\text{)]}_2$ nahe. Es sind verschiedene dimere Spezies für $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)}\text{-PMe}_2\text{)]}_2$ möglich, bei denen durch Koordination der

Donoratome S und P an die Ga-Atome deren Koordinationssphären abgesättigt werden (s. Schema IV-25):



Schema IV-25: Mögliche dimere Aggregationsisomere von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (16). In diesem Schema sind die jeweils energieärmsten Konformere von I, II und III aufgezeichnet.

- Isomer **I**: beide P-Atome koordinieren an die Ga-Atome.
- Isomer **II**: beide S-Atome koordinieren an die Ga-Atome.
- Isomer **III**: je ein P-Atom und ein S-Atom koordinieren an die Ga-Atome.

Quantenchemischen Berechnungen (B3LYP/6-311G*) zufolge liegen die Energien der verschiedenen Konformere von **II** und **III** weit über denen der Konformere von **I**. Vergleicht man hier die jeweils energieärmsten Konformere untereinander, so liegt das energieärmste Konformer von **III** 28.1 kJ/mol und das energieärmste Konformer von **II** 54.6 kJ/mol über dem energieärmsten Konformer von **I**, welches somit mit großer Wahrscheinlichkeit hier vorliegt (s. a. Kap. IV2.2.1.1, Theoretische Betrachtungen zu $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$).

Zusätzlich können anhand des Signalmusters im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Isomere **III** und **II** ausgeschlossen werden. Zum einen sollte sich im Isomer **III** die Verschiebung der Protonen einer koordinierten SMe-Gruppe stark von einer nicht koordinierten unterscheiden. Auch würde der ^{31}P -Kern der nicht koordinierten PMe_2 -Gruppe - neben einer stärker ins Hochfeld verschobenen Signalgruppe - für ein komplizierteres Aufspaltungsmuster v. a. bei den Protonen der GaMe_2 -Gruppen sorgen, da hier $^3J_{\text{HP-}}$, $^4J_{\text{HP-}}$ und $^5J_{\text{HP-}}$ -Kopplungen von zwei magnetisch unterschiedlichen ^{31}P -Kernen vorlägen. Zum anderen sollten die Signale der Methylgruppen am Ga-Atom im Isomer **II** einfacher sein, da hier nur $^4J_{\text{HP-}}$ und $^5J_{\text{HP-}}$ -Kopplungen mit dem P-Kern auftreten könnten. Im obigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (auf S. 45) sind jedoch die Beträge der

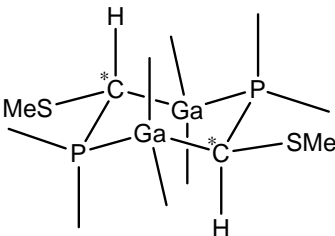
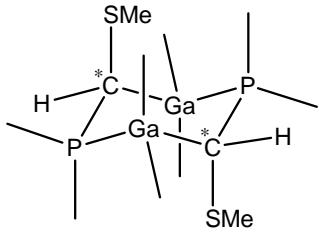
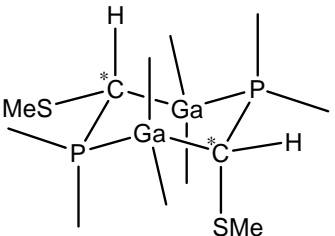
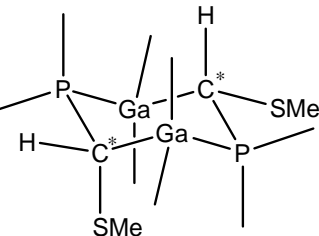
Kopplungskonstanten der Dubletts der Protonen der GaMe-Gruppen zu groß für ${}^4J_{\text{HP}}$ - oder ${}^5J_{\text{HP}}$ -Kopplungen.

Aus den genannten Gründen kann bei den entstandenen Dimeren von **15** von Konformeren von **I** ausgegangen werden.

Da hier pro Dimer zwei Stereozentren vorliegen, muß man die verschiedenen Stereoisomere beachten. Mit n Stereozentren ergeben sich 2^n verschiedene Verbindungen, abzüglich möglicher *meso*-Verbindungen. Somit ergeben sich für die Konformere von **I**

- die *meso*-Form, die laut Berechnungen am stabilsten ist, wobei die SMe-Gruppen in äquatorialer Position stehen (weiterhin als *meso*-Form_{eq} benannt),
- das racemische Gemisch, in dem eine SMe-Gruppe axial im Molekül steht und dessen Enantiomere energetisch laut Berechnungen 13.4 kJ/mol über den *meso*-Form liegen und
- die *meso*-Form, in der beide SMe-Gruppen axial stehen und die energetisch laut Berechnungen 23.6 kJ/mol über der *meso*-Form liegt, in der die SMe-Gruppen äquatorial stehen (*meso*-Form_{ax}; s. Tabelle unten).

Tabelle IV-4: Mögliche Konformere von **I**.

<i>meso</i> -Formen	 <p>(<i>R,S</i>); SMe-Gruppen eq</p>	 <p>(<i>S,R</i>); SMe-Gruppen ax</p>
racemisches Gemisch	 <p>(<i>R,R</i>)</p>	 <p>(<i>S,S</i>)</p>

Das racemische Gemisch sollte nicht nur von den *meso*-Formen unterschiedliche Signalmuster im NMR-Spektrum aufweisen, sondern auch mehr Signale verursachen.

So müssten je Enantiomer zwei verschiedene Signale für die Protonen der SMe-Gruppen, vier für die Protonen der PMe-Gruppen, zwei Signale für die CH-Gruppen und zwei für die Protonen der GaMe-Gruppen auftreten. Dies ist jedoch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** nicht der Fall. Folglich können hier nur die *meso*-Form_{eq} und die *meso*-Form_{ax} nebeneinander vorliegen, obgleich Berechnungen für das racemische Gemisch eine niedrigere Energie als für die *meso*-Form_{ax} vorhersagen und die beiden *meso*-Formen beim Aufheizen auf $+88^\circ\text{C}$ auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie nicht ineinander überführbar sind.

Die Signalmuster liegen im Verhältnis 60% zu 40% zueinander vor. Da laut Berechnungen die *meso*-Form_{eq} das stabilere Produkt ist, sollte es hier im Überschuss vorliegen. Somit lassen sich die Signale in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie folgt zuordnen: die Dubletts bei -0.30 ($\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$ Hz) und -0.16 ppm ($\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 6.3$ Hz) gehören zu der *meso*-Form_{eq}, ebenso die Dubletts bei 0.97 ($\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$, $^2J_{\text{HP}} = 6.6$ Hz) und 1.07 ($\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$, $^2J_{\text{HP}} = 7.2$ Hz) ppm, sowie das Singulett bei 1.62 ppm für das Methinproton und das Singulett für die Protonen der SMe-Gruppen bei 1.90 ppm. Unter den Dubletts bei 0.97 und 1.07 ppm liegen auch die Dubletts der Protonen der PMe-Gruppen der *meso*-Form_{ax}. Weiterhin gehören die Dubletts bei -0.22 ($\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$ Hz) und -0.18 ($\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 6.3$ Hz) zur *meso*-Form_{ax}, sowie das breite Singulett bei 1.53 ppm für das Methinproton und das Singulett bei 1.89 ppm für die Protonen der SMe-Gruppen.

Der oben diskutierte doppelte Signalsatz lässt sich ebenso im $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum finden. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum findet man je ein Singulett bei $\delta = -16.0$ (*meso*-Form_{eq}) und -17.1 ppm (*meso*-Form_{ax}). Im ^1H -entkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (s. Abbildung IV-10) findet man die Signale für die vier C-Atome der CH_3Ga -Gruppen als Dubletts bei -8.7 ($^2J_{\text{CP}} = 20$ Hz), -8.4 ($^2J_{\text{CP(A)}} = 21$ Hz), -8.2 ($^2J_{\text{CP(A)}} = 28$ Hz) und -8.0 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 30$ Hz). Die Signale bei -8.7 und -8.4 ppm sind den axial stehenden C-Atomen zuzuordnen, die Signale bei höherer Frequenz den äquatorial stehenden C-Atomen. Diese Zuordnung kann hier aufgrund der Kopplungskonstanten getroffen werden, da Kopplungskonstanten äquatorialer Gruppen aufgrund der kürzeren Bindungen (stärkerer s-Charakter) zum Heterokern gemeinhin größer als die Kopplungskonstanten axialer Gruppen sind.⁸⁴ Hier gehören laut HSQC-NMR-Untersuchung die Signale bei -8.4 und -8.2 ppm zu den C-Atomen der GaMe-Gruppen der *meso*-Form_{eq}.

Man findet auch für die C-Atome der PCH₃-Gruppen vier Dubletts, durch deren Kopplungskonstante sich ebenfalls eine Unterscheidung in axiale und äquatoriale Gruppen treffen lässt: bei 7.2 ($^1J_{CP} = 27.2$ Hz) und 8.1 ($^1J_{CP(A)} = 27.3$ Hz) ppm für die äquatorialen und bei 9.9 ($^1J_{CP} = 14.4$ Hz) und 10.2 ($^1J_{CP(A)} = 13.6$ Hz) ppm für die axialen C-Atome. Die Signale bei 7.2 und 9.9 ppm ist wieder der *meso*-Form_{eq} zuzuordnen. Bei 20.8 ($^3J_{CP} = 2.5$ Hz) und 21.1 ($^3J_{CP(A)} = 2.4$ Hz) ppm lassen sich die Dubletts für die C-Atome der SCH₃-Gruppen lokalisieren.

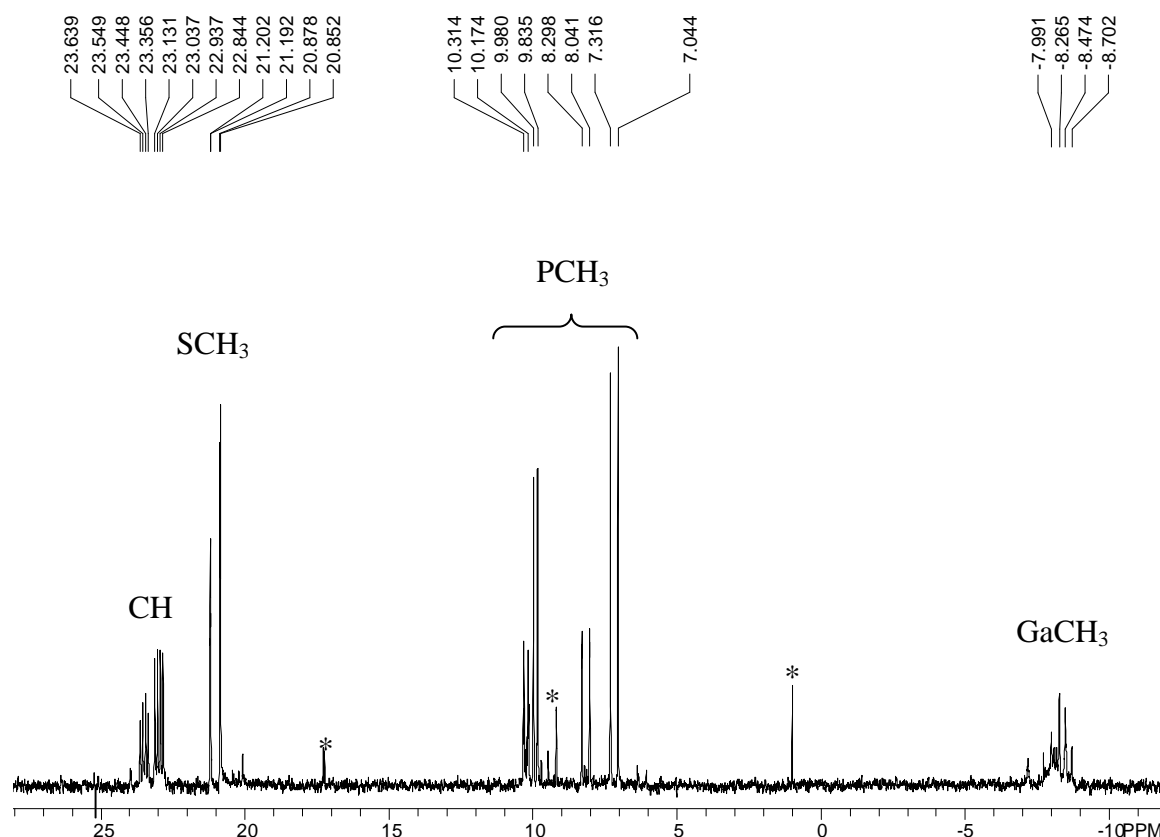


Abbildung IV-10: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**). Die mit (*) gekennzeichneten Signale stammen von Schliffett, bzw. einem Nebenprodukt, das aus der Umsetzung mit nicht ganz sauberem $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ stammt.

Sehr interessant ist der Signalsatz der CH-Gruppe, da hier eindeutig auf die Bildung der Konformere von **I** bei $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ geschlossen werden kann. Es werden zwei Dubletts von Dubletts bei 22.9 und 23.4 ppm beobachtet. Der erste Satz Dubletts von Dubletts bei 22.9 ppm gehört zur *meso*-Form_{eq}. Die Kopplungen werden zum einen durch direkte Kopplung mit dem ^{31}P -Kern hervorgerufen ($^1J_{CP} =$ jeweils 19.5 Hz), zum anderen durch geminale Kopplung mit dem zweiten ^{31}P -Kern im Ring ($^2J_{CP} =$ jeweils 9.5 Hz). Diese geminale Kopplung kann nur bei der Bildung der Konformere von **I** hervorgerufen werden. Bei Konformeren von **II** läge hier statt einer geminalen

Kopplung eine ${}^4J_{CP}$ -Kopplung vor, die eine sehr viel kleinere Kopplungskonstante aufweisen müsste (um 1 Hz). Bei Konformeren von **III** wiederum müssten zwei unterschiedliche Signalsätze vorliegen: ein Dublett für C_A (${}^4J_{C(A)P} < 2$) und ein Dublett von Dubletts für das andere Ring-C-Atom.

Die NMR-Spektren der homologen Al-Verbindung, $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**15**), weisen wie die NMR-Spektren von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ den Signalsatz einer dimeren Verbindung und einen doppelten Signalsatz auf. Somit liegen auch hier beide *meso*-Formen vor. Die dimere Struktur in Lösung wird zusätzlich durch das ${}^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 130 MHz) bestätigt. Die Verschiebung des Al-Kerns beträgt 153 ppm mit einer Halbwertsbreite von 3000 Hz. Die Verschiebung ist typisch für die eines tetrakoordinierten Al-Atoms in einer Organoaluminiumverbindung.⁸⁵ Allerdings lassen hier die Daten keinen eindeutigen Rückschluss auf ein Aggregationsisomer zu, das analog zu den Konformeren der Form **I** von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ beide Phosphoratome im Sechsring beinhaltet, da durch das Kernquadrupolmoment des Al-Kerns eine starke Linienverbreiterung im ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum bei den C-Atomen eintritt, die direkt an das Al-Atom gebunden sind. So erhält man für das C-Atom der CH-Gruppe nur zwei stark verbreiterte Signalgruppen (bei 22.1 und 22.2 ppm), die überdies im Bereich der C-Atome der SCH_3 -Gruppen liegen und somit von ihnen überlagert werden. Die letztendliche Strukturaufklärung gelang mit einer Röntgenstrukturanalyse.

Auch in der homologen Indiumverbindung, $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**17**), ist für die PMe -Gruppen ein doppelter Signalsatz im Protonenspektrum zu erkennen, was für das Vorliegen eines Dimers spricht (s. Abbildung IV-11). Welches Isomer hier vorliegt, läßt sich jedoch nicht im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachvollziehen. Ohnehin ist es fraglich, ob sich analog zu $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ ein Dimer bildet, bei dem die P-Atome an das Indium-Atom gebunden sind (analog zu Isomeren von **I**, s. Schema IV-25, S. 47). Indium ist eine relativ weiche Lewis-Säure und könnte somit auch das Schwefelatom als entsprechend weichere Lewis-Base bevorzugen.

Die Signale im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfahren durch Wechselwirkung mit dem ${}^{115}\text{In}$ -Kern (natürl. Häufigkeit 95.7%) eine starke Linienverbreiterung. Dementsprechend sind die Signale für die Protonen der InCH_3 -Gruppen von -0.06 bis 0.03 ppm stark verbreitert. Die Signale für die Protonen der PCH_3 -Gruppen liegen im Bereich von 0.96 bis 1.13 ppm.

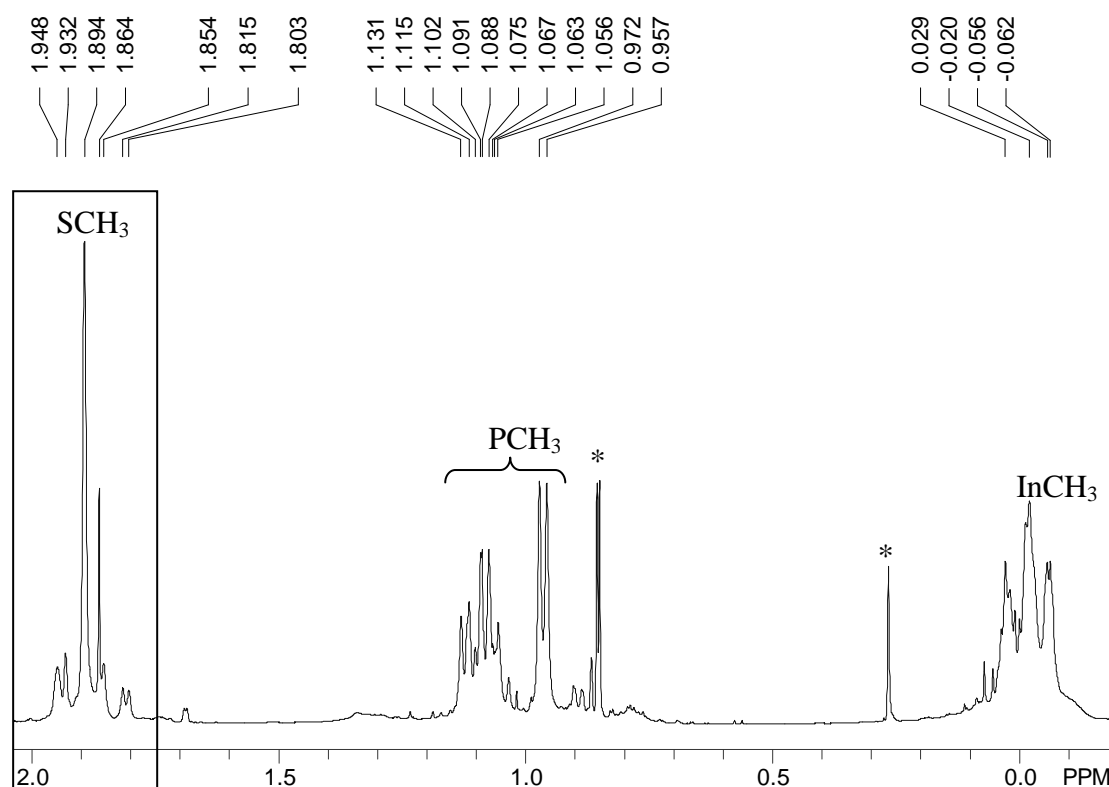


Abbildung IV-11: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6) von $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (17). Der markierte Bereich von 1.75 bis 2.05 ppm ist in Abbildung IV-12 vergrößert dargestellt. Die mit (*) gekennzeichneten Signale stammen von Schliffett, bzw. einem Nebenprodukt, das aus der Umsetzung mit nicht ganz sauberem $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ stammt

Hier sieht man den ersten deutlichen Unterschied zu dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$. Anstatt zweier Dubletts sieht man hier ein Dublett bei 0.96 ppm und ein Multiplett von 1.06 bis 1.13 ppm. Demzufolge scheinen die Protonen der

PCH_3 -Gruppen in sehr unterschiedlichen chemischen Umgebungen zu liegen. Dies würde auf eine Bindungssituation hinweisen, wie sie in einem Aggregationsisomer vorliegt, in dem jeweils ein S-Atom und ein P-Atom an die In-Atome im Dimerring koordiniert (analog zu Konformeren von **III**, Schema

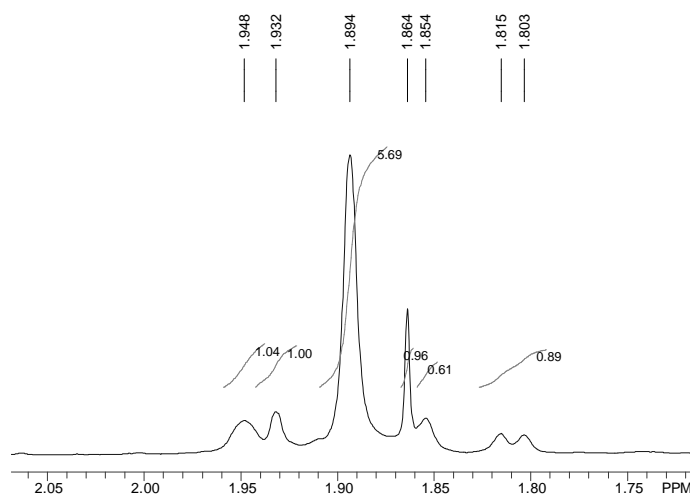


Abbildung IV-12: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (17).

IV-25, S. 47). Die Verschiebungen für die Protonen der SCH_3 -Gruppen liegen bei 1.86

und 1.89 ppm. Die Zuordnung des Signals für das Proton der CH-Gruppe fällt hier nicht eindeutig aus. Bei den Verbindungen $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ bzw. $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ lagen die Verschiebungen für das Proton der Methingruppe bei 1.22 und 1.26 bzw. 1.53 und 1.62 ppm. Dementsprechend sollte sich das Signal für das Proton der Methingruppe von $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ weiter zu tiefem Feld verschieben. Ungünstigerweise liegen die Signale nahe an der Signalgruppe der SCH_3 -Gruppen. Sucht man die Signale nach dem Integrationsverhältnis aus, könnte man das breite Singulett bei 1.95 ppm dem Proton der CH-Gruppe zuordnen; das zweite passende Signal müsste entsprechend kleiner sein und verschwindet vermutlich im Untergrund der Signale der SCH_3 -Gruppen. Mehr Aufschluß über die Bindungsverhältnisse sollten das ^{13}C -NMR-Spektrum und ein ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelationspektrum von $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ geben (s. Abbildung IV-13).

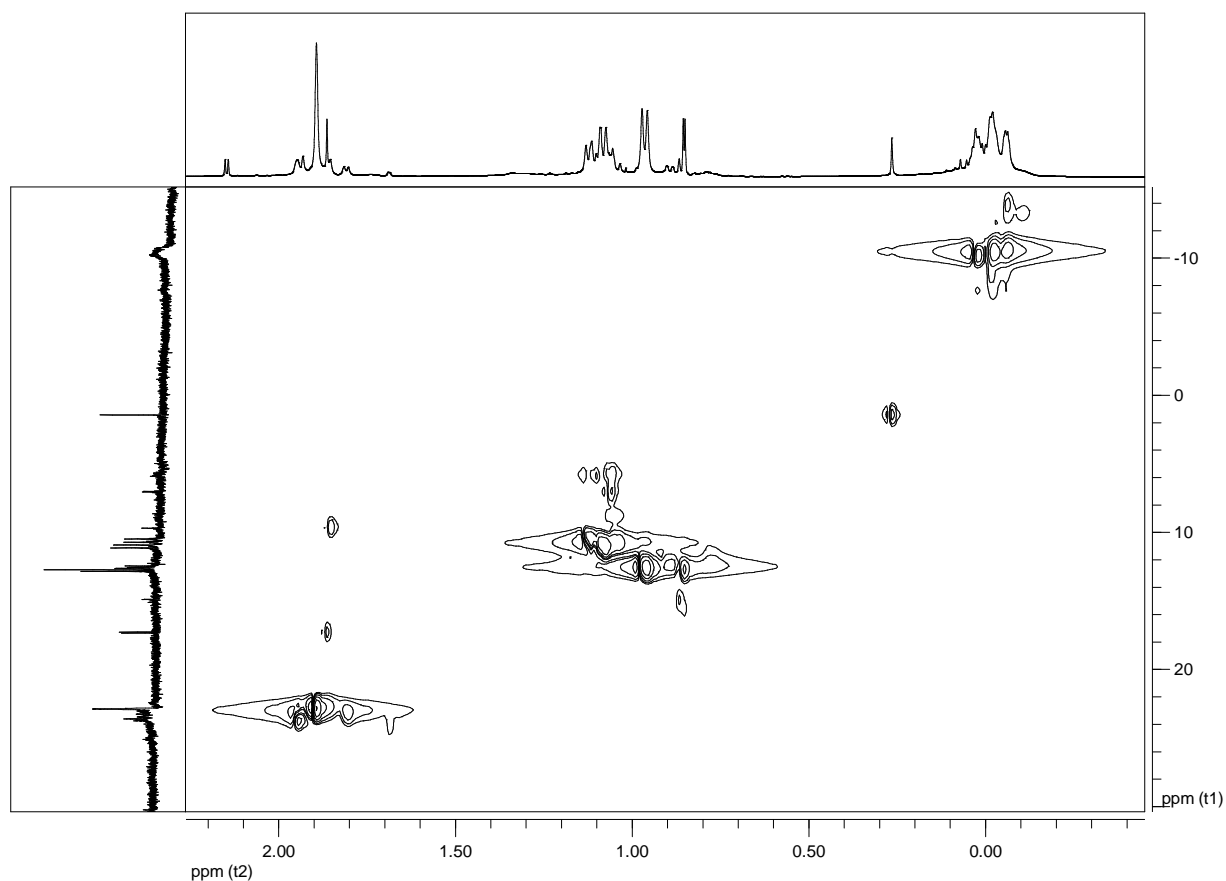


Abbildung IV-13: ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelation (Konturdiagramm) von $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$.

Wie schon bei $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ muß jedoch in dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ eine gewisse Linienverbreiterung für die C-Atome erwartet werden, die an das In-Atom gebunden sind. In dem ^{13}C -NMR-Spektrum (in C_6D_6 , 100 MHz, in Abbildung IV-13 vertikal dargestellt) ist bei -10.7 ppm ein stark verbreitertes

Multipllett für die C-Atome der InCH₃-Gruppen zu sehen. Im Bereich von 10.5 bis 12.7 ppm sind die Signale für die C-Atome der PCH₃-Gruppen jeweils als Dubletts (durch ¹J_{CP}-Kopplung) zu finden. Sie bestehen wie bei [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ aus zwei Gruppen: bei 10.5 (¹J_{CP} = 23.7 Hz) und 10.9 (¹J_{CP} = 21.5 Hz) ppm und bei 12.5 (¹J_{CP} = 10.3 Hz) und 12.7 (¹J_{CP} = 11.8 Hz) ppm. Die Signale der C-Atome der SCH₃-Gruppen sind als etwas verbreiterte Singulets bei 22.9 und 23.6 ppm zu finden. Man sieht hier deutlich einen stark verbreiterten Untergrund und dass unter den Signalen der SCH₃-Gruppen weitere Signale liegen, die aufgrund der Verschiebung den C-Atomen der CH-Gruppe zuzuordnen sind. Im ¹³C, ¹H-Shift-Korrelationsspektrum wird deutlich, dass die Signale des jeweiligen Protons der CH-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum unter den Protonensignalen der SMe-Gruppen zu finden sind. Da aber im ¹H-NMR-Spektrum von [MeS-C(H)(InMe₂)-PMe₂]₂ mehrere Signale um die Singulets für die Protonen der SMe-Gruppen gruppiert sind, liegt offensichtlich ein komplizierteres Kopplungsmuster der CH-Gruppen vor. Das würde bedeuten, dass bei der Dimerbildung von [MeS-C(H)(InMe₂)-PMe₂]₂ keine Bindung über die P-Atome (analog zu den Konformeren von **I**, s. Schema IV-25, S. 47), sondern über die S-Atome (analog zu den Konformeren von **II**) oder über jeweils ein S-Atom und ein P-Atom erfolgt (Konformere von **III**). Die sehr unterschiedlichen Signalmuster der PCH₃-Gruppen von [MeS-C(H)(InMe₂)-PMe₂]₂ im ¹H-NMR-Spektrum legen ein Aggregationsisomer analog zu Konformeren von **III** nahe. Es ließen sich jedoch bisher keine Kristalle züchten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen; daher bleibt der endgültige Beweis für die Struktur von [MeS-C(H)(InMe₂)-PMe₂]₂ aus.

Kristallstrukturanalyse. [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ (**15**) und [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ (**16**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit je 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Beide Moleküle liegen im Festkörper als Dimere vor, die über M-P-Donor-Akzeptor-Bindungen zu Sechsringen gebunden sind. Der M₂C₂P₂-Ring besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum.

Durch die Dimerisierung erreichen die Metallzentren ihre bevorzugte Vierfachkoordination. Die Sechsringe nehmen im Festkörper die Sesselkonformation ein, die in Schema IV-25, S. 47 als Isomer von **I** beschrieben ist (s. a. Abbildung IV-14 und Abbildung IV-15 auf S. 56). Die SCH₃-Gruppen nehmen dabei äquatoriale Positionen ein.

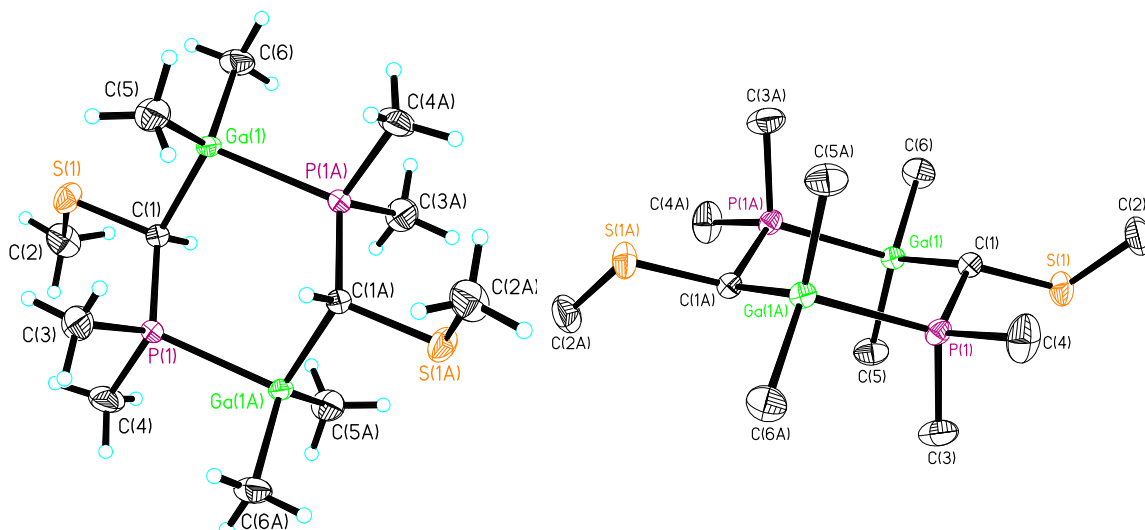


Abbildung IV-14: Kristallstruktur von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (16). Die Darstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. In der rechten Abbildung (Sessel) fehlen die H-Atome.

Die P-Atome sind pseudotetraedisch koordiniert. Die freien Elektronenpaare der S-Atome könnten theoretisch an ein weiteres Metallzentrum koordinieren und dessen Koordinationszahl auf fünf erhöhen. Derartige Wechselwirkungen werden jedoch nicht beobachtet. In $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]_\infty$ finden sich beispielsweise fünffach koordinierte Al-Atome.⁴⁴ Bedingt ist dies durch die Koordination einer der beiden zusätzlich vorhandenen (Methylthiomethyl)gruppen an das Al-Atom eines anderen Ringes. Diese Wechselwirkung führt zu einer polymeren, helicalen Anordnung der Sechsringe.

In $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ sind die endocyclischen Metall-Kohlenstoff-Bindungen um gut 0.06 Å länger als die exocyclischen M-C-Bindungen; in $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ beträgt dieser Unterschied 0.05 Å. Die endocyclischen Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen unterscheiden sich in beiden Verbindungen kaum von den exocyclischen P-C-Bindungen.

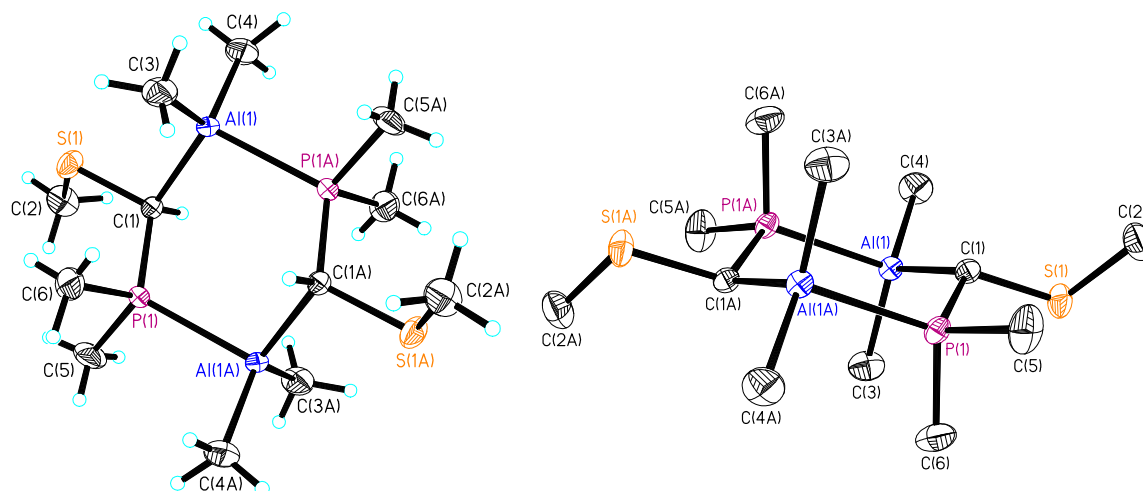


Abbildung IV-15: Kristallstruktur von $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (15). Die Darstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. Die rechte Abbildung zeigt eine um 90° gedrehte Ansicht zur Verdeutlichung der Sesselform ohne H-Atome.

Die M-C(1)-P-Bindungswinkel an den endocyclischen C-Atomen sind mit $114.1(2)^\circ$ bei $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ bzw. $116.4(1)^\circ$ bei $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ größer als der ideale Tetraederwinkel, was analog schon in Verbindungen wie $\text{R}_2\text{M-CH}_2\text{-NR}'_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{'Bu}, \text{R}' = \text{Me}, \text{'Pr}$ und $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) für die entsprechenden M-C-N-Winkel beobachtet wurde.^{17c, 86}

Tabelle IV-5: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (16) und $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (15).

$[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (16)		$[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (15)	
Atome	Bindungslängen [\AA] bzw. -winkel [$^\circ$]	Atome	Bindungslängen [\AA] bzw. -winkel [$^\circ$]
Ga(1)-C(6)	1.991(4)	Al(1)-C(4)	1.978(2)
Ga(1)-C(1)	2.052(3)	Al(1)-C(1)	2.039(2)
Ga(1)-P(1A)	2.425(1)	Al(1)-P(1A)	2.449(1)
P(1)-C(3)	1.815(4)	P(1)-C(6)	1.816(2)
P(1)-C(1)	1.815(3)	P(1)-C(1)	1.803(2)
S(1)-C(1)	1.809(3)	S(1)-C(1)	1.814(3)
S(1)-C(2)	1.811(4)	S(1)-C(2)	1.804(3)
C(6)-Ga(1)-C(5)	118.8(2)	C(4)-Al(1)-C(3)	118.9(1)
C(1)-Ga(1)-C(6)	109.1(2)	C(1)-Al(1)-C(4)	110.9(1)

C(1)-Ga(1)-P(1A)	104.3(1)	C(1)-Al(1)-P(1A)	103.9(1)
S(1)-C(1)-P(1)	115.7(2)	S(1)-C(1)-P(1)	115.3(1)
Ga(1)-C(1)-P(1)	114.1(2)	Al(1)-C(1)-P(1)	116.4(1)
C(3)-P(1)-C(1)	106.3(2)	C(6)-P(1)-C(1)	106.3(1)
C(3)-P(1)-C(4)	103.7(2)	C(6)-P(1)-C(5)	103.4(2)
S(1)-C(1)-Ga(1)	106.2(2)	S(1)-C(1)-Al(1)	105.4(1)

Die Ga-P-Bindung in $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ ist mit einer Länge von 2.425(1) Å nur wenig kürzer als die von 2.455(4) Å in dem $\text{Me}_3\text{Ga} \cdot \text{PMe}_3$ -Addukt⁸⁷. Auch die Al-P-Bindung von 2.451(2) Å in $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$ ⁴⁶ ist nur geringfügig länger als in $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$, die 2.449(1) Å beträgt. Die Kristallstruktur eines $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{PMe}_3$ -Adduktes liegt nach Stand des Wissens nicht vor (CSD Juli 2006). Die Al-P-Bindungslänge in der Gasphasenstruktur des $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{PMe}_3$ -Adduktes⁸⁸ beträgt hingegen 2.53(4) Å und ist somit um gut 0.08 Å länger als in $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$.

Die Koordinationsgeometrien der Al- und Ga-Atome können als verzerrt tetraedisch beschrieben werden. Die Winkelsummen der primären Koordinationssphäre für MC_3 betragen für $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ 344.5° und für $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ 343.4° und weichen somit deutlich von dem Wert eines idealen Tetraeders mit 328.4° ab.

2.2.1.1 Theoretische Betrachtungen zu $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (16)

Um die Energieunterschiede von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ sowohl zwischen Monomer und Dimer, als auch zwischen den Isomeren der dimeren Verbindung abschätzen zu können, wurden die Energien und Strukturparameter der jeweiligen Konformere in der Gasphase mit verschiedenen Methoden und Basissätzen mit GAUSSIAN98⁸⁹ und GAUSSIAN03⁹⁰ berechnet. Die Geometrie der Verbindungen wurde zunächst mit HF/3-21G voroptimiert und dann auf B3LYP- und MP2-Niveau weiter optimiert. Nach den Geometrieoptimierungen wurden Frequenzberechnungen bei den HF- und B3LYP-Rechnungen unternommen, um zu überprüfen, ob es sich bei den berechneten Geometrien um Minima handelt.

Bei der Berechnung des monomeren $\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2$ wurden zwei Minima für Konformer-Strukturen gefunden. In Konformer **A** (s. Abbildung IV-16) tritt eine Wechselwirkung zwischen dem Ga- und dem S-Atom auf, da der S7-C1-Ga5-Winkel mit 90.3° (B3LYP/6-311G**) bzw. 88.0° (MP2/6-311G**) verglichen mit dem idealen Tetraederwinkel von 109.5° eine deutliche Stauchung aufweist. Allerdings ist der berechnete Ga-S-Abstand mit 2.760 \AA (B3LYP/6-311G**) bzw. 2.703 \AA (MP2/6-311G**) immer noch länger als der Ga-S-Abstand im $\text{Me}_3\text{Ga} \cdot \text{SMe}_2$ -Addukt (2.530 \AA).⁹¹

In Konformer **B** deuten die freien Elektronenpaare des S-Atoms vom Ga-Atom weg und das freie Elektronenpaar des P-Atoms ist zum Ga-Atom hin orientiert, um eine Wechselwirkung zwischen dem Ga-Atom und dem P-Atom zu ermöglichen.

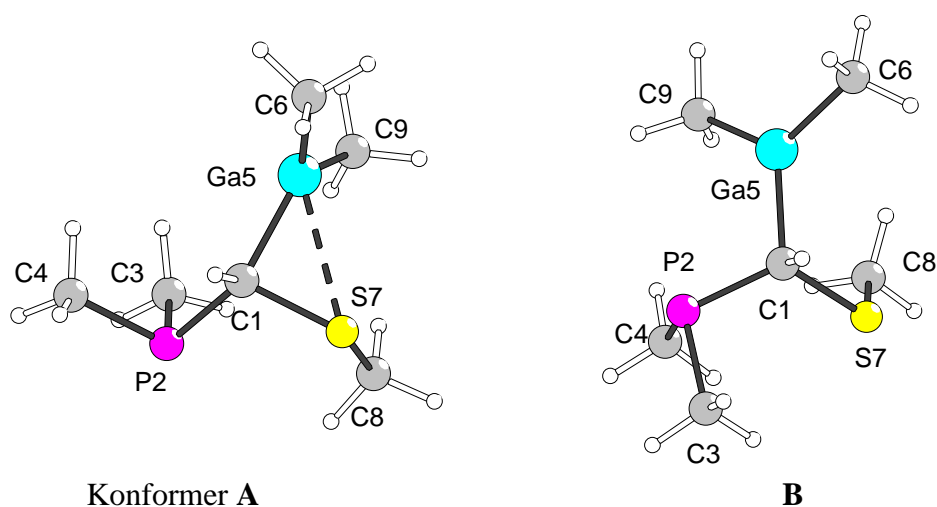


Abbildung IV-16: Berechnete Konformer-Strukturen von $\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2$ (B3LYP/6-311G**).

Die Wechselwirkung zwischen dem Ga- und dem P-Atom in Konformer **B** ist jedoch deutlich schwächer als die Ga-S-Wechselwirkung in Konformer **A**, da in Konformer **B** der P2-C1-Ga5-Winkel mit 105.3° (B3LYP/6-311G**) bzw. 105.6° (MP2/6-311G**) nur wenig kleiner als der ideale Tetraederwinkel ist. Die Wechselwirkung zwischen dem Ga-Atom und dem S-Atom in Konformer **A** sorgt dennoch nicht für eine bessere Stabilisierung des Moleküls, da Konformer **B** energetisch unter Konformer **A** liegt (s. Tabelle IV-6). Allerdings sind die Energieunterschiede mit 2.8 (B3LYP/6-311G**) bzw. 11.0 kJ/mol (MP2/6-311G**) nicht besonders groß.

Tabelle IV-6: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Atomabstände [Å], sowie berechnete Energieunterschiede des MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂ (Monomer) aus DFT- und MP2-Rechnungen.

[MeS-C(H)(GaMe ₂)-PMe ₂] ₂ (Monomer)				
Konformer	A		B	
	B3LYP/6-311G**	MP2/6-311G**	B3LYP/6-311G**	MP2/6-311G**
Methode/Basisatz	Atomabstände/Bindungslängen [Å] bzw. -winkel [°]			
Ga5-C1	2.012	2.024	2.025	2.030
Ga5-C6	1.990	1.994	1.985	1.992
C1-S7	1.880	1.861	1.842	1.819
S7-C8	1.829	1.810	1.826	1.807
C1-P2	1.866	1.849	1.862	1.849
P2-C3	1.863	1.848	1.864	1.848
Ga5-S7	2.760	2.703	3.281	3.218
Ga5...P2	3.549	3.559	3.091	3.092
P2-C1-S7	115.8	116.0	115.9	115.9
S7-C1-Ga5	90.3	88.0	116.0	113.4
P2-C1-Ga5	132.5	133.4	105.3	105.6
C1-S7-C8	103.5	101.0	100.5	99.0
ΔE (kJ/mol)	2.8	11.0	0	0

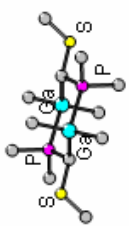

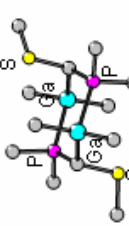
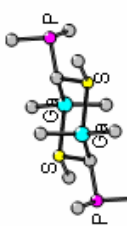
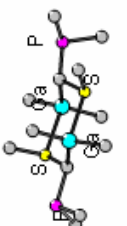

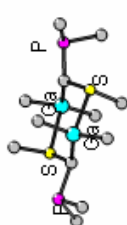
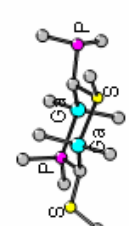
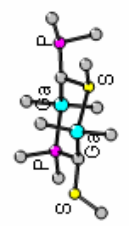
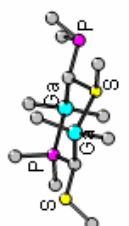
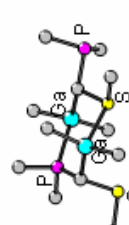
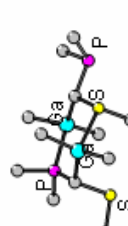
Kombiniert man das Monomer zu einem Dimer, sind nicht nur die verschiedenen Isomere möglich, die bereits in Schema IV-25 (S. 47) dargestellt sind. Man muß zusätzlich beachten, dass die SMe-Gruppen sich am Sechsring nicht nur äquatorial (*meso*-Form_{eq}) oder axial (*meso*-Form_{ax}) anordnen könnten, sondern auch eine SMe-

Gruppe äquatorial und die zweite axial stehen könnten (racemisches Gemisch). Daher wurden die Energien verschiedener möglicher Aggregationsisomere der dimeren Verbindung $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ auf dem B3LYP/6-311G*-Niveau berechnet.^d Da sich bei den berechneten Bindungslängen und Winkeln des monomeren $\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2$ keine großen Unterschiede in den zwei angewandten Methoden fanden, wurden aus Kostengründen nur Berechnungen mit DFT-Methoden angewendet. Es zeigt sich, dass die dimeren Isomere, die durch Ausbildung von zwei Ga-P-Bindungen gebildet werden (PP-Ring, **I**), energetisch am niedrigsten liegen (s. Tabelle unten). Das stabilste Dimer, das durch Ausbildung von zwei Ga-S-Bindungen entsteht (SS-Ring, **II**), liegt mit 54.6 kJ/mol weit über der Energie der stabilsten Konformation des PP-Ringes. Es sind daher nicht alle Konformationen von **II** in Tabelle IV-7 aufgeführt, sondern nur einige anschauliche Beispiele dargestellt. Ein Dimer, das durch Ausbildung je einer Ga-P- und Ga-S-Bindung entsteht (PS-Ring, **III**), liegt in der energetisch günstigsten Konformation immerhin noch 28.1 kJ/mol über der stabilsten Konformation des PP-Ringes.

Die Berechnungen spiegeln die Bindungsverhältnisse verglichen mit der gefundenen Kristallstruktur von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ recht gut wieder. Isomer **Ia**, in dem beide SMe-Gruppen äquatorial stehen (*meso*-Form_{eq}), ist das stabilste Isomer. Die Energie des Isomers **Ib**, in dem eine SMe-Gruppe axial und die andere äquatorial steht bzw. ihr Enantiomer, ist um 13.4 kJ höher als die von **Ia**. Isomer **Ic** (*meso*-Form_{ax}) ist durch Ring-Inversion des Heterocyclohexans **Ia** entstanden und liegt in seiner Energie 23.6 kJ/mol höher als **Ia**. Dennoch wird trotz niedrigerer Energie nicht **Ib** sondern **Ic** in Lösung gefunden (s. 47).

^d Die Komplexität des dimeren Moleküls ist recht groß; es mußten kleinere Basissätze als zuvor verwendet werden, da nicht genügend Rechenkapazität zur Verfügung stand, um mit dem Basissatz 6-311G** zu rechnen.

Tabelle IV-7: Berechnete Energien verschiedener Aggregationsisomere und deren Konformere von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$.

		Konformere			
		a	b	c	d
<i>PP</i> -Ring I	SMe-Gruppen eq eq				
	ΔE [kJ/mol]	0	+13.7	+23.6	
<i>SS</i> -Ring II	SMe-Gruppen eq eq				
	ΔE [kJ/mol]	+54.6	+68.0	+73.9	+69.1
<i>PS</i> -Ring III	SMe (Ring) eq				
	ΔE [kJ/mol]	+28.1	+33.5	+32.4	+41.8
SMe (Ring) ax					
ΔE [kJ/mol]		+42.5	+34.1	+44.0	

Beim Vergleich der Bindungslängen zwischen der Röntgenstruktur und Isomer **Ia** findet sich eine größere Abweichung bei der Ga-P-Bindungslänge, die um 0.09 Å länger berechnet wurde, vergleicht man diese mit der Ga-P-Donorbindung von 2.455 Å in dem $\text{Me}_3\text{Ga} \cdot \text{PMe}_3$ -Addukt.⁸⁷ Solche Abweichungen für dative Bindungen sind aber bei der Verwendung von DFT-Methoden zu erwarten.

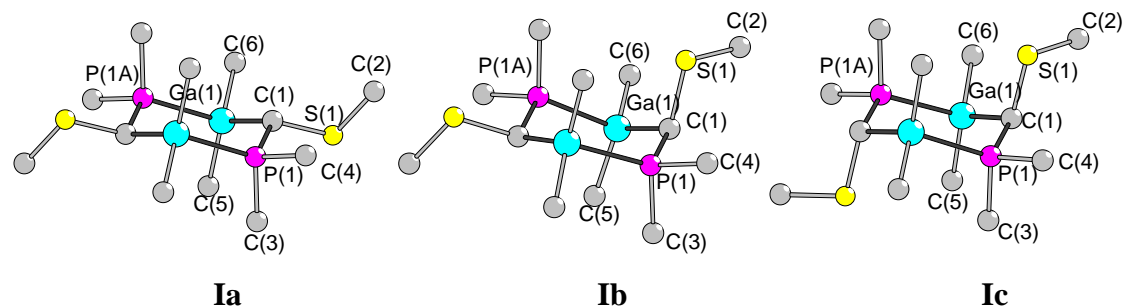


Abbildung IV-17: Berechnete Molekülstrukturen der Isomere I von 16.

Tabelle IV-8: Ausgewählte Atomabstände bzw. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie berechnete Energieunterschiede von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (16) aus DFT-Rechnungen.

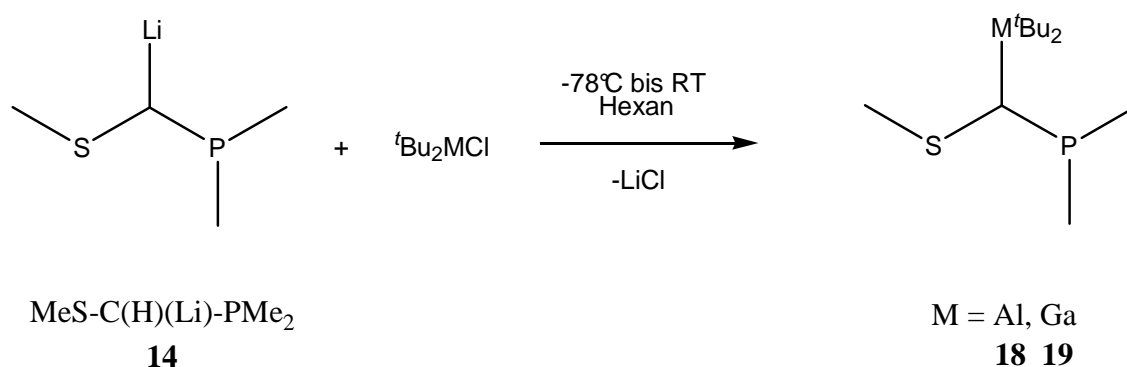
[MeS-C(H)(GaMe ₂)-PMe ₂] ₂ (Dimer)						
Isomer	Ia		Ib		Ic	
	XRD	B3LYP/6-311G*	B3LYP/6-311G*	B3LYP/6-311G*	B3LYP/6-311G*	
Atomabstände/Bindungslängen [Å], bzw. -winkel [°]						
Ga(1)-C(6)	1.991(4)	2.010	2.010	2.013		
Ga(1)-C(1)	2.052(3)	2.094	2.082	2.087		
C(1)-S(1)	1.809(3)	1.839	1.861	1.861		
P(1A)-Ga(1)	2.425(1)	2.511	2.528	2.516		
S(1)-C(2)	1.811(4)	1.830	1.823	1.822		
C(1)-P(1)	1.815(3)	1.830	1.837	1.837		
P(1)-C(3)	1.815(4)	1.839	1.846	1.841		
Ga(1)···S(1)	3.090(3)	3.162	3.260	3.284		
P(1)-C(1)-S(1)	115.7(2)	115.6	108.6	108.2		
S(1)-C(1)-Ga(1)	106.2(2)	106.9	111.4	112.4		
Ga(1)-C(1)-P(1)	114.1(2)	115.6	114.6	114.9		
C(1)-S(1)-C(2)	103.2(2)	103.0	100.0	99.9		
C(1)-Ga(1)-P(1A)	104.3(9)	103.1	102.7	102.5		

Wenn man bedenkt, dass die Rechnungen Gasphasenstrukturen wiedergeben, ist die Übereinstimmung der berechneten Struktur **Ia** mit der der Struktur von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$, welche aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht, sehr gut. Dies deutet darauf hin, dass beim Übergang in die feste Phase das Molekül nicht verzerrt wird, was häufig geschieht, wenn dadurch ein größeres Dipolmoment des Moleküls und somit eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung in der festen Phase erreicht werden kann.⁹²

2.2.2 *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylerdmetall]-Verbindungen*

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen, Eigenschaften und Reaktivitäten von *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylaluminium]*, $[\text{MeS-C(H)(Al}^t\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**18**), und *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylgallium]*, $[\text{MeS-C(H)(Ga}^t\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**19**), beschrieben. Hier wurde der sterische Anspruch an den Metallatomen erhöht, um die Auswirkungen auf die Bindungsstärke der Metallatome an die Donoratome und die daraus entstehenden Unterschiede im Aggregationsverhalten zu untersuchen.

Darstellung. Di-tert.-butylaluminium- und -galliumchlorid werden bei tiefer Temperatur (-78°C) mit $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ (**14**) in Hexan zu den entsprechenden μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Erdmetallorganen umgesetzt (s. Schema IV-26).



Schema IV-26: Darstellung der Di-tert.-butylmetall-Verbindungen mit P,S-Donorsystem.

$[\text{MeS-C(H)(Al}^t\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**18**) wird durch Einengen des Filtrats in Form von farblosen Kristallen, $[\text{MeS-C(H)(Ga}^t\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**19**) in Form von hellgelben Kristallen erhalten. Die auskristallisierten Verbindungen sind nur schlecht wieder in Lösung zu bringen; sie lösen sich kaum in Hexan oder Benzol, etwas besser in Toluol. Im Vergleich zu den analogen Dimethylerdmetall-Verbindungen zersetzen sich die Di-tert.-butylmetall-Verbindungen langsamer. Sie reagieren allerdings ebenfalls bei der Hydrolyse heftig unter Bildung von flüchtigen, sehr geruchsintensiven Thiol- und Phosphinverbindungen.

Spektroskopische Charakterisierung. Die Identität der Verbindungen [MeS-C(H)(Al^tBu₂)-PMe₂]₂ (**18**) und [MeS-C(H)(Ga^tBu₂)-PMe₂]₂ (**19**) wurde durch NMR-Spektroskopie der Kerne ¹H, ¹³C, ³¹P, im Fall von [MeS-C(H)(Al^tBu₂)-PMe₂]₂ zusätzlich durch ²⁷Al, und durch Massenspektrometrie bewiesen. In den Massenspektren der Verbindungen wird jeweils ein Molekülpeak detektiert, der, wie schon bei den analogen Dimethylerdmetall-Verbindungen, für das Vorliegen einer dimeren Spezies in der Gasphase spricht. In den bei Raumtemperatur (25°C) aufgenommenen Protonenspektren der beiden Verbindungen überlagern die Signalgruppen der jeweiligen *tert.*-Butylgruppen die Signale der PCH₃-Gruppen; somit ist hier keine eindeutige Zuordnung möglich. Die Verschiebung des ²⁷Al-Kerns bei 145.0 ($\nu_{1/2} = 5200$ Hz) ppm von **18** weist jedoch auf einen Al-Kern hin, der tetraedisch koordiniert⁸⁵ ist und damit auf dimere Spezies im gelösten Zustand hinweist. Wie schon bei [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ (**15**) und [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ (**16**) fallen somit bei der Synthese von **18** und **19** sowohl die *meso*-Form_{eq} als auch die *meso*-Form_{ax} an. Die *meso*-Form_{ax} fällt allerdings hier in weitaus geringeren Mengen an, was man beispielsweise im ³¹P-NMR-Spektrum von [MeS-C(H)(Al^tBu₂)-PMe₂]₂ am Verhältnis der zwei Signale der ³¹P-Kerne bei -24.3 (*meso*-Form_{ax}) und -26.0 (*meso*-Form_{eq}) ppm sehen kann (s. Abbildung IV-18). Vermutlich wird die *meso*-Form_{ax} durch die 1,3-diaxiale Wechselwirkung der sterisch anspruchsvollen *tert.*-Butylgruppen mit den axialen SMe-Gruppen destabilisiert und somit die Bildung der *meso*-Form_{eq} begünstigt.

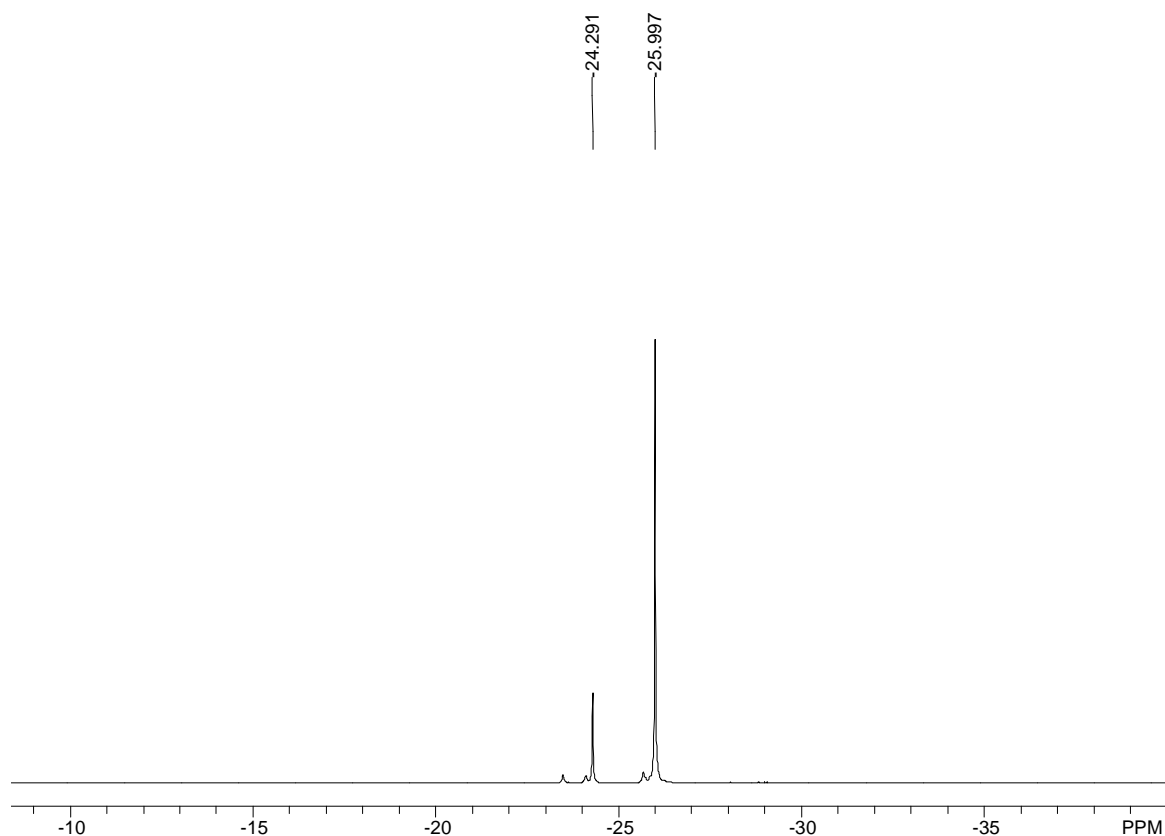


Abbildung IV-18: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(Al}^t\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (18).

Durch die geringere Menge der *meso*-Form_{ax} von $[\text{MeS-C(H)(Al}^t\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ gelingt die Zuordnung der einzelnen Gruppen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sehr gut, da hier der Signalsatz der *meso*-Form_{eq} deutlich hervortritt. Wieder lassen sich axiale und äquatoriale CH_3P -Gruppen unterscheiden. So befindet sich bei 11.2 ($\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$, $^1J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz) und 11.4 ppm ($\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$, $^1J_{\text{CP}} = 29.0$ Hz) jeweils ein Dublett (s. Abbildung IV-19) für die C-Atome der CH_3P -Gruppen. Das quartäre C-Atom der *tert.*-Butylgruppen liefert aufgrund des Kernquadrupolmoments des Al-Kerns nur ein stark verbreitertes Singulett bei 17.8 ppm. Bei dem Signal des C-Atoms der CH_3S -Gruppe bei 23.6 ppm ist die $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplung zu dem ^{31}P -Nucleus nicht aufgelöst.

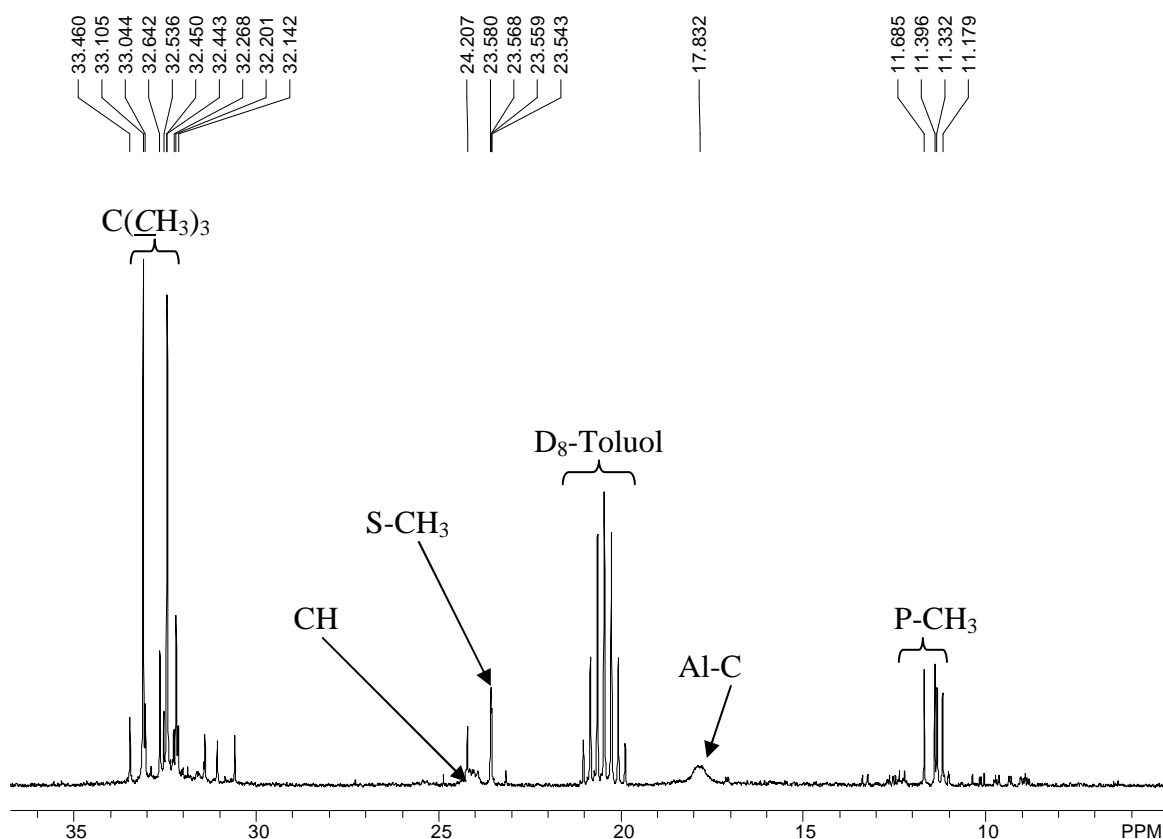


Abbildung IV-19: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(Al}^t\text{Bu}_2)\text{-PMe}_2]_2$ (**18**).

Bei 23.6 ppm beginnt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signalgruppe für das Methin-C-Atom, die durch die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des P-Atoms und die Nähe des ^{27}Al -Kerns nur als stark verbreitertes Multiplett im Untergrund zu erkennen ist. Bei 32.4 ($\text{AlC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_{\text{ax}}$) und 33.1 ppm ($\text{AlC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_{\text{eq}}$) sind die Singulets für die Methyl-Kohlenstoff-Atome der *tert.*-Butylgruppen zu sehen. An dieser Stelle sind bei 32.1 und 32.6 ppm ebenfalls die Signale für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen der *tert.*-Butylgruppen der *meso*-Form_{ax} zu erkennen.

Die NMR-Spektren von $[\text{MeS-C(H)(Ga}^t\text{Bu}_2)\text{-PMe}_2]_2$ ähneln denen von $[\text{MeS-C(H)(Al}^t\text{Bu}_2)\text{-PMe}_2]_2$ sehr stark. Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{MeS-C(H)(Ga}^t\text{Bu}_2)\text{-PMe}_2]_2$ ist durch die Überlagerungen der Signale der Protonen der *tert.*-Butylgruppen und der CH_3P -Gruppen ebenfalls keine genaue Zuordnung möglich. Die *meso*-Form_{ax} fällt hier wie schon bei **18** in geringeren Mengen an, was durch das Verhältnis der zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -15.4 (*meso*-Form_{eq}) und -17.3 (*meso*-Form_{ax}) ppm zu erkennen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist wie bei $[\text{MeS-C(H)(Al}^t\text{Bu}_2)\text{-PMe}_2]_2$ ebenfalls ein dominanter Signalsatz zu finden. Für die C-Atome der axialen und äquatorialen CH_3P -Gruppen der *meso*-Form_{eq} befindet sich je ein Dublett bei 12.5

($\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$, $^1J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz) und 13.5 ppm ($\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$, $^1J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz). Bei 24.1 ppm ist deutlich das Singulett für das Methyl-C-Atom der CH_3S -Gruppe zu erkennen. Bei 32.7 ($\text{GaC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_{2,\text{ax}}$) und 33.3 ppm ($\text{GaC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_{2,\text{eq}}$) befinden sich die Singulett für die Methyl-C-Atome der *tert.*-Butylgruppen. In dieser Gegend sind ebenfalls die Signale für die entsprechenden Gruppen der *meso*-Form_{ax} zu sehen: bei 32.8 und 33.9 ppm. Die Signale für die jeweiligen Methin-C-Atome liegen unter diesen Signalen.

Kristallstrukturanalyse. $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**18**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Molekül liegt im Festkörper als Dimer vor, in dem die monomeren Einheiten über Al-P-Donor-Akzeptor-Bindungen zu Sechsringen verknüpft sind, die ein kristallographisches Inversionszentrum im $\text{Al}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ring besitzen (s. Abbildung IV-20). Im Dimer erreichen die Metallzentren ihre bevorzugte Vierfachkoordination. Die Sechsringe nehmen im Festkörper die Sesselkonformation ein, wobei die SCH_3 -Gruppen in der äquatorialen Position liegen (*meso*-Form_{eq}).

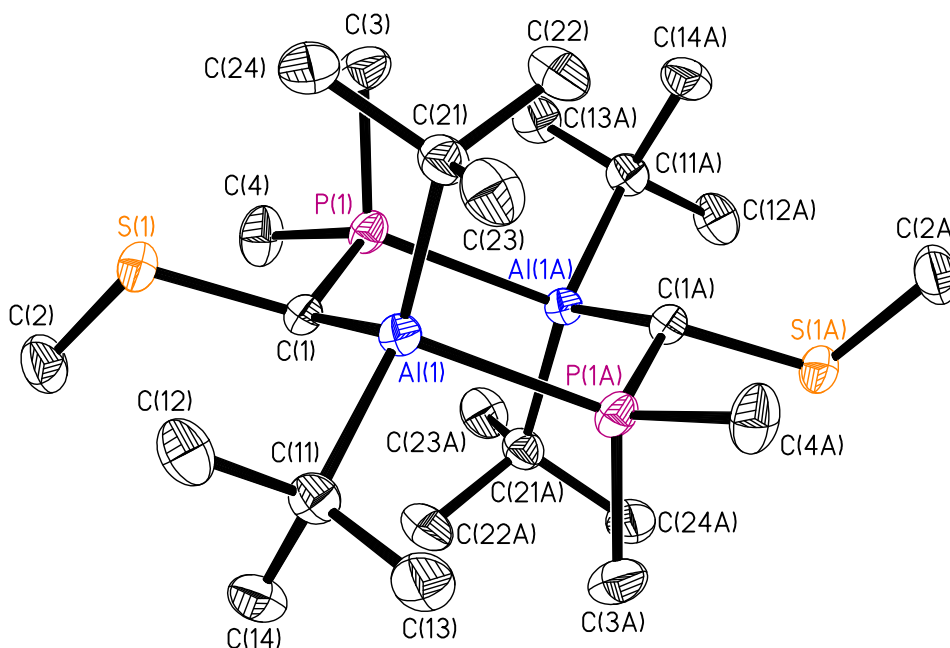


Abbildung IV-20: Röntgenstruktur von $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (18**) ohne H-Atome. Die Darstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an.**

Die P-Atome sind pseudotetraedisch koordiniert. Die freien Elektronenpaare des S-Atoms könnten auch hier theoretisch an ein weiteres Metallzentrum koordinieren und dessen Koordinationszahl auf fünf erhöhen. Derartige Wechselwirkungen werden

jedoch wie auch bei $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**) und $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**15**) nicht beobachtet. In $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ sind die endocyclischen Metall-Kohlenstoff-Bindungen um knapp 0.04 Å länger als die exocyclischen M-C-Bindungen und damit etwas kürzer als in Verbindung $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$, in der die endocyclischen M-C-Bindungen um 0.05 Å länger als die exocyclischen sind. Die Al-C-Bindungslängen der *tert.*-Butylgruppen, Al(1)-C(11) und Al(1)-C(21), sind identisch (2.015(2) Å). Die endocyclischen P-C-Bindungen unterscheiden sich in ihrer Länge in $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$, wie auch schon in **15**, kaum von den exocyclischen P-C-Bindungen.

Tabelle IV-9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (18**).**

Atome	Bindungslängen [Å]	Atome	Winkel [°]
P(1)-C(1)	1.806(2)	C(1)-P(1)-C(3)	105.9(1)
P(1)-C(4)	1.815(2)	C(3)-P(1)-C(4)	100.1(1)
P(1)-Al(1A)	2.474(1)	Al(1)-C(1)-P(1)	123.0(1)
S(1)-C(1)	1.799(2)	C(1)-P(1)-Al(1A)	114.4(1)
S(1)-C(2)	1.811(2)	C(11)-Al(1)-P(1A)	105.5(1)
Al(1)-C(1)	2.051(2)	C(1)-Al(1)-P(1A)	100.6(1)
Al(1)-C(11)	2.015(2)	P(1)-C(1)-S(1)	113.8(1)
C(14)-C(11)	1.526(3)	S(1)-C(1)-Al(1)	105.2(1)
C(11)-C(12)	1.533(3)	C(1)-S(1)-C(2)	105.1(1)
C(11)-C(13)	1.527(3)		

Die Akzeptor-Donor-Bindungen zwischen den P- und den Al-Atomen sind bei $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ etwas länger als bei $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$; der Unterschied beträgt hier knapp 0.03 Å. Die Al(1)-C(1)-P-Bindungswinkel an den endocyclischen C-Atomen sind mit 123.0(9)° in $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ um einiges größer als der ideale Tetraederwinkel, was auch bereits für M-C-N-Winkel in den Dimeren $\text{R}_2\text{M-CH}_2\text{-NR}'_2$ (R = Me, ^{*i*}Bu, R' = Me, ^{*i*}Pr und M = Al, Ga, In) gefunden wurde.^{17c, 86} Entsprechend ist der Al(1)-C(1)-S-Winkel mit 105.2(8)° gestaucht.

Die Koordinationsgeometrien der Al-Atome können als verzerrt tetraedisch beschrieben werden. Die Winkelsummen der primären Koordinationssphäre AlC_3 betragen für $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2]_2$ 343.3°. Die recht große Winkelsumme hängt auch hier

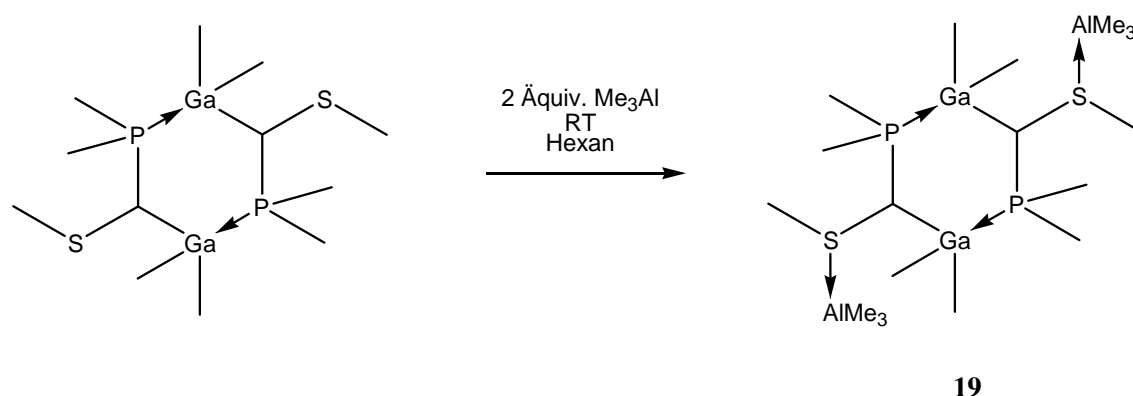
vermutlich mit dem sterischen Anspruch der *tert.*-Butylgruppen am Al-Atom zusammen.

2.2.3 Reaktivitätsuntersuchungen zu $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**)

Nach der Synthese verschiedener α -heteroatomsubstituierter Erdmetallorganyle ist das Potenzial zur Bildung heterobimetallischer Komplexe untersucht worden. Es stellt sich im Hinblick auf die Lewis-Aciditäten der Elemente Aluminium und Gallium die Frage, wie die beiden Atome reagieren, wenn sie um ein P-Atom konkurrieren. Gallium ist eine weichere Lewis-Säure als Aluminium und müsste demzufolge eher als ein Al-Atom eine Bindung zu dem unkoordinierten S-Atom in $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**) eingehen, wenn das Ga-Atom in $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ aus der Bindung mit dem P-Atom verdrängt wird.

Wenn $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ mit Trimethylaluminium gemischt wird, beobachtet man bei der Umsetzung in Hexan keine Ringöffnung, sondern die Koordination der AlMe_3 -Einheiten an die S-Atome. Zusätzlich ist es hier möglich, *meso*-Form_{ax} von der *meso*-Form_{eq} von **16** zu trennen, da nur das AlMe_3 -Addukt der *meso*-Form_{eq} von **16** sofort ausfällt. Löst man das entstandene Addukt in Benzol, so kann anhand von NMR-Studien eine Ringöffnung mit Umlagerung und Übertragung einer Methylgruppe vom Al-Atom an das Ga-Atom beobachtet werden.

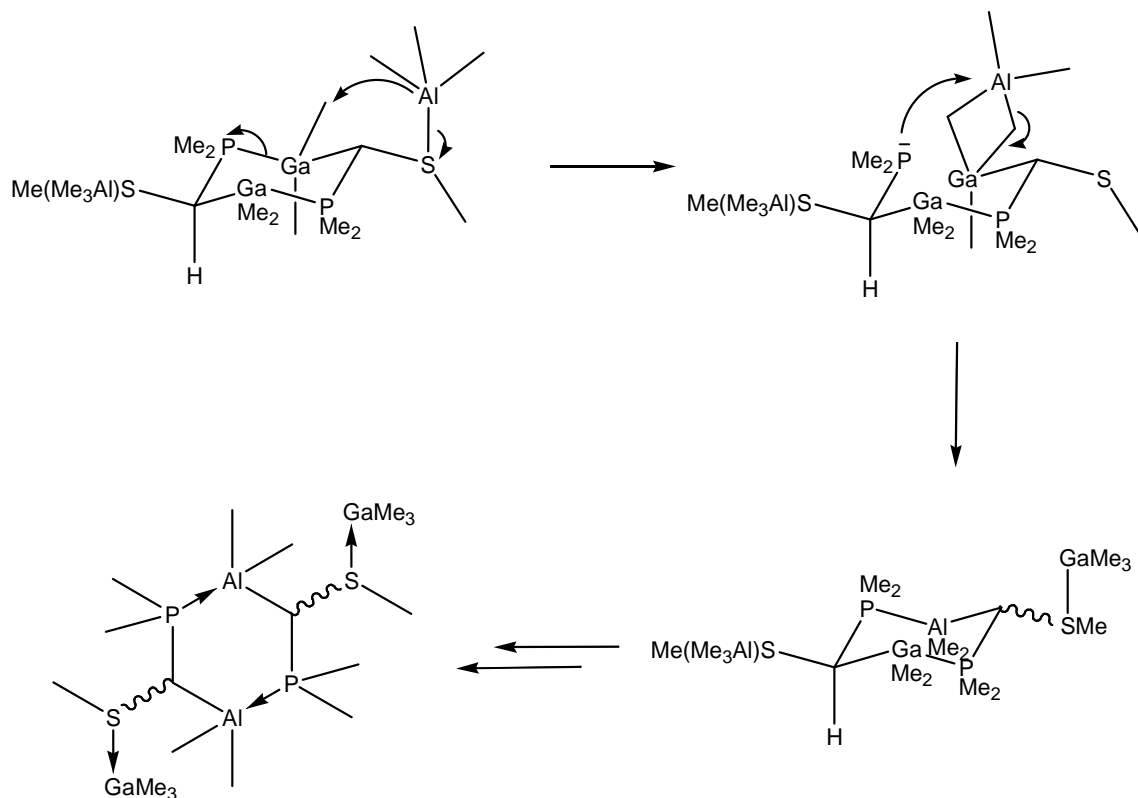
Darstellung. Zur Untersuchung der Addukt-Bildung wird **16** mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium, jeweils gelöst in Hexan, bei Raumtemperatur (25°C) zusammengegeben (s. Schema IV-27).



Schema IV-27: Umsetzung von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ mit Me_3Al .

Man kann eine leichte Erwärmung der Reaktionsmischung feststellen, gleichzeitig fällt ein farbloser kristalliner, sehr luftempfindlicher Niederschlag aus. Das ausgefallene (*R,S*)-*Bis-μ*-[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-*bis*-[dimethylgallium]-Trimethylaluminium-Addukt, $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ (**20**), ist nur mäßig in

unpolaren Lösemitteln wie Hexan löslich. Löst man **20** in Benzol, findet eine Umlagerung statt, bei der die beiden Metallatome quasi ihre Plätze tauschen und eine Methylgruppe vom Trimethylaluminium an das Ga-Atom übertragen wird (s. Schema unten).



Schema IV-28: Möglicher Mechanismus des Platzwechsels der Metallatome in **20** mit Wanderung einer Methylgruppe.

Spektroskopische Charakterisierung. Die Identität von [Me₂P-C(H)(GaMe₂)-SMe·AlMe₃]₂ (**20**) wurde durch Massenspektrometrie (EI) und NMR-Spektroskopie der Kerne ¹H, ¹³C, ³¹P und ²⁷Al, bestätigt. Im Massenspektrum wird ein Molekülfragment detektiert, das mit $m/z = 442$ eine höhere Masse als die monomere Verbindung von [Me₂P-C(H)(GaMe₂)-SMe·AlMe₃] (**20**)/2 besitzt. Diese Masse ist einem [MeS-C(H)-(GaMe₂)-PMe₂]₂⁺-Ion zuzuordnen, was bedeutet, dass der Ga-C-P-Sechsring in [MeS-C(H)-(GaMe₂)-PMe₂]₂ bei Reaktion mit Trimethylaluminium in Hexan erhalten bleibt, unter den Bedingungen der Massenspektrometrie - wahrscheinlich beim Verdampfen - jedoch die Al-S-Bindungen gebrochen werden.

In einer frisch hergestellten Lösung von [Me₂P-C(H)(GaMe₂)-SMe·AlMe₃]₂ in D₆-Benzol ist deutlich an dem einfachen Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) zu sehen, dass nur die *meso*-Form_{eq} zugegen ist (s. Abbildung IV-21).

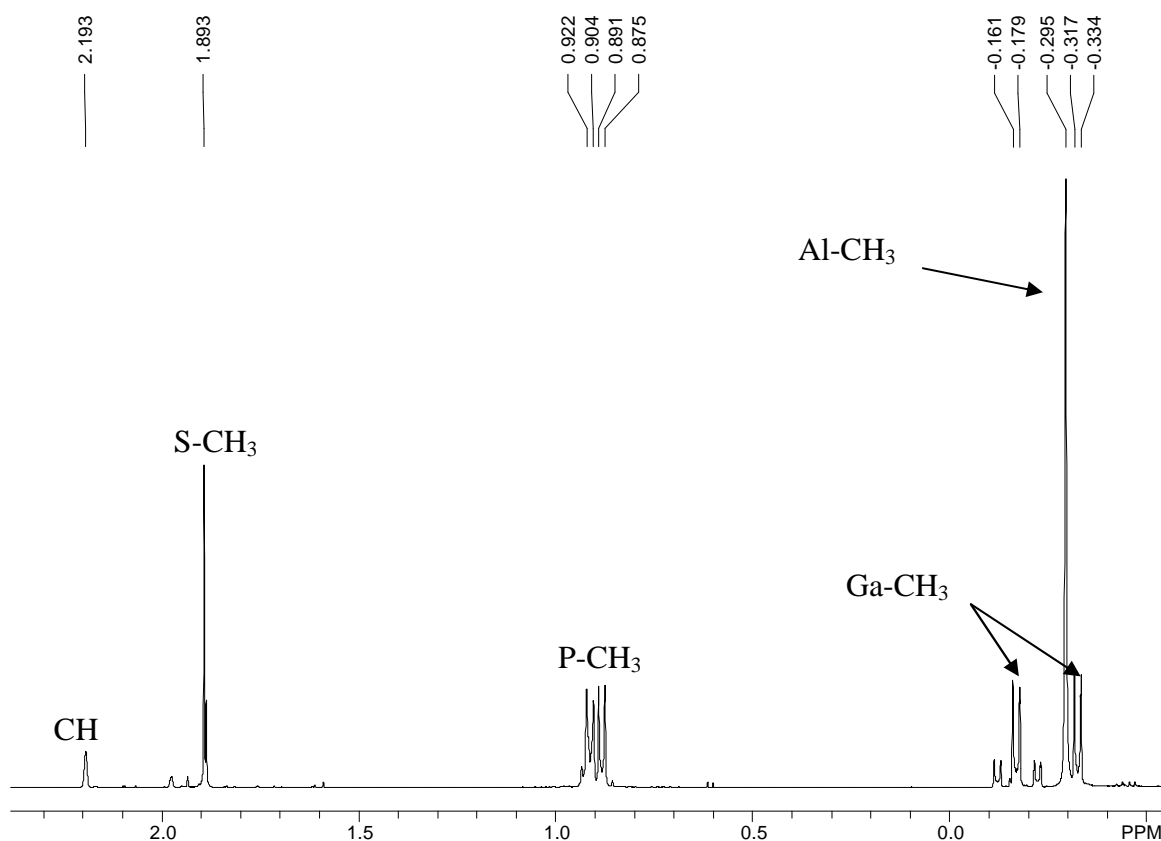


Abbildung IV-21: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ (**20**), frisch gelöst.

Bei -0.33 ($\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$ Hz) und -0.17 ppm ($\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.5$ Hz) liegen die Signale für die Protonen der beiden GaCH_3 -Gruppen jeweils als Dublett vor. Dazwischen ist das Signal für die Protonen der drei Methylgruppen am Al-Atom als Singulett bei -0.30 ppm zu sehen. Jegliche Wechselwirkung der AlMe_3 -Gruppe mit einem P-Atom kann hier ausgeschlossen werden, da sonst eine Aufspaltung des Signals bewirkt würde. Die Protonen der jeweiligen PCH_3 -Gruppen sind wie die GaCH_3 -Gruppen untereinander magnetisch nicht äquivalent und ergeben je ein Dublett bei 0.88 ($\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$, $^2J_{\text{HP}} = 6.4$ Hz) und 0.92 ($\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.1$) ppm. Die Protonen der SCH_3 -Gruppe liefern ein Singulett bei 1.89 ppm; die Verschiebung unterscheidet sich nicht von der Verschiebung der SCH_3 -Gruppen im dimeren $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**) bei ebenfalls 1.89 ppm. Die Abschirmung der Protonen der SCH_3 -Gruppe wurde folglich nur wenig durch die Koordination an die AlMe_3 -Gruppe verändert. Die Resonanz des Methinprotons wird hingegen von 1.53, bzw. 1.62 ppm in **16** zu 2.19 ppm in $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ tieffeldverschoben. Folglich zieht das S-Atom in **20** die bindenden Elektronen zum Methinproton stärker zu sich und entschirmt es

dadurch. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei -16.4 (s) ppm zu erkennen; die Verschiebung im ^{27}Al -NMR-Spektrum liegt bei 152 ppm.

Nach einiger Zeit in Lösung findet in $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ eine Umlagerung der Metallatome statt. Das Ga-Atom tauscht mit dem Al-Atom den Platz, wobei eine Methylgruppe vom Al-Atom auf das Ga-Atom übertragen wird. Dieser Platzwechsel kann jedoch nur mit einer Öffnung des $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ringes einhergehen, wobei die vorher reine *meso*-Form_{eq} eine Isomerisierung erfährt und das neu gebildete $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(AlMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_3]_2$ sowohl als *meso*-Form_{eq} als auch als *meso*-Form_{ax} entsteht.

Diese Umlagerung kann man nicht nur an einer Signal-Verdopplung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) erkennen, wie sie auch bei den μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Erdmetallorganylanen zu sehen war (s. Abbildung IV-22).

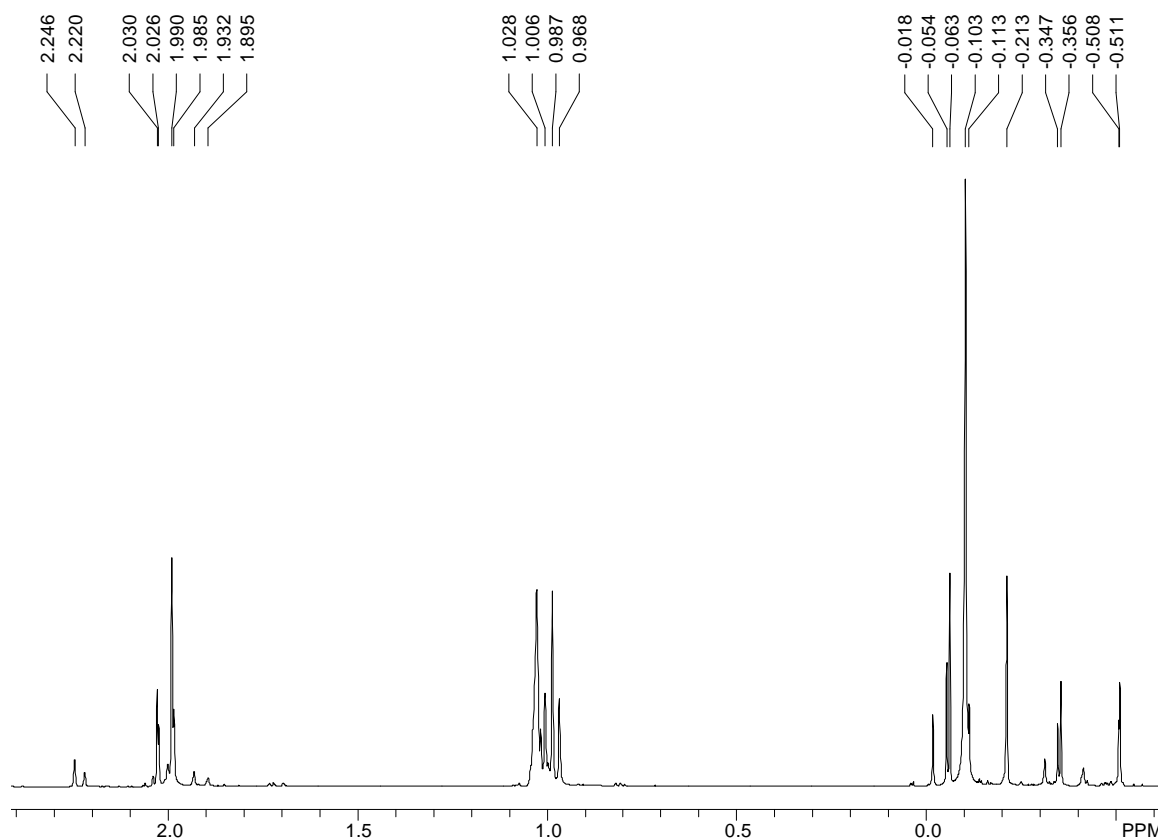


Abbildung IV-22: ^1H -NMR-Spektrum von **20** (nach 18 h in Lösung).

Auffallend an dem ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ (nach 18 h in Lösung) ist die Veränderung des Erscheinungsbildes von dem Signalsatz für die Protonen der PCH_3 -Gruppen und die stark veränderte Verschiebung der Protonen der CH_3 -Gruppen am Metall, bei der Dubletts bei hohem Feld (-0.51 und -0.35 ppm) zu erkennen sind. Ähnliche Verschiebungen sind bei $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**15**) zu

finden; die Signale für die Protonen der MeAl-Gruppen liegen bei -0.60 bis -0.44 ppm. Das Singulett für die Protonen der AlCH₃-Gruppe bei -0.18 ppm ist verschwunden, stattdessen ist ein Singulett bei -0.10 ppm zu sehen, das eher einer Me₃Ga-Gruppe zuzuordnen ist.

Die Umlagerung ist ebenso in den ²⁷Al-NMR-Spektren von **20** zu erkennen. Frisch gelöst ist nur ein Signal bei 152 ppm zu sehen. Nach ca. 45 Minuten von **20** in Lösung sind jedoch zwei unterschiedliche Al-Resonanzen zu erkennen, bei 154 und eine Schulter bei 193 ppm.

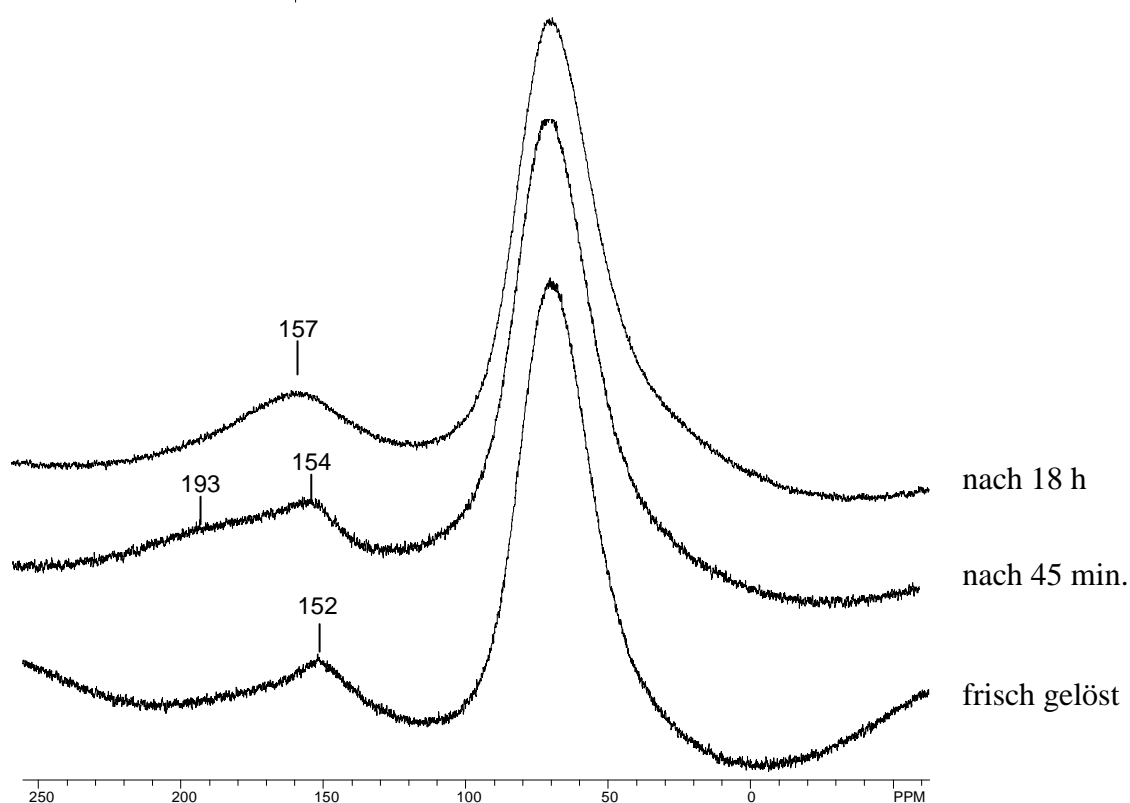


Abbildung IV-23: ²⁷Al-NMR-Spektren von **20** in C₆D₆.

Die Verschiebungen um 150 ppm sind typisch für tetrakoordinierte Al-Atome in Organoaluminiumverbindungen, die Verschiebung bei 190 ppm jedoch typisch für dreifach koordinierte Al-Atome.⁸⁵ Dabei läßt sich zu keinem Zeitpunkt freies Trimethylaluminium in Lösung nachweisen, daher können die Signale auch nicht von einem Zerfall von **20** in seine Edukte stammen. Folglich gehört das Signal bei 190 ppm zu einem Übergangszustand, bei der die Übertragung der Methylgruppe vom Al-Atom auf das Ga-Atom bereits erfolgt ist, aber noch kein Ringschluß des Al-Atoms zum P-Atom stattgefunden hat (s. Schema IV-28, S. 72, zwischen Stufe 2 und 3).

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren weisen auf eine Spezies hin, die sowohl ein Ga-Atom als auch ein Al-Atom im Ring beinhaltet, da neben den Signalen für das

Umlagerungsprodukt $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(AlMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_3]_2$ bei -23.3 (s) und -24.5 (s) ppm weitere Signale bei -19.2 und -20.0 ppm zu sehen sind. Diese liegen zwischen der ^{31}P -Verschiebung von **20**, die bei -16.4 ppm liegt.

Noch genauer ist die Änderung in der Umgebung der Metallatome in **20** in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu erkennen (s. Abbildung IV-24). Hier lässt sich vor allem aus dem Erscheinungsbild der Signale auf die einzelnen Gruppen schließen. Nach 18 h von **20** in Lösung ist bei -8.7 ppm ein verbreitertes Multiplett zu sehen. Dieses Multiplett besitzt das gleiche Erscheinungsbild wie das Multiplett der C-Atome der AlMe_2 -Gruppen in **15** (bei -10.7 ppm). Das Singulett für die C-Atome der Me_3Al -Gruppe ist nach 18 h nicht mehr zu erkennen. Stattdessen ist ein Singulett bei -4.4 ppm zu sehen, eine Verschiebung, die eher mit der C-Verschiebung der MeM-Gruppe des $\text{Me}_3\text{Ga}\cdot\text{SMe}$ -Adduktes bei -5.7 ppm zu vergleichen ist, als mit der des $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{SMe}$ -Adduktes bei -9.7 ppm.⁹¹ Die Signale, die im ^{13}C -NMR-Spektrum nach 4 Wochen im Bereich von -6.5 bis -5.7 ppm zu sehen sind, weisen auf die Spezies hin, die sowohl ein Ga-Atom als auch ein Al-Atom im Ring beinhaltet.

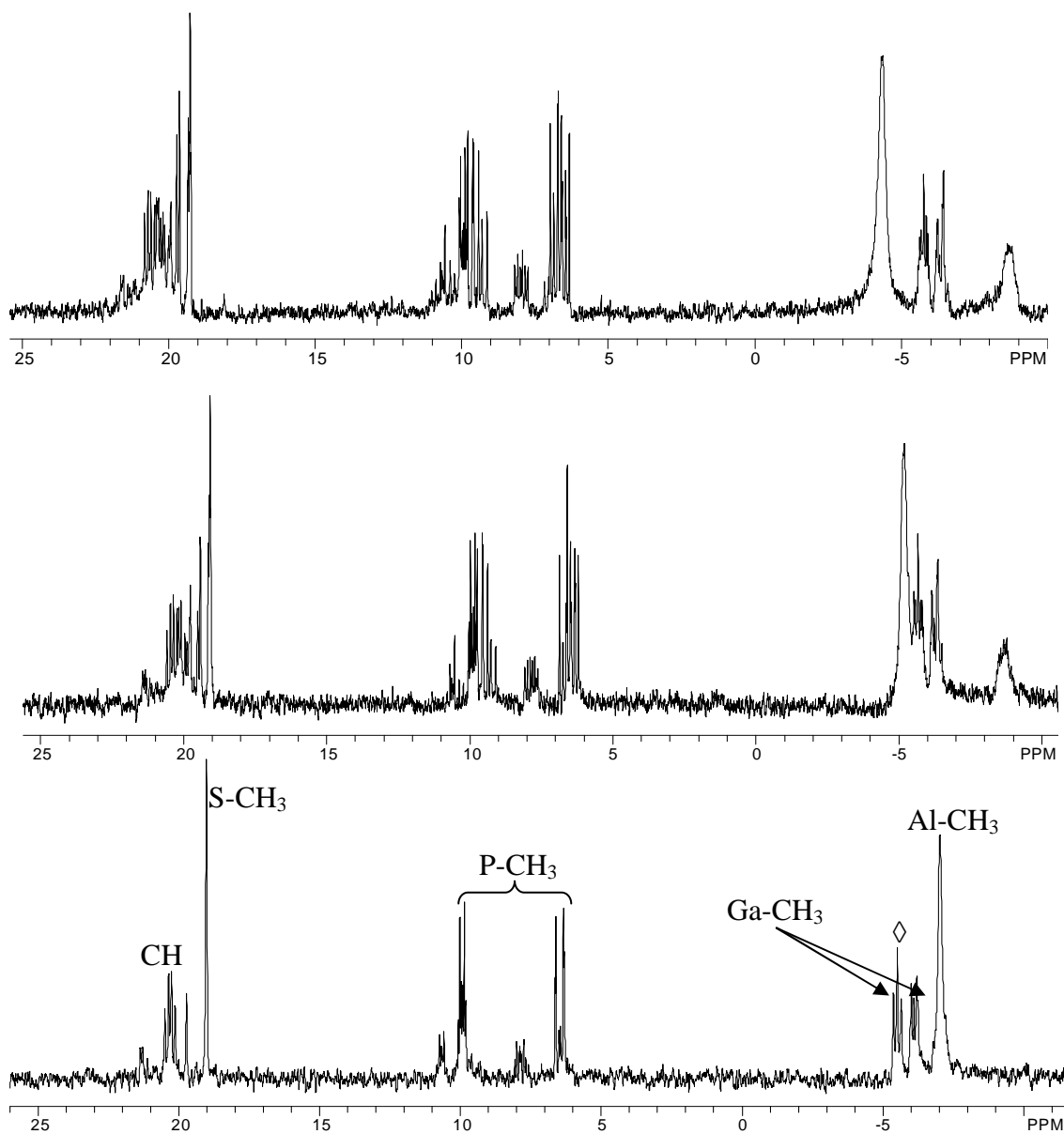


Abbildung IV-24: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ (20) (untere Abb. frisch gelöst, mittlere Abb. nach 18 h in Lösung, oberste Abb. nach 4 Wochen in Lösung). Das Signal, das mit \diamond gekennzeichnet ist, gehört nicht zu den Signalen der GaMe-Gruppen.

Um die Umlagerung am Ga-Atom verfolgen zu können, wären ^{71}Ga -NMR-Messungen angebracht. Generell folgen die chemischen Verschiebungen des ^{71}Ga -Kerns den gleichen Tendenzen wie die korrespondierenden Al-Verbindungen, somit müsste sich die chemische Verschiebung eines dreifach koordinierten Ga-Atoms deutlich von dem eines vierfach koordinierten Ga-Atoms unterscheiden. Die chemischen Verschiebungen von Ga-Atomen hängen stark von der Art und Anzahl der Liganden in der

Koordinationsphäre ab, daher wird die Verschiebung vom paramagnetischen Beitrag der Liganden zur Abschirmungskonstante dominiert. So liegt die chemische Verschiebung des vierfach koordinierten Ga-Kern im dimeren Ga_2Cl_6 bei $\delta = 220$ ppm, während beim dreifach koordinierten Ga-Kern im monomeren GaMe_3 die Verschiebung $\delta = 720$ ppm beträgt.⁹³ Es existieren jedoch nur wenige ^{71}Ga -NMR-Untersuchungen von flüssigen Proben. Die meisten davon beziehen sich auf anionische Ga(III)-Verbindungen, in denen das Ga-Atom vierfach koordiniert vorliegt, oder hochsymmetrische oktaedrische Ga-Komplexe.⁹⁴ Der Grund für nur wenige Untersuchungen liegt daran, dass die Signale anderer Ga-Verbindungen in nicht-wässrigen Lösungen derart stark verbreitert sind, dass sie nicht detektiert werden können. Die Verbreiterung kommt durch die große Quadrupol-Relaxation des ^{71}Ga -Kerns und Austauscheffekte zustande. ^{71}Ga -NMR-Untersuchungen waren aus diesem Grunde bei keiner der während dieser Doktorarbeit dargestellten Ga-Verbindungen erfolgreich.

Kristallstrukturanalyse. $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe-AlMe}_3]_2$ (**20**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Molekül dimerisiert im Festkörper über Ga-P-Donor-Akzeptor-Bindungen zu Sechsringen, die ein kristallographisches Inversionszentrum im $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Ring besitzen.

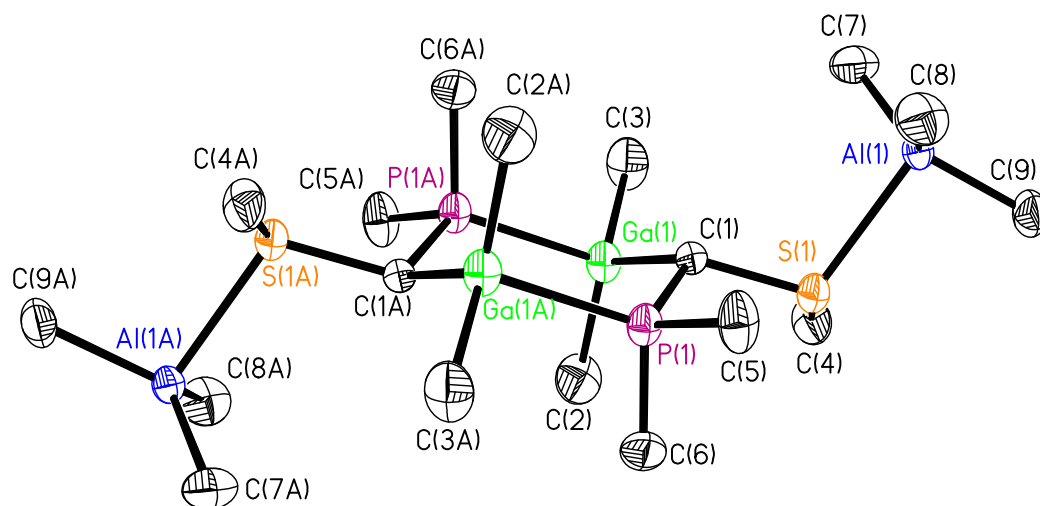


Abbildung IV-25: Röntgenstruktur von $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe-AlMe}_3]_2$ (**20**) ohne H-Atome. Die Darstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an.

Die Ga-P-Bindung ist mit $2.435(1)$ Å um 0.01 Å länger als die Ga-P-Bindung in $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**). Auch die Ga(1)-C(1)-Bindung ist im Vergleich zu der

entsprechenden Ga-C-Bindung von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ aufgeweitet; der Unterschied beträgt hier 0.015 Å. Eine weitere Aufweitung findet man in der C(1)-P(1)-Bindung, die um 0.014 Å länger als die entsprechende Bindung in $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ ist.

Tabelle IV-10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ (20).

Atome	Bindungslängen [Å]	Atome	Winkel [°]
Ga(1)-C(1)	2.067(4)	C(1)-Ga(1)-P(1A)	102.5(1)
Ga(1)-P(1A)	2.435(1)	C(1)-P(1)-Ga(1A)	118.6(1)
P(1)-C(1)	1.808(4)	C(4)-S(1)-C(1)	106.2(2)
S(1)-C(4)	1.790(4)	C(4)-S(1)-Al(1)	102.9(2)
S(1)-C(1)	1.823(4)	C(1)-S(1)-Al(1)	109.9(1)
S(1)-Al(1)	2.477(2)	S(1)-C(1)-Ga(1)	115.8(2)
Al(1)-C(7)	1.963(5)	C(7)-Al(1)-C(8)	117.4(2)
Al(1)-C(8)	1.968(5)	C(8)-Al(1)-C(9)	116.4(2)
Al(1)-C(9)	1.962(4)	C(9)-Al(1)-C(7)	116.7(2)

Das Trimethylaluminium schwächt also alle Bindungen in $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$. Als Lewis-Säure bindet es an die in dem Molekül vorhandene freie Lewis-Base, das S-Atom. Die S-Al-Bindung ist mit 2.477(2) Å ähnlich lang wie die Al-S-Bindungen in dem $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{SMe}_2$ -Addukt (zwei unabhängige Moleküle mit Al-S-Bindungslängen von 2.450(1) und 2.472(1) Å) aufweist.⁹¹ Der C(7)-Al(1)-C(8)-Winkel ist gegenüber den anderen beiden C-Al-C-Winkeln leicht aufgeweitet; insgesamt sind jedoch alle C-Al(1)-C-Winkel deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel. Damit besitzt das Al-Atom eher eine planare als eine tetraedische Umgebung und wird durch das koordinierende S-Atom nur wenig aus der C_3 -Ebene herausgezogen. Eine derartige Beobachtung wurde auch an dem $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{SMe}_2$ -Addukt gemacht.⁹¹

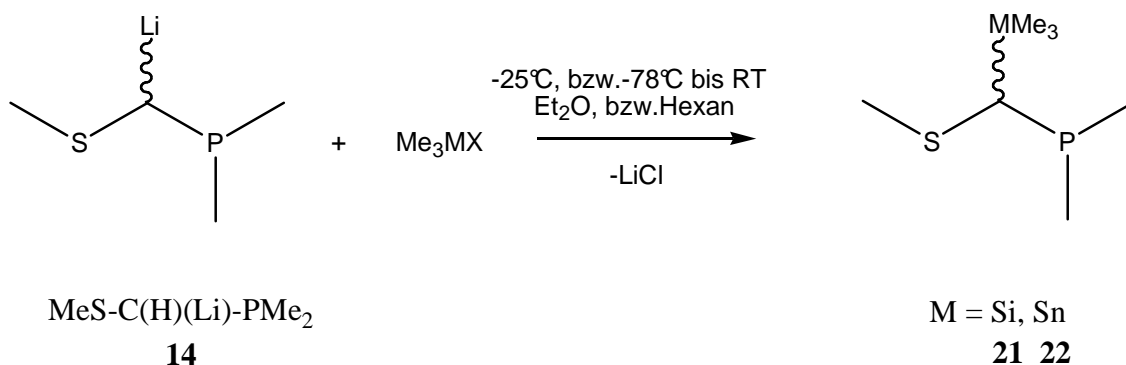
2.3 Verbindungen der Gruppe 14

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen, Strukturen und Reaktivitäten von Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-Verbindungen mit den Elementen Si und Sn vorgestellt. Diese Verbindungen stellen eine Variation des MeS-CH₂-PMe₂-Liganden dar und sollen zur Synthese von μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Erdmetallorganyle dienen, die wie die analogen Verbindungen der 13. Gruppe aus Kapitel 2.2, S. 43ff., in β -Stellung zu dem Akzeptoratom zwei unterschiedliche Donoratome, ein P- und ein S-Atom, tragen. Beide Donoratome sind dabei jedoch nicht durch eine Methineinheit vom jeweiligen Akzeptoratom getrennt, sondern tragen am Spacer statt eines H-Atoms eine Trimethylsilyl- oder Trimethylstannylgruppe.

2.3.1 Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-Verbindungen mit Silyl- und Stannylfunktionen

Zunächst werden die Synthesen, Eigenschaften und Reaktivitäten von Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylsilan, MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (**21**), und Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylstannan, MeS-C(H)(SnMe₃)-PMe₂ (**22**), beschrieben. Es sind die einfachsten Vertreter dieser Verbindungsklasse, da sie mit Methylgruppen die kleinsten organischen Substituenten an den Si-, Sn- und den Donoratomen tragen.

Darstellung. Trimethylchlorsilan wird bei -25°C mit MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (**14**) in Diethylether, Trimethyljodstannan bei -78°C mit MeS-C(H)(Li)-PMe₂ in Hexan zu den entsprechenden μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Verbindungen umgesetzt (s. Schema unten). Eine Umsetzung von MeS-C(H)(Li)-PMe₂ mit GeCl₂·Dioxan lieferte ein unlösliches gelbes Pulver, das ein Gemisch aus mehreren Reaktionsprodukten darstellte, das wegen der schlechten Löslichkeit nicht näher charakterisiert werden konnte.



Schema IV-29: Darstellung der Si- und Sn-Verbindungen mit P,S-Donorsystem.

Die racemischen Gemische von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ und $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ werden durch Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeiten erhalten. Beide Verbindungen sind im Gegensatz zu den μ -Methyl(dimethylphosphino)methylmercapto-Erdmetallorganylet relativ stabil und zersetzen sich an Luft nur langsam, wobei $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ noch stabiler als $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ ist, welches an Luft raucht. Beide Verbindungen färben sich bei längerer Lagerung unter Schutzgas (N_2) gelblich; in den NMR-Spektren der beiden Verbindungen bewirkt diese Gelbfärbung jedoch keine Veränderung.

Es wurde versucht, von beiden Verbindungen mittels *in-situ*-Kristallisation Einkristalle zu züchten. Für derartige Kristallisationen werden die Verbindungen in dünnwandigen Duranglas-Kapillaren abgeschmolzen, direkt auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers befestigt und in einem temperierbaren Kältestrom mit einer laserbetriebenen Miniaturzonenschmelzapparatur (OHCD-Anlage)⁹⁵ solange eingefroren und wieder langsam wiederaufgetaut, bis man einen Einkristall erhält. Nähere Einzelheiten sind in der Dissertation von M. Woski beschrieben.⁹⁶ Bei $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ konnte kein Gefrierpunkt ermittelt werden; bei -150°C erstarrt die Verbindung glasartig. Daher war hier keine *in-situ*-Kristallisation möglich. $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ gefriert bei -50°C , allerdings gelang es nicht, einen Einkristall zu züchten, mit dem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

Spektroskopische Charakterisierung. Die Identität von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**21**) und $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**22**) wurde durch NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si , bzw. ^{119}Sn , Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie bestätigt. In den bei Raumtemperatur (25°C) aufgenommenen NMR-Spektren können erwartungsgemäß und im Gegensatz zu den μ -Methyl(dimethylphosphino)-methylmercapto-Erdmetallorganylet nur Monomere von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ und

MeS-C(H)(SnMe₃)-PMe₂ festgestellt werden. Es ist hier - wie schon bei **14** - zu beachten, dass beide Verbindungen zwar als Racemate vorliegen, die Methylgruppen der Enantiomere untereinander jedoch chemisch äquivalent sind und damit die gleichen Verschiebungen besitzen. Wie am Beispiel des ¹H-NMR-Spektrum von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ zu sehen ist, liegt nur ein einfacher Signalsatz für die Protonen der jeweiligen Gruppen vor (s. Abbildung IV-26).

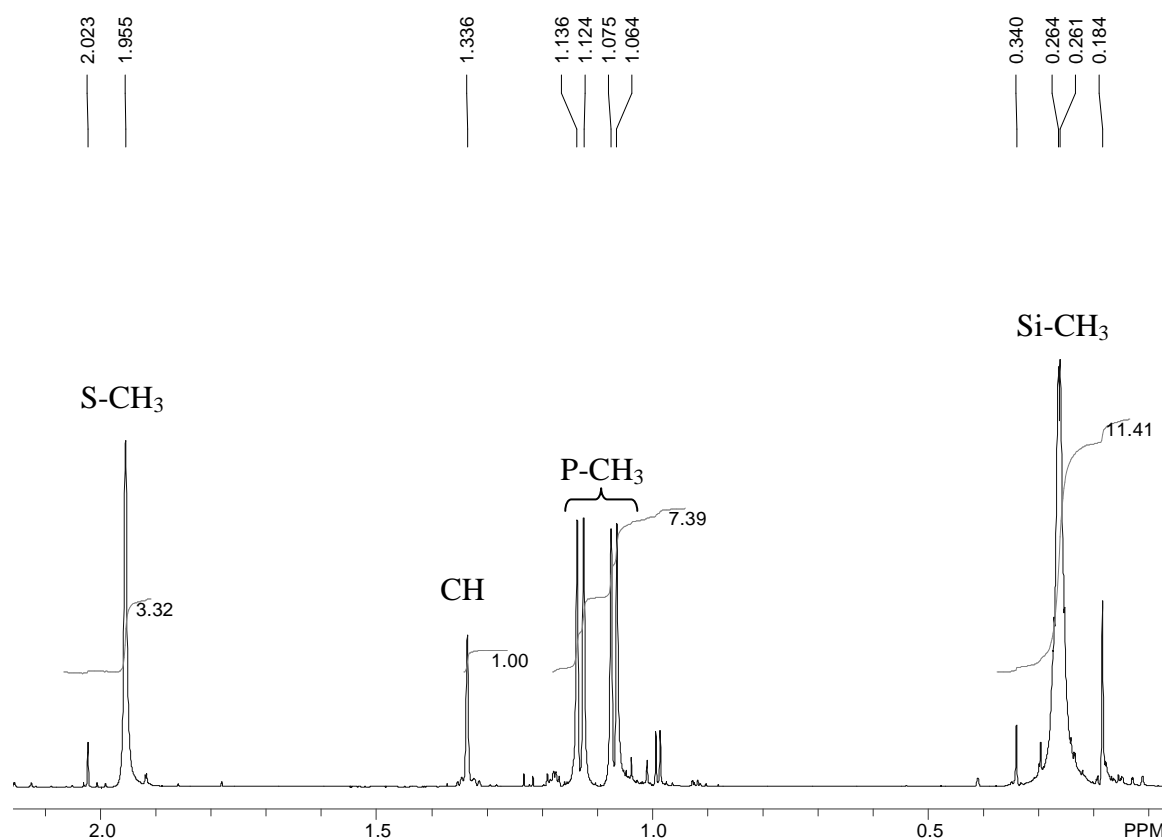
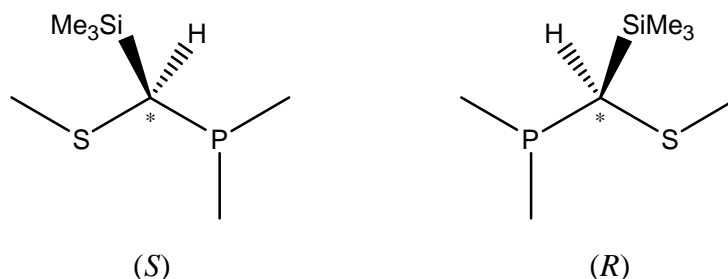


Abbildung IV-26: ¹H-NMR-Spektrum von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (**21**).

Bei 0.26 ppm ist das Dublett (⁴J_{HP} = 1.3 Hz) für die Protonen der Trimethylsilylgruppe zu sehen. Erwartungsgemäß erhält man zwei Signalgruppen für die CH₃P-Gruppen, jeweils ein Dublett bei 1.06 (²J_{HP} = 4.2 Hz) und 1.13 ppm (²J_{HP} = 4.7 Hz). Die PMe-Gruppen des jeweiligen Enantiomers sind chemisch nicht äquivalent und damit diastereotop (s. Schema IV-30). Zusammen mit einer langsamen Inversion am P-Atom sind sowohl die Protonen als auch die C-Atome der P-Substituenten in den jeweiligen NMR-Spektren unterscheidbar.



Schema IV-30: Enantiomerenpaar von 21.

Das Signal des Methinprotons ist ein Singulett bei 1.34 ppm. Der Trans-Effekt der CH-Gruppe zu dem ungebundenen Elektronenpaar des P-Atoms bewirkt eine Aufweitung der CH-Bindung, so dass die $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante kleiner als ein Hertz wird und nur ein Singulett zu sehen ist.⁹⁷ Das Signal der Protonen der SMe-Gruppe liegt bei 1.95 ppm.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ verändert sich nicht, wenn die Verbindung mit Luft in Berührung kommt; selbst nach 14 Tagen sieht das ^1H -NMR-Spektrum von der gelblich verfärbten Probe wie das ^1H -NMR-Spektrum von der sauberen, unter Schutzgas abgeschmolzenen Verbindung aus.

Die Kopplung des ^{31}P -Kerns zum ^{29}Si -Kern lässt sich v. a. im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sehr gut erkennen. Man erhält hier ein Dublett bei 3.1 ppm mit einer $^2J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante von 18 Hz. Die Verschiebung des ^{31}P -Kerns von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ liegt bei -38 ppm.

Bei der Verbindung $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ lassen sich vor allem im ^1H gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 100 MHz) die Kopplungen der NMR-aktiven Kerne ^1H , ^{13}C , ^{31}P und ^{119}Sn bzw. ^{117}Sn sehr gut erkennen (s. Abbildung IV-27).

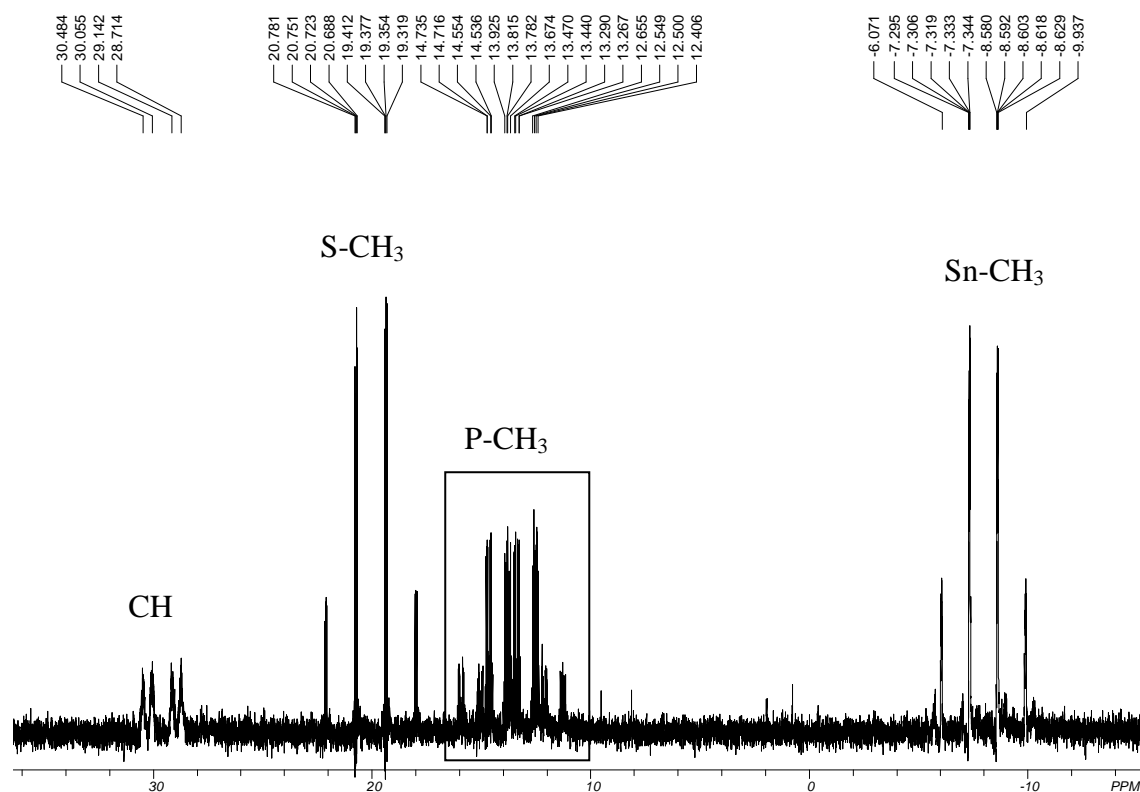


Abbildung IV-27: Protonengekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (22). Der markierte Bereich ist weiter unten genauer dargestellt.

Bei -7.97 ppm erkennt man das zu einem Quartett aufgesplante Signal der Me_3Sn -Gruppen. Dieses Quartett wird durch die Kopplung der Protonen zu den ^{13}C -Kernen verursacht. An den Füßen des Quartetts zeigen sich die Satelliten der ^{119}Sn -, bzw. ^{117}Sn -Kerne, die man aufgrund der Intensität genau zuordnen kann ($^1J_{\text{CSn}[117]} = 318$ Hz, $^1J_{\text{CSn}[119]} = 333$ Hz). Die natürliche Häufigkeit der NMR-aktiven Zinnisotope liegt bei ^{119}Sn bei 8.58% und ^{117}Sn bei 7.68%.⁹⁸ Das Signal der schwefelgebundenen Methylgruppe liegt bei 20.04 ppm und erscheint als Quartett von Dubletts von Dubletts ($^1J_{\text{CH}} = 138$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{CH}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{CSn}[117]} = 30.8$ Hz, $^3J_{\text{CSn}[119]} = 24.1$ Hz). Der Signalsatz der CH-Gruppe liegt bei 29.60 ppm. Erwartungsgemäß findet man auch hier einen Dublett von Dublett-Signalsatz, wieder hervorgerufen durch die Kopplung des ^{13}C -Nucleus einerseits zum ^{31}P -Kern ($^1J_{\text{CP}} = 41$ Hz) und andererseits zum Proton ($^1J_{\text{CH}} = 134$ Hz). Der Signalsatz ist allerdings nicht so sauber aufgespalten wie die Signalsätze der anderen Gruppen, sondern stark verbreitert. Das liegt vor allem an den Fernkopplungen der CH-Gruppe zu den übrigen Methylgruppen in $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$. Jene Methingruppe befindet sich quasi im Molekülmittelpunkt und hat daher zu allen Methylgruppen die gleiche Entfernung (über die Anzahl von Bindungen). Durch $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen wird also der Signalsatz entsprechend vervielfältigt und kann nicht

mehr klar aufgelöst werden. Auch die Signale der Sn-Satelliten liegen hier zu nah beieinander und sind daher nicht zu unterscheiden.

Bei 13.17 und 14.02 ppm befinden sich die Signalgruppen der zwei Methylgruppen am P-Atom, die magnetisch nicht äquivalent sind und daher den kompliziertesten Signalsatz im ^{13}C -Spektrum ausmachen. In der folgenden Abbildung IV-28 ist der Bereich der MeP-Gruppen vergrößert dargestellt:

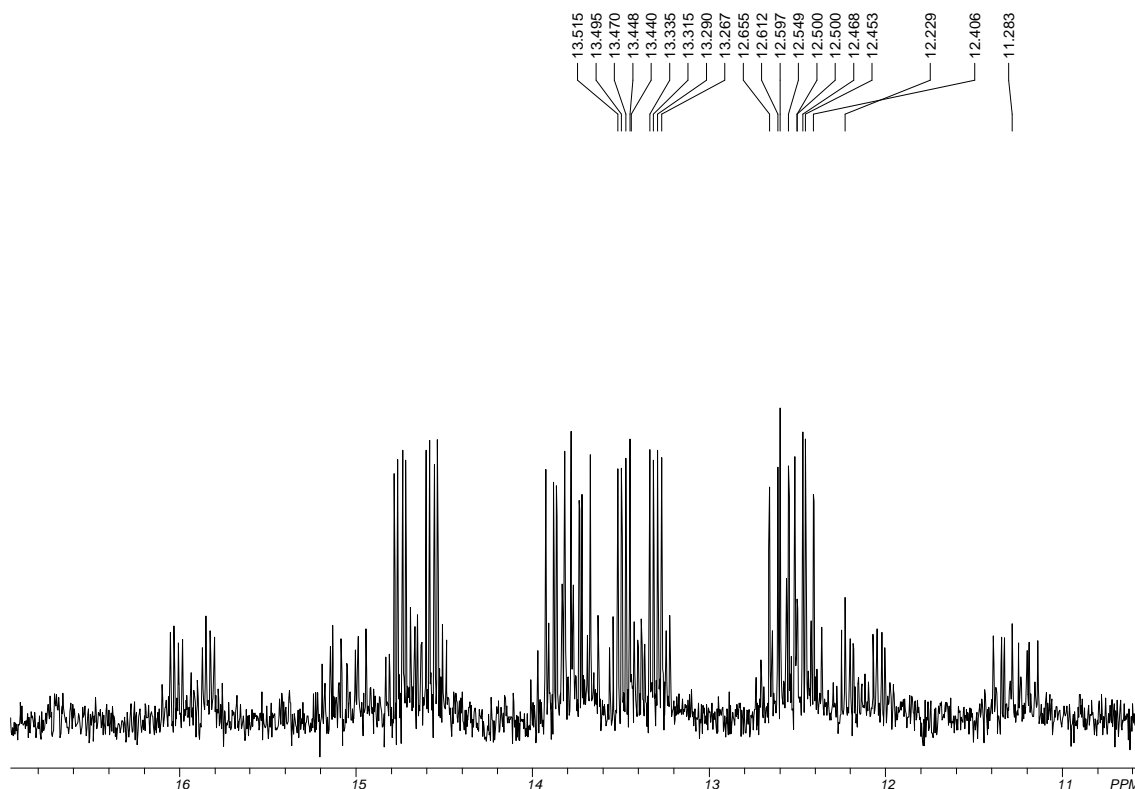


Abbildung IV-28: Ausschnitt aus dem gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (22).

Die zwei Quartetts, die von der 1J -Kopplung der Protonen zum C-Atom der jeweiligen Methylgruppe erzeugt werden ($^1J_{\text{CH}} = \text{je } 127 \text{ Hz}$), werden von dem ^{31}P -Kern zu Dubletts von Quartetts verdoppelt ($^1J_{\text{CP}} = 14$ und 18 Hz). Durch die 3J -Kopplung zur CH-Gruppe erfolgt die zusätzliche Verdopplung der Signalsätze ($^3J_{\text{CH}} = 4.9$ und 6.0 Hz). Die Kopplung der Zinn-Kerne mit dem ^{31}P -Kern kann man im ^1H gekoppeltem ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls gut erkennen. Vor der Diskussion des gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums sollte erwähnt werden, dass $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ die einzige der in dieser Dissertation dargestellten Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-Derivate ist, bei der im ^1H -NMR-Spektrum die $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung der Methingruppe zum ^{31}P -Kern ermittelt werden kann. Diese liegt bei 5 Hz und ist im ^1H gekoppeltem ^{31}P -NMR-

Spektrums wiederzufinden, wo man ein Dublett von Septetts erkennen kann (s. Abbildung IV-29).

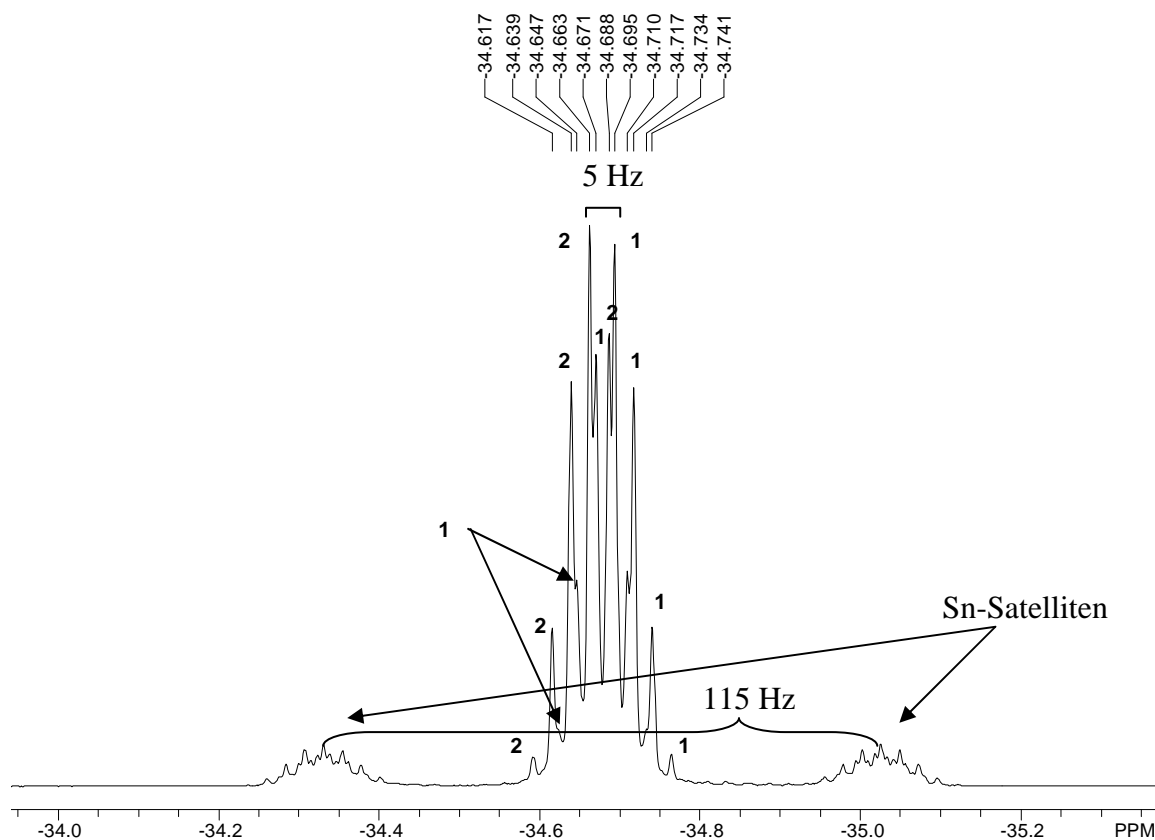


Abbildung IV-29: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (22).

Diese 5 Hz werden als Abstand zwischen den Septetts, die zur besseren Übersicht in zwei Signalgruppen 1 und 2 eingeteilt wurden, gefunden. Die Signale der beiden Septetts, die von den Protonen der zwei PMe -Gruppen hervorgerufen werden, überlagern sich und sind bei den kleineren Signalen nur als Schultern zu erkennen. Dennoch ist über die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung der Methylprotonen zum ^{31}P -Nucleus die Unterscheidung beider Septetts möglich. Die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung wurde im ^1H -NMR-Spektrum ermittelt und liegt bei 3.9 Hz. Diese Kopplung kann in der oberen Abbildung jeweils zwischen den Signalen 1 bzw. 2 untereinander gefunden werden. Die Multipletts, die sich rechts und links neben dem Hauptsignal befinden, werden durch die Kopplung des ^{31}P -Nucleus mit den $^{117/119}\text{Sn}$ -Kernen hervorgerufen. Die Kopplungskonstante von 115 Hz ist im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ wiederzufinden, wo man ein Dublett bei 5.65 ppm erhält.

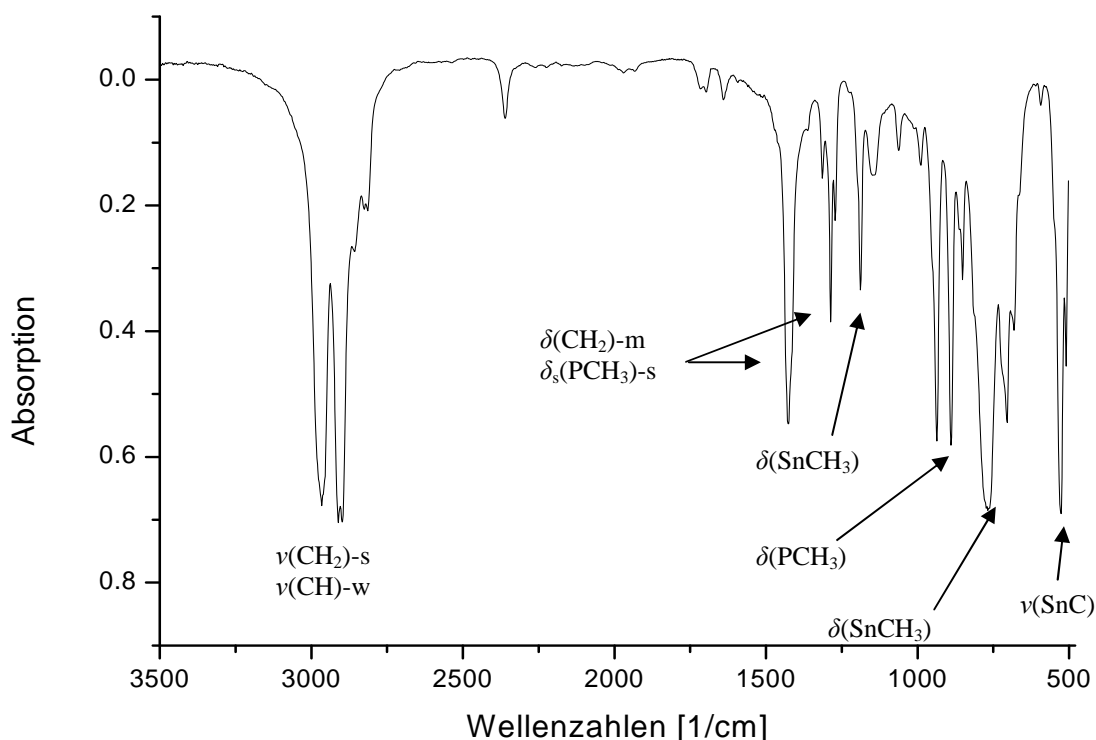


Abbildung IV-30: IR-Spektrum von flüssigem $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (22).

Das IR-Spektrum von flüssigem $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ zeigt vor allem im fingerprint-Bereich eine starke Signalverbreiterung, die typisch für organische Zinnverbindungen ist.^{99,100} Bei 527 cm^{-1} sieht man ein starkes Signal für die Sn-C-Streckschwingung, während die intensiven Banden von 681 bis 770 cm^{-1} den CH_3 -Pendelschwingungen um das Sn-Atom zuzuordnen ist.

2.3.1.1 Theoretische Betrachtungen von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (21)

Da weder von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (21) noch von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (22) Kristallstrukturen erhalten werden konnten, wurden die Energien und Strukturparameter von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ auf B3LYP/6-311G*- und MP2/6-311G*-Niveau berechnet, um daraus Wechselwirkungen zwischen den Akzeptor- und Donoratomen abschätzen zu können. Da diese Basissätze für Zinn nicht verfügbar sind, wurde der Vergleichbarkeit wegen auf die Berechnung von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ verzichtet.

Die Geometrie von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ wurde auf B3LYP/6-311G* und MP2/6-311G*-Niveau optimiert. Es wurden dabei zwei Minima für die in Abbildung IV-31 dargestellten Konformere von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ gefunden.

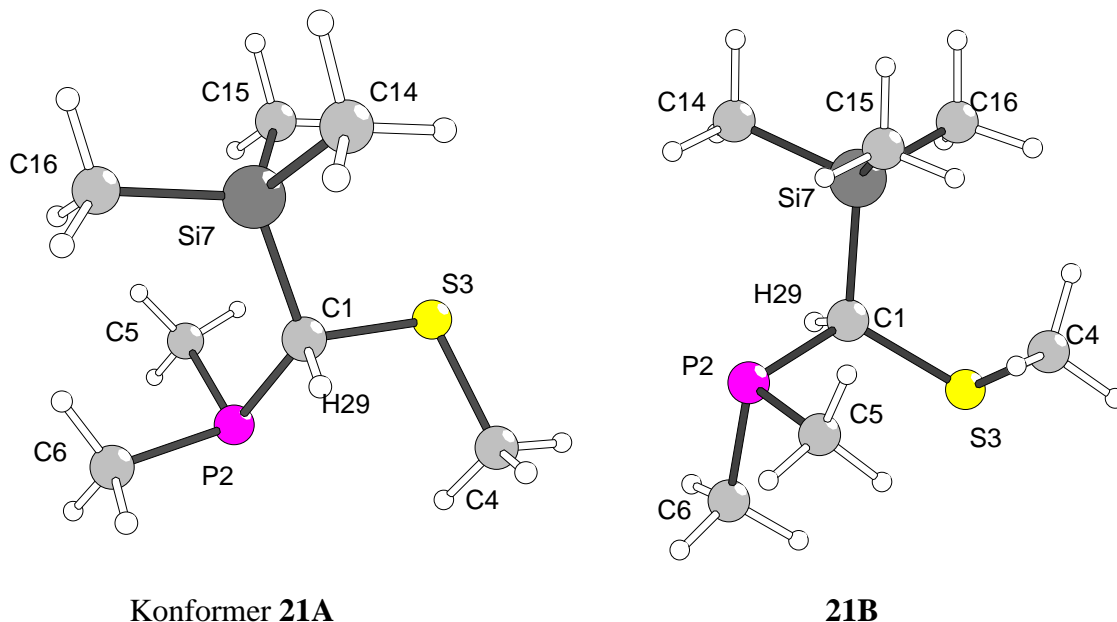


Abbildung IV-31: Molekülstrukturen von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (B3LYP/6-311G*).

Beim Vergleich der beiden angewendeten Methoden B3LYP und MP2 wird ersichtlich, dass das B3LYP-Funktional insgesamt etwas längere Bindungen (um 0.01 bis 0.02 Å) zwischen den einzelnen Atomen voraussagt. Interessanterweise wird bei den MP2-Rechnungen **21A** als stabileres Konformer gefunden, bei den B3LYP-Rechnungen ist jedoch **21B** stabiler. Der Energieunterschied zwischen den Konformeren nur gering und beträgt bei den MP2-Rechnungen 0.86 kJ/mol und bei den B3LYP-Rechnungen 2.07 kJ/mol.

Insgesamt lassen sich in beiden Konformeren kaum Wechselwirkungen zwischen dem Si-Atom und den Donoratomen S und P feststellen. Der Si-C1-P-Winkel liegt bei **21A** um 125° und bei **21B** um 112° und ist damit deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel (s. Tabelle unten). Das gleiche gilt für den Si-C1-S-Winkel in **21B**, der gut 117° beträgt, während er in **21A** 105.8 bzw. 106.3° beträgt.

Tabelle IV-11: Ausgewählte Atomabstände bzw. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (21) aus DFT- und MP2-Rechnungen.

Konformer	21A			21B	
	<i>B3LYP/</i>	<i>MP2/</i>	<i>MP2/</i>	<i>B3LYP/</i>	<i>MP2/</i>
<i>Basissatz</i>	<i>6-311G*</i>	<i>6-311G*</i>	<i>6-311G**</i>	<i>6-311G*</i>	<i>6-311G*</i>
<i>Atome</i>	<i>Atomabstände/Bindungslängen [Å], bzw. -winkel [°]</i>				
Si7-C1	1.930	1.915	1.914	1.925	1.910
Si7-C14	1.892	1.883	1.879	1.889	1.879
S3-C1	1.856	1.832	1.831	1.852	1.826
S3-C4	1.826	1.806	1.805	1.827	1.808
P2-C1	1.888	1.867	1.867	1.891	1.873
P2-C6	1.865	1.845	1.845	1.859	1.843
Si7...S3	3.029	2.989	2.992	3.227	3.189
Si7...P2	3.398	3.354	3.355	3.178	3.131
P2-C1-S3	108.1	108.3	108.5	118.3	118.3
S3-C1-Si7	106.3	105.8	106.1	117.3	117.2
P2-C1-Si7	125.8	125.0	125.1	112.7	111.7
Si7-C1-H29	104.4	104.1	103.7	101.4	100.9
C1-S3-C4	101.4	99.3	99.6	104.9	103.5
ΔE (kJ/mol)	+0.86	0		0	+2.07

Zusätzlich zu den Geometrie-Berechnungen wurden auf B3LYP-Niveau Frequenz-Berechnungen durchgeführt, um abzuschätzen, wie gut die theoretischen Daten mit den experimentell erhaltenen Daten übereinstimmen. Von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ passen die berechneten IR-Spektren (s. Abb. unten) mit dem experimentell erhaltenen der reinen flüssigen Substanz (s. Abbildung IV-33) gut überein, obwohl die Wechselwirkungen in kondensierter Phase zu Verschiebungen Anlaß geben.

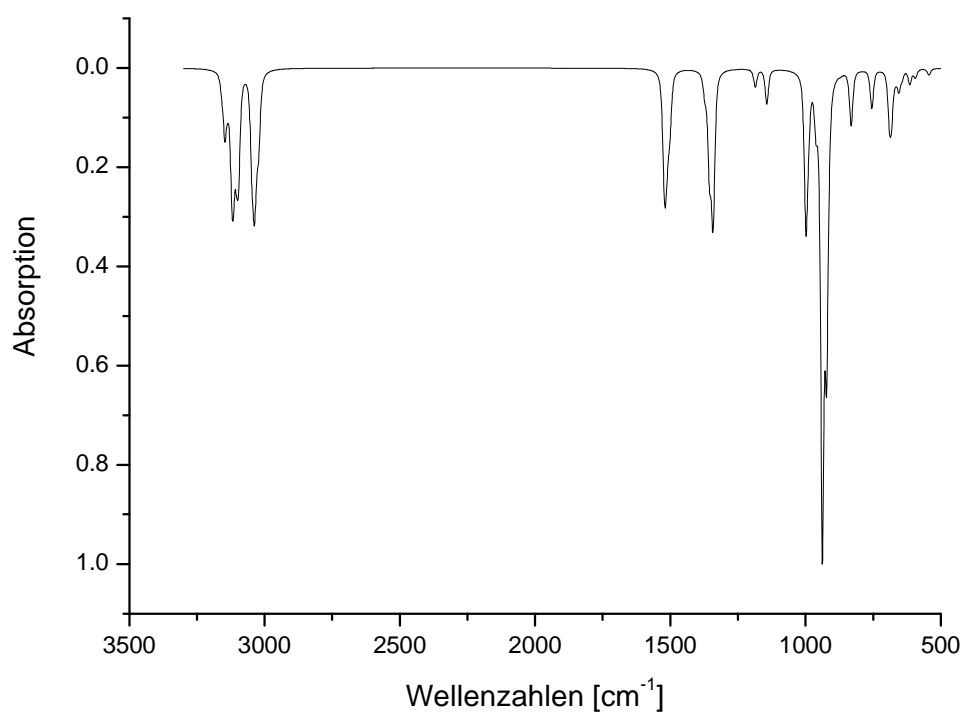


Abbildung IV-32: Berechnetes IR-Spektrum von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (freies Molekül; B3LYP/6-311G*).

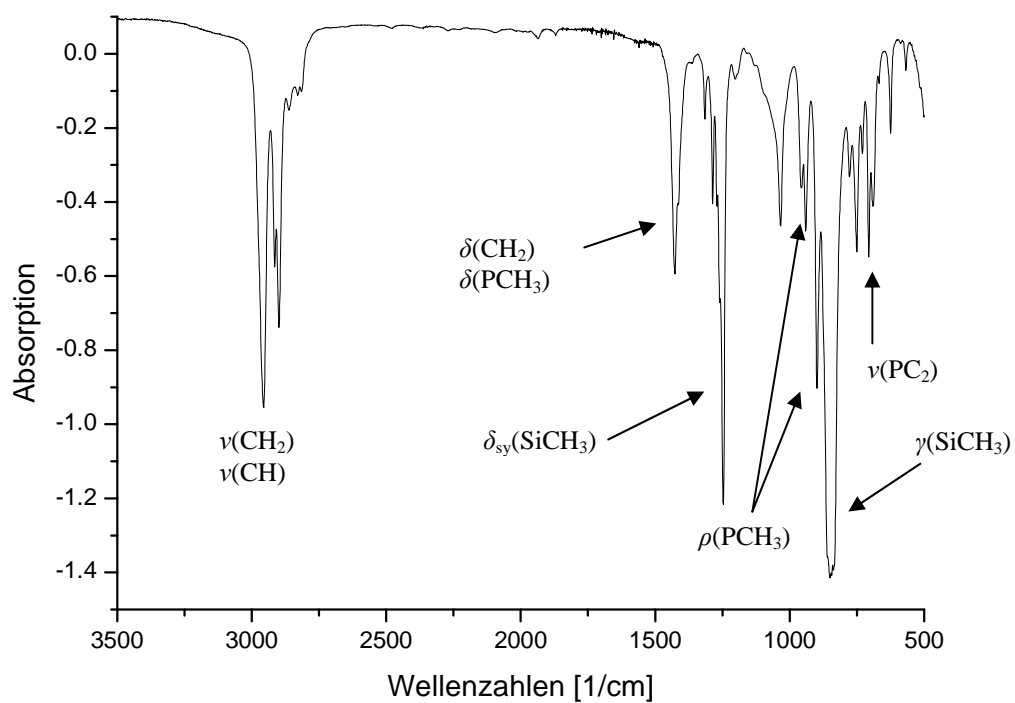
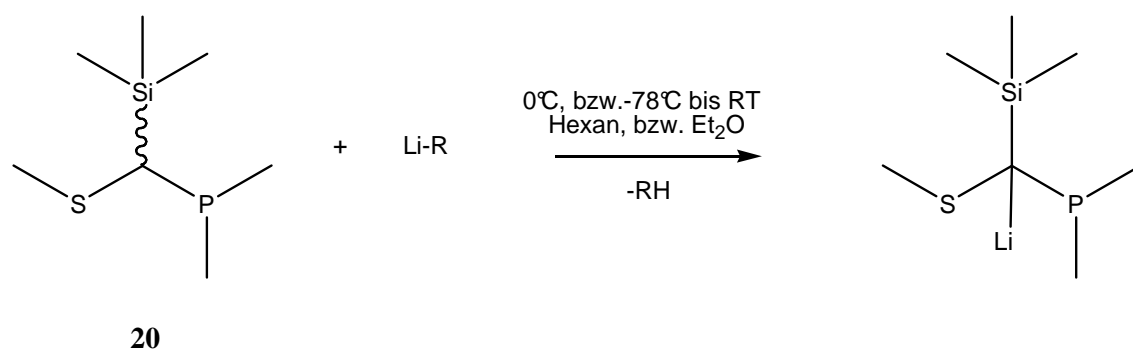


Abbildung IV-33: IR-Spektrum des reinen flüssigen MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (21).

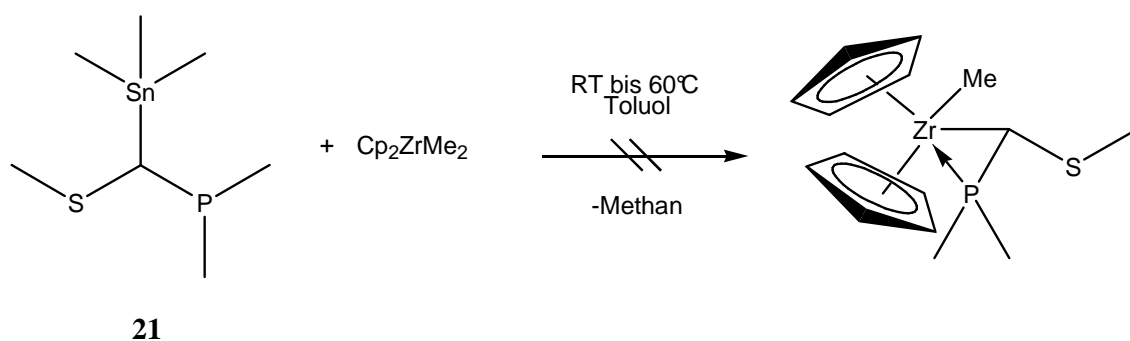
2.3.2 Reaktivitätsuntersuchungen

Die Acidität des Protons der carbanion-stabilisierenden Methingruppe von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**21**) sollte durch die drei umgebenden Heteroatome groß genug sein, um durch eine Lithiumbase leicht entfernt zu werden (s. Schema IV-31). Das resultierende Li-Salz sollte eine gute Ausgangsverbindung für die Darstellung weiterer erdmetallorganischer Verbindungen sein, deren Aggregationsmodi durch die Anwesenheit der Trimethylsilylgruppe stark beeinflusst werden kann.



Schema IV-31: Mögliche Deprotonierung von $[\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2]_2$ (**21**).

Die Deprotonierung der Methingruppe von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**22**) würde mit Lithiumbasen nicht gelingen, da hier eher ein Zinn-Lithium-Austausch erfolgte.²⁶ Die Verwendung von Cp_2ZrMe_2 als mildes Deprotonierungsmittel anstelle einer Lithiumbase bewährte sich nicht (s. Schema unten). Auch nach Variation der Reaktionsbedingungen (Erhöhung der Temperatur) konnten aus dem Reaktionsgemisch nur die Edukte isoliert werden.



Schema IV-32: Umsetzung von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**22**) mit Cp_2ZrMe_2 .

2.3.2.1 Deprotonierung von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (**21**).

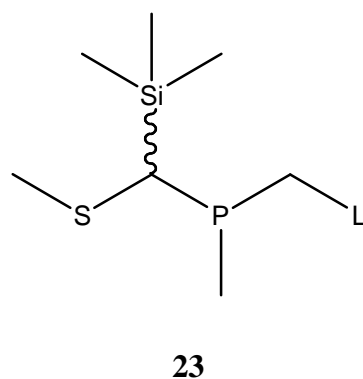
Die Deprotonierungsversuche von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (**21**) mit den Lithierungsreagentien *n*-Butyllithium, *tert.*-Butyllithium und Methyllithium verliefen sehr unterschiedlich.

Bei der Lithierung von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ mit *n*-Butyllithium (ohne Zugabe einer Hilfsbase) konnte nach vier Tagen Rühren bei Raumtemperatur ein hellgelber Feststoff isoliert werden, der sich langsam in THF zersetzt und ein Produktgemisch beinhaltet. Im ³¹P-NMR-Spektrum (D₈-THF, 81 MHz) lassen sich 6 unterschiedliche P-Nuclei finden. Zwei davon liegen im positiven Bereich bei 26.8 und 24.4 ppm und sind vermutlich Zersetzungsprodukte vom THF. Die anderen vier Signale sind im Bereich von -32.3 bis -42.3 ppm angesiedelt und weisen auf ein Produktgemisch hin, das bei der Lithierung entstanden sein muß.

Die Deprotonierung von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ resultiert bei der Verwendung von Methyllithium in einem Produkt **23**, das jedoch nicht am Brücken-C-Atom der Methinbrücke lithiiert ist, da das zugehörige ¹H-NMR-Spektrum (D₈-THF, 200 MHz) Signale für das Proton der Methinbrücke aufweist. Auch bei der Lithierung von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ mit *tert.*-Butyllithium erhält man ein Produkt (**24**), das bisher nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Eine spektroskopische Untersuchung des gelben Niederschlags **24** ist nicht möglich, da er in unpolaren Lösemitteln nicht löslich ist und sich in THF sofort zersetzt.

Umsetzung von MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (21**) mit Methyllithium.** Setzt man MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ bei -78°C mit einem Äquivalent Methyllithium in einem Diethylether/Pentan-Gemisch um, fällt das Produkt MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe(CH₂Li) (**23**) (s. Schema IV-33) als unlöslicher, farbloser und pyrophorer Niederschlag aus.

In THF ist **23** mäßig löslich, allerdings findet innerhalb einer halben Stunde eine Zersetzung statt. In dieser Zeit ist es möglich, die Lithiumverbindung ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet sich ein Singulett bei -30.8 ppm ([MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂]₂: δ = -38 ppm), das die Bildung von



Schema IV-33

nur einem Hauptprodukt, im Gegensatz zu der Deprotonierung mit *n*-Butyllithium, zeigt.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei -0.09 ppm ein Singulett für die Protonen der SiMe-Gruppen, bei 0.86 ein Dublett für die Protonen der PMe-Gruppe ($^2J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz) und ein Singulett bei 1.85 ppm für die Protonen der SMe-Gruppe erkenntlich. Außerdem ist ein Signal bei 1.28 ppm für ein Proton an der Methinbrücke zu sehen und legt somit nah, dass hier keine Substitution des Methinprotons in $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ statt gefunden hat. Die Verschiebungen unterscheiden sich deutlich von den Verschiebungen im Edukt, $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$, in dem die Signale für die jeweiligen Protonen zu höheren Frequenzen verschoben sind. Neben dem Signal bei -0.09 ppm ist ein weiteres Signal zu finden, was mit der Verschiebung von -0.07 ppm auf das Vorliegen einer LiCH_2P -Gruppe hinweist.

V Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, difunktionelle Organylverbindungen der Gruppe 13 (Al, Ga, In) mit geminalen Donorgruppen (S, P) zu synthetisieren und im Festkörper strukturell zu charakterisieren. Es wurden zwei Zielsysteme zum Aufbau von difunktionellen Akzeptor-Donor-Verbindungen mit zwei A-Sp-D-Einheiten (A = Al, Ga, In; Sp = CH₂; D = S, P) untersucht. Das erste Zielsystem sollte zwei S-Atome als Donorfunktionen, das zweite Zielsystem je ein S- und ein P-Atom beinhalten.

Es existieren nur sehr wenige Akzeptor-Donor-Verbindungen, in denen Metallorganyle der Gruppe 13 Elemente mit einem S-Donor über eine CH₂-Brücke verbunden sind; Verbindungen mit zwei M-CH₂-S-Einheiten sind bisher nicht literaturbekannt. Dabei sind gerade difunktionelle Erdmetallverbindungen von großem Interesse, da sie zum gezielten Aufbau supramolekularer Architekturen mit heterobimetallischen Gerüsten dienen könnten. Das lenkende Prinzip ist hierbei die molekulare Selbsterkennung anhand von Weich-Weich- und Hart-Hart-Wechselwirkungen.

Der Aufbau von solchen difunktionellen Verbindungen mit zwei M-CH₂-S-Einheiten gelang jedoch nur zum Teil. Die Verwendung aliphatischer Dithioether als Ausgangsverbindungen für difunktionelle Ligandensysteme erwies sich als unpraktikabel, da die Umsetzungen von lithiierten Dithioethern mit Dialkylaluminium- und -galliumchloriden stets in Zersetzungs- und Polymerisationsreaktionen resultierten.

Es wurde die Deprotonierung von MeS(CH₂)_nSMe (n = 2, 3) untersucht und in Abfangreaktionen mit Me₃SiCl festgestellt, dass die Position der Deprotonierung stark von der verwendeten Lithiumbase abhängig ist. Bei MeS(CH₂)₂SMe erfolgt die Deprotonierung mit dem Basensystem ⁿBuLi/TMEDA bevorzugt an den terminalen Methylgruppen, während bei MeS(CH₂)₃SMe stets auch die Deprotonierung an den S-ständigen Brückenatomen erfolgt. Umsetzungen von MeS(CH₂)₂SMe mit ^tBuLi resultieren in einem Produkt, in dem eine terminale Methylgruppe und eine Brückeneinheit deprotoniert sind. Die Umsetzung der lithiierten Verbindungen mit Organoerdmetallchloriden (M = Al, Ga) führte stets zu Spaltprodukten oder Polymeren. Die Deprotonierung von 1,2-Bis-(methylmercapto)benzol mit ⁿBuLi/TMEDA wurde bereits 1999 von der Gruppe um S. Cabiddu untersucht.⁶⁶ Die Umsetzung des TMEDA-haltigen 1,2-Bis-(lithium-methylmercapto)benzol mit Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid resultierte in der heterometallischen ionischen Verbindung **11**, die einen 14-gliedrigen

Makrozyklus darstellt, in dem die vier S-Atome ein Li-Atom quadratisch pyramidal koordinieren (s. Abbildung V-1).

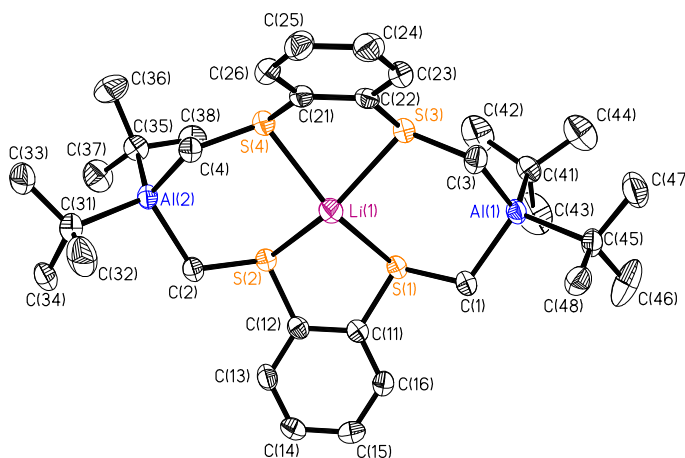
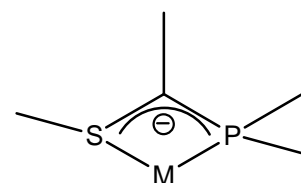


Abbildung V-1: $\{[C_6H_4(o-SCH_2)_2Al^iBu_2]Li\}^-$ -Einheit aus $\{[C_6H_4(o-SCH_2)_2Al^iBu_2]Li\} \cdot [Li(TMEDA)_2]$ (**11**) ohne H-Atome. Die Darstellung mit thermischen Ellipsoiden geben eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an.

Die Umsetzung von 1,2-Bis-(lithium-methylmercapto)benzol mit Dimethylaluminiumchlorid resultierte in einer Verbindung, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Wurden Organogalliumchloride mit dem TMEDA-haltigen 1,2-Bis-(lithium-methylmercapto)benzol umgesetzt, erhielt man stets Verbindungen, die Addukte aus Diorganylgalliumchloriden und TMEDA darstellten.

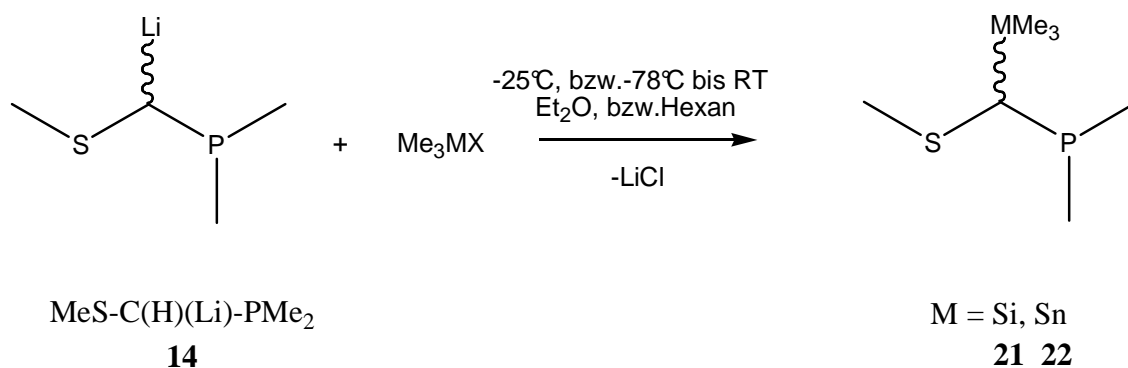
Die Synthese von difunktionellen Akzeptor-Donor-Verbindungen mit dem zweiten Liganden-System, den Mercapto-phosphinomethanid-Einheiten, gelangen sehr gut. Die Deprotonierung von Methylmercapto-dimethylphosphino-methan, $MeS-CH_2-PMe_2$ (**13**), an der Methylenbrücke mit *tert.*-Butyllithium gelang glatt und in hohen Ausbeuten. Mit dem aus der Deprotonierung von $MeS-CH_2-PMe_2$ erhaltenem Methylmercapto-dimethylphosphino-methylithium, $MeS-C(H)(Li)-PMe_2$ (**14**), wurden Umsetzungen mit Organochloriden aus den Gruppen 13 (Al, Ga, In) und 14 (Si, Sn) durchgeführt.

Durch Variation der Alkylreste an der Methingruppe der Mercapto-phosphinomethanid-Liganden sollte die Möglichkeit zur Ausbildung einer P,S-Koordination dieses Ligand-Systems untersucht werden. In ersten Studien hierzu wurde die Lithiumverbindung $MeS-C(H)(Li)-PMe_2$ (**14**) mit



Schema V-1: Mögliche P,S-Koordination an ein Metallzentrum

Organosilicium- und -zinnchloriden umgesetzt, wobei Methylmercapto-dimethylphosphino-methyl-trimethylsilan, $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**21**), und Methylmercapto-dimethylphosphino-methyl-trimethylstannan, $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**22**) erhalten wurden (s. Schema unten). Beide Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten, die destillativ gereinigt werden können und sehr viel weniger luftempfindlich sind als $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$.



Schema V-2: Darstellung von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (21**) und $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**22**).**

Si- und Sn-Verbindungen mit β -ständigen P-Atomen sind als Komplexliganden bekannt,^{101,102} Verbindungen mit sowohl einem β -ständigen P- wie S-Atom sind jedoch bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Die Acidität des Protons der Methingruppe von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ sollte durch die drei carbanion-stabilisierenden Heteroatomgruppen groß genug sein, um durch ein Lithiumalkyl leicht entfernt zu werden. Die resultierende Li-Verbindung sollte eine gute Ausgangsverbindung für die Darstellung weiterer erdmetall-organischer Verbindungen sein. Die Reaktionen von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**21**) mit *n*-Butyllithium, *tert.*-Butyllithium und Methyllithium verliefen sehr unterschiedlich. Mit *n*-Butyllithium (ohne Zugabe einer Hilfsbase) und *tert.*-Butyllithium entstehen nicht genau zu identifizierende Produktgemische. Unter Verwendung von Methyllithium entsteht (Lithiummethyl-methylphosphino)-methylmercapto-methyl-trimethylsilan, $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe(CH}_2\text{Li)}$ (**23**), also ein Produkt, das nicht am Brücken-C-Atom sondern an einer PMe-Gruppe lithiiert ist.

Bezüglich der Gruppe 13-Verbindungen ausgehend von der Lithiumverbindung **14** gelangen die Synthesen der Akzeptor-Donor-Verbindungen *Bis- μ -*[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-*bis*-[dimethylaluminium], $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**15**), *Bis- μ -*[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-*bis*-[dimethylgallium], $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**), *Bis- μ -*[(di-methylphosphino)(methyl-

mercapto)methyl]-bis-[dimethylindium], $[\text{MeS-C(H)(In-Me}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (**17**), Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-*tert.*-butyl-aluminium], $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (**18**), und Bis- μ -[(dimethylphosphino)-(methylmercapto)methyl]-bis-[di-*tert.*-butylgallium], $[\text{MeS-C(H)(Ga}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (**19**). Die Aggregation von $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$, $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (s. Abbildung V-2) und $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ im Festkörper konnten durch Röntgenstrukturanalysen genauer aufgeklärt werden. Die drei genannten Verbindungen dimerisieren über M-P-Donor-Akzeptor-Bindungen zu Sechsringen, wodurch die Metallzentren ihre bevorzugte Vierfachkoordination erhalten. Selbst der sterisch höhere Anspruch am Metallzentrum in $[\text{MeS-C(H)(Al}^i\text{Bu}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ durch die *tert.*-Butylgruppen bricht dieses Aggregationsmuster nicht auf.

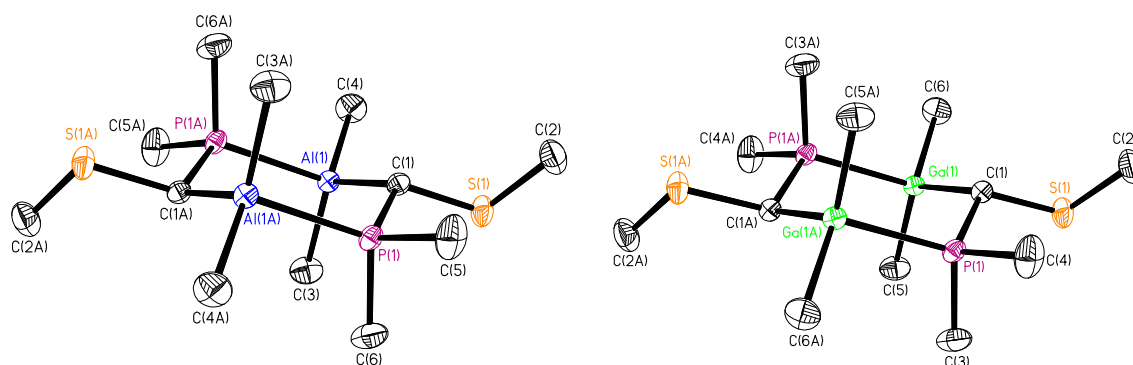


Abbildung V-2: Festkörperstrukturen von $[\text{MeS-C(H)(AlMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (**15**) und $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ (**16**) ohne H-Atome.

Alle genannten Erdmetallverbindungen liegen nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung, wie NMR-Studien belegen, als Dimere vor. Es fallen bei allen Verbindungen je zwei *meso*-Formen an: die *meso*-Form_{eq}, in der SMe-Gruppen in äquatorialer Position stehen und die *meso*-Form_{ax}, in der die SMe-Gruppen axial stehen. Quantenchemische Berechnungen an **16** auf B3LYP/6-311G*-Niveau weisen die *meso*-Form_{eq} als das stabilste Aggregationsisomer aus, was durch die röntgenographischen Untersuchungen im Festkörper bestätigt wird.

Bei der Verwendung einer weicheren Lewis-Säure wie Indium statt Aluminium oder Gallium scheint hingegen eine Änderung im Aggregationsmuster aufzutreten, da Indium das Schwefelatom als weichere Lewis-Base zu bevorzugen scheint. Da die Qualität der aus- und umkristallisierten $[\text{MeS-C(H)(InMe}_2\text{)-PMe}_2\text{]}_2$ -Kristalle nicht für eine röntgenographische Untersuchung ausreichen, konnte diese Aussage für die Lösung nicht für den Festkörper bestätigt werden.

Bei der Umsetzung von $\text{MeS-C(H)(SnMe}_3\text{)-PMe}_2$ mit Lithiumalkylen ist dagegen ein Zinn-Lithium-Austausch zu erwarten.²⁶ Die Verwendung von Cp_2ZrMe_2 als mildes Deprotonierungsmittel anstelle einer Lithiumbase bewährte sich nicht.

Bei der Umsetzung von $[\text{MeS-C(H)(GaMe}_2\text{)-PMe}_2]_2$ (**16**) mit Trimethylaluminium in Hexan werden die AlMe_3 -Einheiten nur von den exocyclischen SMe -Gruppen koordiniert und es bildet sich das heterobimetallische Addukt $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe-AlMe}_3]_2$ (**20**), von dem nur die *meso*-Form_{eq} ausfällt. Verbindung **20** liegt im Festkörper wie die Verbindungen **15** bis **19** als Dimer vor (s. Abbildung V-3).

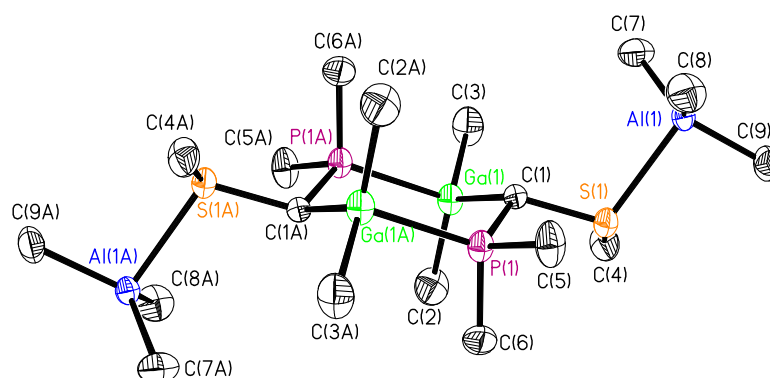


Abbildung V-3: Röntgenstruktur von $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe-AlMe}_3]_2$ (**20**) ohne H-Atome.

Löst man **20** in C_6D_6 , beginnt ein Umlagerungsprozeß, bei dem die Ga-Atome mit den Al-Atomen die Plätze tauschen, was die gleichzeitige Wanderung einer Methylgruppe vom Aluminium an das Gallium bedingt. Da dieser Prozeß nur mit einer Ringöffnung des $\text{Ga}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Rings stattfinden kann, fallen hier, wie schon bei den Verbindungen **15** bis **19**, beide *meso*-Verbindungen der neuen Verbindung $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(AlMe}_2\text{)-SMe-GaMe}_3]_2$ an.

VI Experimenteller Teil

1 *Allgemeine Arbeitstechniken*

Alle Umsetzungen wurden - soweit nicht anders angegeben - in Standard-Vakuumapparaturen unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente i. A. Stickstoff, der unmittelbar vor Benutzung mit BTS-Katalysator (Fa. BASF) von Sauerstoffspuren befreit und mit Molekularsieb (4 Å) getrocknet wurde. Zur Handhabung der luftempfindlichen Substanzen standen außerdem zwei Handschuhkästen der Fa. MBraun (Labmaster 130 und Unilab) mit Argonatmosphäre zur Verfügung. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch ausgeheizt und mehrmals wechselweise evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit folgenden Trockenmitteln getrocknet und vor Gebrauch destilliert:

Lösungsmittel	Trockenmittel
Benzol	Natrium
Diethylether	Calciumhydrid
Hexan	Calciumhydrid
Pentan	Calciumhydrid
Tetrahydrofuran	Natrium
Toluol	Natrium

2 *Charakterisierung der Verbindungen*

2.1 *Elementaranalysen*

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Vario EL III CHNS am Anorganisch-chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. Die C-, H-, N- und S-Werte wurden nach der üblichen Verbrennungsmethode bestimmt. Größere Abweichungen der gefundenen Kohlenstoff-Werte von den berechneten in den

Organoaluminum-Verbindungen liegen an der Bildung von Carbid unter Verbrennungsbedingungen.¹⁰³

2.2 Schmelz-, Siede- und Sublimationspunkte

Schmelzpunkte wurden in Kapillaren mit den Geräten FP1 (Fa. Mettler) und SMP3 (Fa. Stuart Scientific) bestimmt und sind nicht korrigiert. Bei hygroskopischen oder oxidationsempfindlichen Stoffen wurden die Verbindungen in Kapillaren unter Argon abgefüllt und mit Silikonfett der Firma Wacker (München) verschlossen. Siedepunkte wurden bei der Destillation der Verbindungen und ermittelt, wobei der Druck mit einem Manometer der Firma Vacuubrand (Modell DVR 2) gemessen wurde.

2.3 Massenspektren

Die Massenspektren von Feststoffen wurden für die Messung in der Glove-Box abgefüllt und an einem Massenspektrometer des Typs MAT 212 (Fa. Varian) mittels Elektronenstoßionisation (70 eV) vom technischen Personal der WWU Münster aufgenommen. Flüssigkeiten konnten über das GC-MS-Gerät MAT IDT 800 (Fa. Finnigan) vermessen werden.

2.4 Infrarotspektren

IR-Spektren von gasförmigen Substanzen wurden in einer 10 cm langen Gasküvette mit KBr-Fenstern vermessen. Feste Proben wurden in einem geeigneten Lösungsmittel und flüssige Verbindungen als Reinstoff zwischen KBr-Platten eingebracht. Der Untergrund wurde jeweils vor der Messung an der evakuierten Gasküvette, bzw. an den mit Lösungsmittel befüllten KBr-Fenstern ermittelt und subtrahiert. Die Schwingungsbanden sind in Wellenzahlen angegeben (cm^{-1}) angegeben. Für die Intensitätsangaben werden die gängigen Abkürzungen verwendet (vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter). Für die Messungen wurde das FT/IR-Gerät Prospect IR der Fa. Midac verwendet.

2.5 Kernresonanzspektren

NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten in absolutierten deuterierten Lösungsmitteln gemessen:

<i>Anorganisches Institut der WWU</i>		<i>Organisches Institut der WWU</i>	
Gerät	Firma	Gerät	Firma
AC 200	Bruker	AM 300	Bruker
Avance 400	Bruker	AMX 400	Bruker
		Unity Plus 600	Varian

Die chemischen Verschiebungen sind nach der üblichen δ -Konvention in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hz angegeben. Als interner Standard dienten Lösemittel-Restsignale oder es wurde auf externe Standards referenziert (^7Li : Lithiumchlorid in H_2O , ^{27}Al : Aluminiumnitrat in H_2O , ^{29}Si : SiMe_4 , ^{31}P : 85%ige H_3PO_4 , ^{119}Sn : Tetramethylzinn in C_6D_6). Soweit nicht anders angegeben, wurden die Messungen bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

2.6 Röntgenstrukturanalysen

Für die Aufnahme der Datensätze der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristallstrukturen standen drei verschiedene Diffraktometer zur Verfügung: ein IPDS-1 (Fa. Stoe), das mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) betrieben wird und mit einem Image-Plate-Detektor arbeitet und das Gerät APEX (Fa. Bruker), das ebenfalls mit Mo-K_α -Strahlung arbeitet und CCD-Detektor besitzt.

Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle wurden nach Überprüfung unter einem Polarisationsmikroskop in einem Tropfen inerten, ölartigen Perfluoropolyethers an einem Glasfaden an dem Goniometerkopf angebracht. Sehr luftempfindliche Kristalle wurden analog unter einem Kühl-Stickstoffstrom, der auf -40°C reguliert wurde, präpariert.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL)¹⁰⁴ und die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXTL 5.01¹⁰⁵. Wasserstoffatome wurden mit isotropen, Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Verschiebungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Positionen idealisierter Geometrie

berechnet, wenn deren Verfeinerung nicht möglich war. Die Moleküldarstellungen mit thermischen Ellipsoiden geben die 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien abgebildet. Kristallstrukturen, die mit ‡ gekennzeichnet sind, wurden von Tania Pape, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, gelöst.

2.7 Quantenchemische Berechnungen

Die Berechnung von Molekülgeometrien, deren Optimierungen und Frequenzrechnungen erfolgte mit GAUSSIAN98⁸⁹ und GAUSSIAN03.⁹⁰ Die Geometrie der Verbindungen wurde zunächst auf HF-Niveau mit dem Basissatz 3-21G¹⁰⁶ voroptimiert. Auf dieser voroptimierten Geometrie basierend wurden weitere Geometrieoptimierungen mit DFT-Methoden vorgenommen (B3LYP-Funktional mit den Basissätzen 6-311G*¹⁰⁷ und 6-311G**¹⁰⁷). Weitere Optimierungen der Geometrien wurden schließlich auf dem MP2-Niveau durchgeführt. Die Umsetzung der Spektrendarstellung erfolgte mit dem Freewareprogramm MolView V3.0^e der HU Berlin und anschließend mit Origin 7.0. Alle Geometrien wurden mit dem frei erhältlichen Programm MOLDEN 4.1^f vorbereitet und auf dem ZIV-Cluster der Uni Münster gerechnet.

2.8 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

- Bis(methylmercapto)ethan⁵⁸
- Bis(methylmercapto)propan⁵⁸
- Chlormethyl-methylsulfid⁷⁸
- Dimethylaluminiumchlorid¹⁰⁸
- Dimethylgalliumchlorid¹⁰⁸
- Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid^{109,110}
- Di-*tert.*-butylgalliumchlorid¹¹¹

^e <http://pro122lin.chemie.hu-berlin.de/Molview>

^f <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>

Germaniumdichlorid-dioxan-Addukt¹¹²

Tetramethyldiphosphindisulfid^{113,114}

Trimethylgallium¹¹⁵

Tri-*tert.*-butylaluminium^{109,110}

Tri-*tert.*-butylgallium¹¹⁶

Alle anderen Ausgangsverbindungen waren im Handel erhältlich. Trimethylzinnjodid wurde von Prof. Dr. Joseph Grobe (Universität Münster) zur Verfügung gestellt.

3 Durchführung der Umsetzungen

3.1 Darstellung der S,S-Verbindungen

3.1.1 Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)-ethan

3.1.1.1 Umsetzung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit ⁿBuLi/TMEDA

Zu einer Lösung aus 20 mmol 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan (2.4 g, 2.3 mL) und 40 mmol TMEDA (4.6 g, 6.0 mL) werden bei -20°C 40 mmol ⁿBuLi (25 mL einer 1.6M-Lsg. in Hexan) gegeben. Das Reaktionsgemisch läßt man unter Rühren auf RT kommen, rührt 48 h Rühren und filtriert. Der feine gelbe Rückstand wird zweimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.0 g gelbes, sehr luftempfindliches Pulver **1**, das sich nach einiger Zeit (2-3 Wochen; Lagerung unter Argon) gräulich verfärbt.

In THF erfolgt rasche Zersetzung, daher war keine ¹³C-NMR-Messung möglich. Eine Schmelzpunkt-Bestimmung war nicht möglich, da sich das Pulver bei hohen Temperaturen zersetzt.

¹H-NMR (D₈-THF, 400 MHz): δ = 0.92 (br s, SCH₂Li); 1.33 (br s, S(CH₂)₂S) ppm.

Außerdem noch Signale von TMEDA, Zersetzungsprodukt(e) und THF (verzerren den Untergrund).

Elementaranalyse: (berechnet auf C₄H₈Li₂S₂)

Ber.: C 35.81	H 6.01	S 47.92	N –
---------------	--------	---------	-----

Gef.[22.01.04]: C 36.87	H 7.80	S n. g.	N 4.44
Gef.[11.02.04]: C 38.46	H 8.16	S n. g.	N 4.78

Untersuchungen zur Struktur von **1**

a. Umsetzung von **1** mit Ethylbromid

Zu einer Suspension aus 10 mmol **1** (1.34 g) in 20 mL Pentan werden bei 0°C 20 mmol Ethylbromid (2.18 g, 1.49 mL) getropft. Nach drei Stunden Rühren bei RT wird filtriert und das Lösemittel vorsichtig im Vakuum entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.97$ (s, 3H); 1.36 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 13.9$ (s, SCH_3), 22.4 (s, CH_2S), 34.3 (s, CH_2Br) ppm.

b. Umsetzung von **1** mit D_2O

Zu einer Suspension aus 10 mmol **1** (1.34 g) in 20 mL Pentan werden bei RT 20 mmol D_2O (0.4 g, 0.36 mL) getropft. Es bilden sich zwei Phasen. Die organische Phase wird mit CDCl_3 aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 2.16$ (s, 3H, TMEDA); 2.32 (s, 2H, TMEDA) ppm. Man findet noch einige Signal im Untergrund, die sich nicht zuordnen lassen, da der Untergrund zu stark verzerrt ist.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 14.06$ (s, SCH_3 , vermutl. Edukt); 22.6 (s); 28.11 (d, SCH_2 , $^3J_{\text{C,H}} = 6$ Hz); 29.23 (s, SCH_2 ; vermutl. Edukt); 31.3 (d, SCH_2 , $^3J_{\text{C,H}} = 9$ Hz); 39.22 (s); 45.79 (s, NCH_3 ; TMEDA); 57.57 (s, NCH_2 ; TMEDA) ppm.

Im obigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum sind 2 Dubletts auffällig, die auf zwei unterschiedliche deuterierte Spezies oder eine unsymmetrisch substituierte Spezies hinweisen.

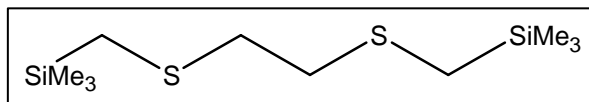
c. Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd

Zu einer Suspension aus 10 mmol **1** (1.34 g) in 20 mL Pentan werden bei 0°C 20 mmol Benzaldehyd (2.12 g, 2.0 mL) getropft. Man läßt auf RT erwärmen. Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zwei Mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösemittel werden im Vakuum vorsichtig entfernt; dabei verbleiben 1.9 g eines gelben Öls.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung (CDCl_3 , 200 MHz) zeigt noch sehr viel Benzaldehyd, außerdem TMEDA, Hexan und einige kleinere Signale, die vermutlich Zersetzungsprodukten zuzuordnen sind.

d. Umsetzung von **1** mit Chlortrimethylsilan

Zu einer Suspension aus 19 mmol **1** (2.5 g) in 40 mL Pentan werden bei -78°C langsam 37 mmol Chlor-



trimethylsilan (4.1 g, 4.7 mL) getropft. Man läßt auf RT erwärmen. Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zwei Mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend werden die Lösemittel im Vakuum vorsichtig entfernt. Es verbleiben 2.3 g eines gelben Öls. Eine Destillation zur Aufreinigung des Öls gelang nicht; das Produkt verblieb als Rückstand in der Destillationsvorlage.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.21$ (s, SiMe_3); 0.92 (br s, SCH_2Si), 1.31 (s, CH_2S) ppm.

Man findet ebenfalls Signale von Hexan und Ether, außerdem einige kleinere Signale um 0 ppm, die vermutlich Hydrolyseprodukte von Chlortrimethylsilan darstellen.

GC-MS: $m/z = 263$ ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{SiMe}_3 - 3\text{H}$),
 249 ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{SiMe}_3 - 3\text{H} - \text{CH}_2$),
 190 ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{SiMe}_3 - 3\text{H} - \text{SiMe}_3$),
 175 ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{SiMe}_3 - 3\text{H} - \text{SiMe}_3 - \text{CH}_3$),
 106 ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{SiMe}_3 - \text{SiMe}_3 - \text{SiMe}_3 - \text{CH}_2$),
 91 ($\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{SiMe}_3 - \text{SiMe}_3 - \text{SiMe}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$),
 73 (SiMe_3).

e. Umsetzung von **1** mit Di-*tert.*-butylgalliumchlorid

Anmerkung: Hier wurde davon ausgegangen, dass Verbindung **1** als Addukt mit 2 Molekülen TMEDA vorliegt.

Zu einer Suspension aus 12 mmol **1**·2TMEDA (4.31 g) in 20 mL Toluol werden bei -78°C langsam 24 mmol Di-*tert.*-butylgalliumchlorid (24 mL einer 1.0M-Lsg. in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über mehrere Stunden auf RT gebracht und so lange bei RT rühren gelassen, bis jegliche gelbe Färbung des Niederschlags

verschwunden ist (12 h). Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert (Umkehrfritte, Pore 4) und das Filtrat vorsichtig im Vakuum eingeeengt. Es verbleiben 4.3 g gelb-brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.45$ (s, $^t\text{BuGa}$); 1.51 (s, $^t\text{BuGa}$); 1.54 (d, GaCH_2S , $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz); 1.71 (s, $^t\text{BuGa}$ von $[\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})]$ -Addukt); 1.81 (s, $^t\text{BuGa}$ von $[\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})]$ -Addukt); 1.93 (s, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$); 2.10 (s, NCH_3 , $[\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})]$ -Addukt); 2.14 (s, NCH_2 , $[\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})]$ -Addukt) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = 10.2$ (s, GaCH_2S); 13.1 (s, CH_3S); 32.6 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 33.3 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 34.1 (s, $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$); 46.2 (s, NCH_3 , TMEDA); 57.3 (s, NCH_2 , TMEDA) ppm.

Auffällig ist die Verschiebung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 10.2 ppm. Die Verschiebung ist zwar der GaCH_2S -Gruppe zugeordnet, liegt aber in einem relativ hohen Bereich.

Da nur ein relativ unsauberes Produkt gewonnen wurde, in dem offensichtlich viel TMEDA verblieben ist, wurde der gelb-braune Feststoff in etwa 10 mL Toluol aufgenommen und bei 8°C gelagert. Es bilden sich zum einen farblose Kristalle und zum anderen recht viel brauner Rückstand. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der Kristalle hat sich ein TMEDA -Addukt aus TMEDA und $^t\text{Bu}_2\text{GaCl}$ als einziges isolierbares Produkt gebildet.

3.1.1.2 Umsetzung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit $^t\text{BuLi}$

Zu 30 mmol 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan (3.7 g, 3.4 mL) werden bei 0°C 60 mmol $^t\text{BuLi}$ (37.5 mL einer 1.6M-Lsg. in Pentan) gegeben. Es bildet sich sofort ein Niederschlag. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf RT erwärmen. Nach 3 h Rühren bei RT wird abfiltriert. Der feine gelbe Rückstand wird dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.5 g sehr luftempfindliches Pulver **2**.

In THF erfolgt rasche Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (D_8 -THF, 200 MHz): $\delta = -2.1$ (s, CH_2Li); 1.83 (s, CH_2S) ppm.

Die Signale sind von THF und Zersetzungsprodukten verzerrt.

Untersuchungen zur Struktur von 2

a. Umsetzung von 2 mit Chlortrimethylsilan

Zu einer Suspension aus 19 mmol **2** (2.5 g) in 40 mL Pentan werden bei -78°C langsam 37 mmol Chlortrimethylsilan (4.1 g, 4.7 mL) getropft. Man läßt auf RT erwärmen. Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zwei Mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend werden die Lösemittel abdestilliert. Weitere Destillation förderte nur die Zersetzung des Destillationsrückstandes, der sich immer dunkler verfärbte. Es verbleiben 3.1 g eines dunkelgelben Öls.

Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 200 und 300 MHz) sind nicht eindeutig einem Produkt zuzuordnen. Eine GC-MS-Untersuchung zeigt, dass sich 1 Hauptprodukt und 5 Nebenprodukte gebildet haben. Das Hauptprodukt zeigt den Massenpeak von $m/z = 266$ des gewünschten, zweifach TMS-substituierten Produktes auf. Daneben sind noch vier weitere silylierte Produkte entstanden, außerdem noch ein weiteres Produkt, das keine Trimethylsilylgruppe trägt.

3.1.1.3 Umsetzung von 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan mit LDA

Zu einer Lösung aus 40 mmol 1,2-Bis-(methylmercapto)ethan (4.9 g, 4.6 mL) in 30 mL Pentan werden bei 0°C langsam 80 mmol LDA (8.6 g, gelöst in 100 mL Hexan) gegeben. Nach 72 h Rühren bei RT wird abfiltriert (Umkehrfritte, Porosität 4), der Filtrationsrückstand dreimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.8 g farblos pyrophorer Feststoff **3**.

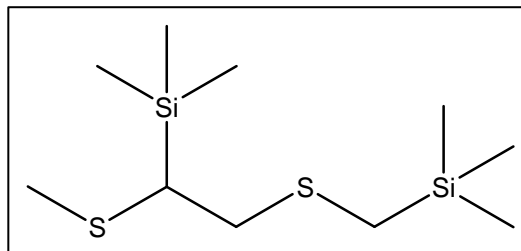
In THF erfolgt sofortige Zersetzung.

Untersuchungen zur Struktur von 3

a. Umsetzung von 3 mit Chlortrimethylsilan

Zu einer Suspension von 4.0 mmol **3** (0.5 g) in 10 mL Pentan werden bei 0°C 8.0 mmol Chlortrimethylsilan (0.9 g, 1.0 mL) getropft. Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zwei Mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten

organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend werden die Lösemittel abdestilliert. Es verbleiben 0.3 g eines dunkelgelben Öls (1.1 mmol, 28% Ausbeute eines reinen Produktes).

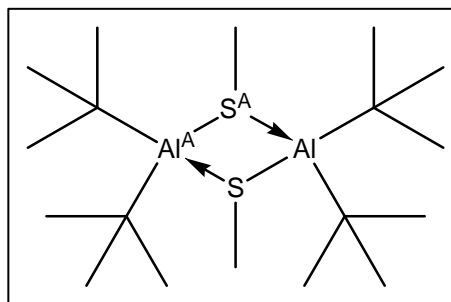


$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.1$ (s, SiMe_3); 1.0 (s, SiMe_3); 0.78 (m, SCH_2Si); 1.68 (s, SCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = -0.16$ (s, SiMe_3); 1.8 (s, SiMe_3); 7.6 (s, SCH_2Si); 13.8 (s, SCH_3); 22.4 (s, SCH_2); 34.2 (s, SCH) ppm.

3.1.2 *Bis- μ -methylmercapto-bis-[di-tert.-butylaluminium]* (4)

Zu einer Suspension aus 7.5 mmol **1** (1.0 g) in 25 mL Pentan werden bei -78°C langsam 15 mmol Di-tert.-butylaluminiumchlorid (15 mL einer 1.0M-Lsg. in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über mehrere Stunden auf RT gebracht und 12 h bei RT gerührt.



Anschließend wird filtriert (Umkehrfritte, Porosität 4), der Niederschlag zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum bis zur ersten Kristallbildung eingengt. Anschließend wird soviel Toluol zugegeben, bis wieder alles gelöst ist und die Lösung bei -78°C aufbewahrt. Dabei bilden sich nach einigen Wochen luftempfindliche Kristalle; es handelt sich um *Bis- μ -methylmercapto-bis-[di-tert.-butylaluminium]* (4).

Ausbeute: 1.8 g leicht gelbliche Kristalle (10 mmol, 64%).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Al}_2\text{S}$, $M = 188.12$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 1.52$ (s, ^tBu); 1.61 (s, ^tBu); 1.71 (br s, SCH_3^A); 1.92 (br s, SCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 8.99$ (s, SCH_3^A); 9.11 (s, SCH_3); 30.93 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3^A$); 31.22 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3^A$); 31.83 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 32.01 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 104 MHz): $\delta = 153$ ($\nu_{1/2} = 2000$ Hz) ppm.

MS (EI): $m/z = 359$ ($M^+ - CH_3$); 303 ($M^+ - SMe - C$); 259 ($M^+ - SMe - AlC(CH_3)_2$); 203 ($M^+ - S - Al^tBu_2$); 116 ($AlC(CH_3)_3S$); 58 (tBu^+); 47 (SMe); 27 (Al).

3.1.3 *Bis- μ -methylmercapto-bis-[dimethylaluminium]*

Zu einer Suspension aus 11 mmol **1** (1.5 g) in 40 mL Pentan werden bei $-78^\circ C$ langsam 22 mmol Dimethylaluminiumchlorid (22 mL einer 1.0M-Lsg. in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird über mehrere Stunden auf $0^\circ C$ gebracht und so lange bei $0^\circ C$ gerührt, bis jegliche gelbe Färbung des Niederschlags verschwunden ist. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert (Umkehrfritte, Pore 4) und das Filtrat vorsichtig im Vakuum zur Hälfte eingeeengt. Die eingeeengte Lösung wird 12 h bei $-25^\circ C$ aufbewahrt; dabei fällt ein weiß-gelber kristalliner Feststoff aus. Es handelt sich um *Bis- μ -methylmercapto-bis-[dimethylaluminium]*.

Anmerkung. Läßt man das Reaktionsgemisch auf RT kommen, bildet sich ein braunes Polymerisationsprodukt, das sich in keinem gängigen polaren oder unpolaren Lösemittel löst. Man erhält die gleichen Ergebnisse, wenn die Li-Verbindung **2** mit Dimethylaluminiumchlorid umgesetzt wird.

Ausbeute: 1.6 g (7.7 mmol; 69%).

Sublimation bei $70-75^\circ C$ bei 0.01 mbar.

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = -0.27$ (s, 6H, $AlCH_3$); 1.65 (s, 3H, SCH_3) ppm.

3.1.4 Versuche zur Darstellung von 1,3-Bis-(lithiummethylmercapto)-propan

3.1.4.1 Umsetzung von 1,3-Bis-(methylmercapto)propan mit ^tBuLi

Zu einer Lösung aus 30 mmol 1,3-Bis-(methylmercapto)propan (4.1 g, 4.0 mL) in 20 mL Pentan werden bei 0°C 60 mmol ^tBuLi (37.5 mL einer 1.6M-Lsg. in Pentan) gegeben. Man lässt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf RT erwärmen und filtriert nach 72 h Rühren bei RT ab. Der feinpulvrige gelbe Rückstand wird dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

(Anmerkung: Aus der abfiltrierten Lösung fällt nach einiger Zeit weiterer Niederschlag, der aber nicht mehr gesammelt wurde.)

Ausbeute: 2.5 g sehr luftempfindliches Pulver **5**.

In THF erfolgt sofortige Zersetzung.

Untersuchungen zur Struktur von **5**

a. Umsetzung von **5** mit Chlortrimethylsilan

Zu einer Suspension aus 14 mmol **5** (2.5 g) in 15 mL Pentan werden bei -78°C langsam 28 mmol Chlortrimethylsilan (3.0 g, 3.5 mL) getropft. Man läßt auf RT erwärmen. Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zwei Mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend werden die Lösemittel abdestilliert. Es verbleibt ein dunkelgelbes Öl (**6**). Das ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 200 MHz) weist auf zwei silylierte Verbindungen hin, die sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren und so trennen lassen.

Destillationsrückstand:

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 0.11 (s, SiMe₃); 0.23 (s, SiMe₃); 0.88 (m, SCH₂Si); 1.79 (m, SCH₂CH₂CH₂S); 1.94 (s, SMe); 2.30 – 2.42 (m, SCH₂CH₂CH₂S) ppm.

GS-MS: Zwei Isomere (M⁺ = 280) im Verhältnis 1:2 (**6a:6b**)

Isomer **6a**: m/z = 280 (M⁺); 265 (M⁺ - Me); 193 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂); 192 (M⁺ - SiMe₃ - CH₃); 177 (M⁺ - SiMe₃ - CH₃ - CH₃); 161 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S); 147

(M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S - CH₂); 133 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S - CH₂ - CH₂); 105 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S - CH₂ - CH₂ - Si); 73 (SiMe₃⁺); 59 (SiMe₂⁺).

Isomer **6b**: $m/z = 280$ (M⁺); 265 (M⁺ - Me); 193 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂); 161 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S); 133 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S - CH₂ - CH₂); 119 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂); 105 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S - CH₂ - CH₂ - Si); 91 (M⁺ - SiMe₃ - CH₂ - S - CH₂ - CH₂ - Si - CH₂); 73 (SiMe₃⁺); 59 (SiMe₂⁺).

3.1.4.2 Umsetzung von 1,3-Bis-(methylmercapto)propan mit ⁿBuLi/TMEDA

Zu einer Lösung aus 30 mmol 1,3-Bis-(methylmercapto)propan (4.1 g, 4.0 mL) und 60 mmol TMEDA (7.0 g, 8.9 mL) in 20 mL Pentan werden bei 0°C 60 mmol ⁿBuLi (37.5 mL einer 1.6M-Lsg. in Hexan) gegeben. Man läßt unter Rühren auf RT erwärmen und filtriert nach 48 h Rühren bei RT ab. Der feine rosafarbene Rückstand wird dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.0 g sehr luftempfindliches Pulver **7**.

In THF erfolgt sofortige Zersetzung.

Untersuchungen zur Struktur von 7

Umsetzung von **7** mit Chlortrimethylsilan

Zu einer Suspension aus 6.8 mmol **7** (1.0 g) in 15 mL Pentan werden bei -78°C langsam 13.6 mmol Chlortrimethylsilan (1.5 g, 1.8 mL) getropft. Man läßt auf RT erwärmen. Nach 1 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird noch zwei Mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend werden die Lösemittel abdestilliert. Es verbleibt ein dunkelgelbes Öl (**8**).

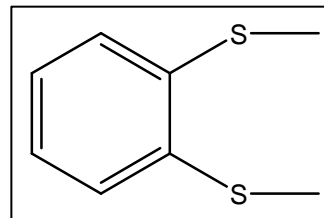
¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 0.02$ (s, SiMe₃); 0.27 (s, SiMe₃); 1.83 (m, SCH₂CH₂CH₂S); 2.04 (s, SMe); 2.16 – 2.55 (m, SCH₂CH₂CH₂S) ppm.

Das Spektrum ähnelt dem ¹H-NMR-Spektrum von **6a**, nur dass sich hier das Verhältnis der beiden gebildeten Isomere genau entgegen gesetzt verhält. Da auch hier keine saubere Verbindung erhalten wurde, wurde auf eine GS-MS-Untersuchung verzichtet.

3.1.5 1,2-Bis-(methylmercapto)benzol (9)

Der erste Lithiierungsschritt von Thiophenol erfolgte analog zu D. M. Giolando und K. Kirschbaum.¹¹⁷ Eine weitere Synthesemethode für die Darstellung von 1,2-Bis-(methylmercapto)benzol findet sich bei M. Dötze und G. Klar.¹¹⁸

0.25 mol Thiophenol (27.5 g, 25.5 mL) werden bei 0°C zu einer mit einem KPG-Rührer gerührten Lösung von 0.58 mol ⁿBuLi (362.5 mL einer 1.6M-Lsg. in Hexan) und 0.58 mol TMEDA (66.8 g, 85.7 mL) in 125 mL Pentan getropft.



Nach 1 h Rühren bei 0°C wird die Reaktionsmischung auf

RT gebracht und 48 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Mischung auf 20°C gekühlt und portionsweise 0.25 mol Schwefelpulver (8.0 g) zugegeben. Man läßt auf RT erwärmen und 24 h bei RT rühren. Danach wird die Reaktionsmischung wieder auf 20°C gekühlt und 0.25 mol Dimethylsulfat (31.5 g, 23.7 mol) zugetropft. Man läßt wieder auf RT erwärmen und 24 h bei RT rühren. Die Reaktionsmischung wird dann bei 0°C mit Eis hydrolysiert und mit Salzsäure neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Das Produkt 1,2-Bis-(methylmercapto)benzol (9) ist ein gelbliches Öl, Sdp. 92°C bei 0.12 mbar.

Die Ausbeuten lagen zwischen 52 und 68%.

3.1.6 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol (10)

Die Lithiierung von 9 wurde bereits von der Gruppe um S. Cabiddu⁶⁶ durchgeführt.

Die Darstellung von 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol wurde in der vorliegenden Arbeit stets in unpolaren Lösemitteln (Pentan und/oder Hexan) und mit ⁿBuLi/TMEDA mit Ansatzgrößen von >40 mmol 9 durchgeführt. Man erhält nach Durchführung der Reaktion ein gelbes, luftempfindliches Pulver, welches sich in keinem gängigen Lösungsmittel löst. Das Pulver 10 wurde stets abfiltriert, dreimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es können hier keine Ausbeuten angegeben werden, da 10 als TMEDA-Addukt vorliegt und der genaue Gehalt an TMEDA nicht bestimmt werden konnte.

3.1.7 Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis-(dimethylaluminiummethylmercapto)benzol

2.4 mmol 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)-benzol (1.0 g) werden in 20 ml Pentan suspendiert und bei -78°C mit der doppelten molaren Menge Dimethylaluminiumchlorid (4.8 ml der 1.0M-Lsg.) versetzt. Anschließend lässt man auf RT erwärmen und solange rühren, bis sich der gelbe Niederschlag auflöst (48 h). Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Niederschlag zweimal mit je 10 mL Toluol gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum eingengt. Es verbleibt nur ein gelbliches Öl (Rohprodukt), von dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen wurden. Zur Aufreinigung wurde das Öl in 5 mL Toluol aufgenommen und die Lösung bei -25°C gelagert; es konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

Folgende NMR-Daten beziehen sich auf das Rohprodukt. Die Zuordnung der einzelnen Gruppen wurde mit Hilfe von Literaturstellen getroffen.

^1H -NMR (D_8 -THF, 400 MHz): $\delta = -1.06$ (s, AlCH_3); -0.91 (s, AlCH_3); 1.25 (s, SCH_2Al); 1.41 (s, SCH_2Al); 2.24 (s, NCH_3 , TMEDA); 2.26 (s, NCH_2 , TMEDA); 6.84 (dd, Aryl- H_{XX} , $^3J_{\text{XX}}$ = 3.2 Hz und $^3J_{\text{XA}}$ = 5.7 Hz); 7.12 (dd, Aryl- H_{AA} , $^3J_{\text{AA}}$ = 3.4 Hz und $^3J_{\text{AX}}$ = 5.9 Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -THF, 100 MHz): $\delta = 10.05$ (br s, AlCH_3); 10.73 (br s, AlCH_3); 30.05 (s, SCH_2Al); 45.69 (s, NCH_3 von TMEDA); 55.66 (s, NCH_2 von TMEDA); 123.56 (s, Aryl- C_{AA}); 123.65 (s, Aryl- C_{XX}); 142.16 (s, Aryl-C-S) ppm.

3.1.8 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-SCH}_2)_2\text{Al}^t\text{Bu}_2]_2\text{Li} \cdot [\text{Li}(\text{TMEDA})_2]$ (11)

Anmerkung: Hier wurde davon ausgegangen, dass das 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)-benzol als Addukt mit zwei Molekülen TMEDA vorliegt.

Zu einer Suspension von 4.4 mmol 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)-benzol \cdot 2TMEDA (1.82 g) in 30 mL Toluol werden bei -78°C 10 mmol Di-*tert.*-butylaluminiumchlorid (4.4 mL einer 1.0M-Lsg. in Hexan) getropft. Man lässt auf RT erwärmen und 48 h bei RT rühren. Anschließend wird abfiltriert, der Niederschlag zweimal mit 10 mL Pentan gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es

verbleibt ein gelbes Öl (Rohprodukt). Da kein sauberer Feststoff erhalten wurde, wurde das Öl in 10 mL Hexan aufgenommen. Die Lösung wurde bei 8°C aufbewahrt; dabei scheiden sich nach einigen Wochen farblose Nadeln von $[\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-SCH}_2)_2\text{Al}^t\text{Bu}_2]_2\text{Li}\cdot[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]$ (**11**) ab, die sich nicht in Hexan, THF, Toluol oder Benzol lösen.

Ausbeute: 950 mg (1.1 mmol; 25%)

hygroskopische Nadeln.

Das folgende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde von dem Rohprodukt aufgenommen:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.39$ (s, LiCH_2SPh); 1.56 und 1.57 (je s, $^t\text{BuAl}$); 1.63, 1.64, 1.65 und 1.69 (je br s, SCH_2Al); 1.88 (s, $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+$); 7.11-7.23 (m, Aryl-H) ppm.

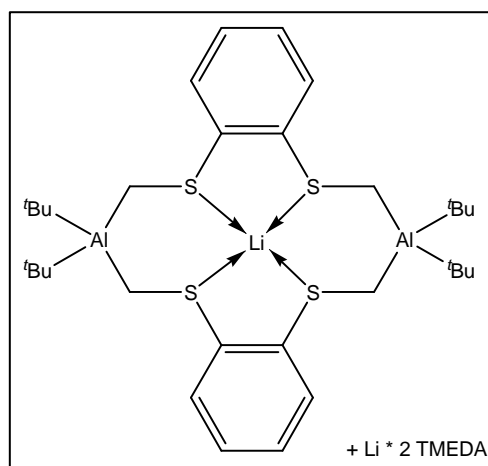
Das folgende Massenspektrum wurde von den Kristallen aufgenommen:

MS (EI): $m/z = 305$ ($\text{PhSCH}_2\text{AlCH}_2\text{SPhS}^+$), 212 ($\text{Li}\cdot 2\text{TMEDA} - 2\text{CH}_3$), 170 ($\text{Ph}(\text{SCH}_3)_2$), 169 ($\text{SCH}_3\text{PhSCH}_2$), 156 (SCH_3PhS), 141 ($^t\text{Bu}_2\text{Al}$), 116 (TMEDA), 91 (Ph-CH_2^+), 77 (C_6H_5^+), 58 ($\text{H}_2\text{CNMe}_2^+$), 43 (H_2CNMe^+).

3.1.9 Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis-(dimethylgallium-methylmercapto)-benzols

Zu einer Suspension von 5.5 mmol 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol (1.0 g) in 20 mL Toluol werden bei -78°C 11 mmol Dimethylgalliumchlorid (11 mL einer 1.0M-Lsg. in Hexan) getropft. Man läßt auf RT erwärmen und 12 h bei RT rühren. Anschließend wird abfiltriert, der Niederschlag zweimal mit 10 mL Toluol gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum eingengt. Dabei setzte sich ein weißer kristalliner Feststoff ab. Es wurde wieder filtriert und das Filtrat zur weiteren Kristallisation bei 8°C belassen.

In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz) der weißen Kristalle ist bei 2.12 und 2.27 je 1 Singulett zu sehen, die einem $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$ -Addukt⁷⁵ zuzuordnen sind.



3.1.10 Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis-(di-tert.-butylgallium-methylmercapto)benzol

Zu einer Suspension von 10 mmol 1,2-Bis-(lithiummethylmercapto)benzol (1.82 g) in 20 mL Toluol werden bei -78°C 10 mmol Di-tert.-butylgalliumchlorid (10 mL einer 1.0M-Lsg. in Hexan) getropft. Man läßt auf RT erwärmen und 12 h bei RT rühren. Anschließend wird abfiltriert, der Niederschlag zweimal mit 10 mL Pentan gewaschen und von den vereinigten Filtraten die Lösemittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein hellgelber, schmieriger Feststoff. Aus diesem Rohprodukt wurde in Toluol eine gesättigte Lösung hergestellt und bei 8°C aufbewahrt, dabei scheiden sich nach einigen Wochen farblose Kristalle ab, die aber laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein TMEDA-Addukt aus TMEDA und $^t\text{Bu}_2\text{GaCl}$ bilden:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 1.82$ (s, 18H, $^t\text{BuGa}$); 1.96 (s, 4H, NCH_2 von TMEDA); 2.24 (s, 12H, NCH_3 von TMEDA) ppm.

3.2 Darstellung der P, S-Verbindungen

3.2.1 Lithio-dimethylphosphin-Etherat, $\text{LiPMe}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$ (**12**)

Die Darstellung von Lithio-dimethylphosphin-Etherat wurde bereits auf ähnliche Weise im Jahr 1960 von Issleib und Tzschach beschrieben.¹¹⁹ Ein modifiziertes, vereinfachtes Verfahren mit dem höhere Ausbeuten erzielt werden, ist hier aufgeführt.

14.9 g einmal umkristallisiertes $\text{Me}_2\text{P(S)-P(S)Me}_2$ (80 mmol) werden in einen 250 mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und einem Trockeneiskühler eingebracht. Unter Schutzgas wird der Feststoff in 60 mL Et_2O suspendiert. Dazu wird bei RT eine Lösung aus 6.2 g aus einmal umkristallisiertem LiAlH_4 (160 mmol) in 80 mL Et_2O getropft. Nach beendeter Zugabe der LiAlH_4 -Lösung wird die Reaktionsmischung noch 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend lässt man abkühlen und kondensiert alle flüchtigen Bestandteile in einen 500 mL-Zweihalskolben mit Tropftrichter. Bei -78°C werden 160 mmol $n\text{-BuLi}$ (1.6M-Lsg. in Hexan: 100 mL) zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung im Verlauf von 12 h unter Rühren auftauen. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 40 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.0 g weißes pyrophores $\text{LiPMe}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$ (**12**) (153 mmol; 96%).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 200 MHz): $\delta = 3.35$ (q, 2H, CH_2 von Et_2O); 1.24 (s, 6H, CH_3 von LiPMe_2); 1.09 (t, CH_3 von Et_2O) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 81 MHz): $\delta = -128.9$ (s) ppm.

3.2.2 Dimethylphosphino-methylmercapto-methan, $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ (**13**)

Die Gruppe um N. E. Miller beschrieb 1969 erstmals die Synthese von Dimethylphosphino-methylmercapto-methan, $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ (**13**).⁷⁷ Allerdings gelang ihnen nicht die Aufreinigung von **13**. Hier ist eine verbesserte Methode beschrieben.

209 mmol $\text{LiPMe}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$ (**12**) (22.0 g) werden bei -78°C in 150 mL THF gelöst. Bei dieser Temperatur wird unter Rühren die äquimolare Menge Chlormethyl-methylsulfid (20.2 g, 17.0 mL) zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung auf RT erwärmen. Nach 12 h Rühren bei RT werden 50 mL Pentan zugefügt, die Reaktionsmischung abfiltriert,

der Niederschlag zweimal mit je 15 mL Pentan gewaschen und die vereinigten Filtrate destilliert. Das Produkt **13** siedet bei 50°C/17 Torr.

Die Ausbeuten lagen zwischen 70 und 79%.

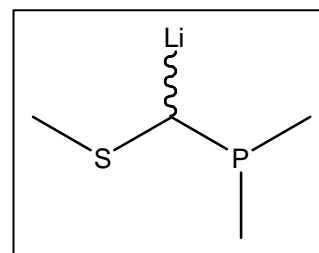
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 0.98$ (d, CH_3P , $^2J_{\text{HP}} = 3.1$ Hz); 1.94 (d, CH_3S , $^4J_{\text{HP}} = 15.8$ Hz); 2.28 (d, CH, $^2J_{\text{HP}} = 4.7$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81 MHz): $\delta = -53.5$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 13.19$ (d, CH_3P , $^1J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz); 17.04 (d, CH_3S , $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz); 35.14 (d, CH, $^1J_{\text{CP}} = 21.8$ Hz) ppm.

3.2.3 Dimethylphosphino-methylmercapto-methylithium, $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ (**14**)

Zu einer Lösung von 9.89 g $\text{MeS-CH}_2\text{-PMe}_2$ (81 mmol) in 100 mL Pentan wird bei 0°C unter Rühren die äquimolare Menge *tert.*-Butyllithium (1.5M-Lösung: 54 mL) getropft. Nach 48 h Rühren bei RT wird das Produkt Dimethylphosphino-methylmercapto-methylithium, $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ (**14**) abfiltriert, dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 9.33 g hellgelbes pyrophores Pulver (73 mmol, 90%).

In THF erfolgt im Verlauf von ca. ½ h Zersetzung.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{LiPS}$; $M = 128.1$ g/mol

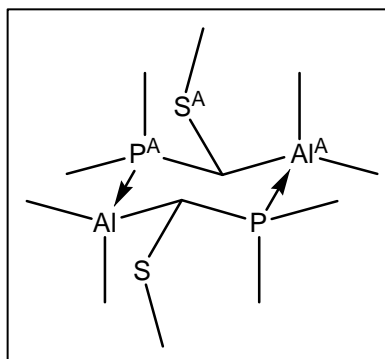
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 200 MHz): $\delta = 0.86$ (d, CH_3P , $^2J_{\text{HP}} = 3.2$ Hz); 1.11 (d br, CH, $^2J_{\text{HP}} = 29.8$ Hz); 1.82 (s, CH_3S) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_8\text{-THF}$, 81 MHz): $\delta = -28.4$ (s) ppm.

Elementaranalyse: Ber.:	C 37.50	S 25.03	H 7.87
Gef.:	C 38.23	S 19.43	H 7.71

3.2.4 *Bis-μ-[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylaluminium], [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ (15)*

Zu einer Suspension von 1.28 g MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (10 mmol) in 15 mL Pentan wird bei -78°C die äquimolare Menge Dimethylaluminiumchlorid (2.1M-Lösung in Hexan: 4.8 mL) gegeben. Man läßt langsam auf RT erwärmen und 12 h bei RT rühren. Anschließend wird abfiltriert und das ausgefallene LiCl zweimal mit Hexan gewaschen. Das Filtrat wird auf ca.



10 mL eingengt und das Produkt, [MeS-C(H)(AlMe₂)-PMe₂]₂ (**15**) bei -35°C auskristallisiert. In den Kristallen liegt laut NMR-Untersuchung eine Mischung von der *meso*-Form_{eq} (ca. 65%) und der *meso*-Form_{ax} (ca. 35%) von **15** vor.

Ausbeute: 0.94 g (5.3 mmol; 53%) luftempfindliche weiße Kristalle.

Smp.: 95°C

C₁₂H₃₂Al₂P₂S₂; M = 356.40 g/mol

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = -0.60 bis -0.44 (m, CH₃Al); 0.83 bis 1.02 (m, CH₃P); 1.22 (br s, CH der *meso*-Form_{ax}); 1.26 (br s, CH der *meso*-Form_{eq}); 1.84 (s, CH₃S der *meso*-Form_{ax}); 1.87 (d, CH₃S der *meso*-Form_{eq}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 126 MHz): δ = -10.7 (m br, CH₃Al); 7.0 (d, CH_{3,eq}P, ¹J_{CP} = 29.5 Hz der *meso*-Form_{eq}), 8.1 (d, CH_{3,eq}P, ¹J_{CP} = 28.5 Hz der *meso*-Form_{ax}), 8.8 (d, CH_{3,ax}P, ¹J_{CP} = 15.6 Hz der *meso*-Form_{eq}), 9.3 (d, CH_{3,ax}P, ¹J_{CP} = 16.1 Hz der *meso*-Form_{ax}); 21.2 (s, CH₃S der *meso*-Form_{eq}); 21.7 (s, CH₃S der *meso*-Form_{ax}); 22.1 (br s, CH der *meso*-Form_{ax}), 22.2 (br s, CH der *meso*-Form_{eq}) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 81 MHz): δ = -25.9 (s, CH₃P der *meso*-Form_{eq}); -27.1 (s, CH₃P der *meso*-Form_{ax}) ppm.

²⁷Al-NMR (C₆D₆, 130 MHz): δ = 153 (ν_{1/2} = 3000 Hz) ppm.

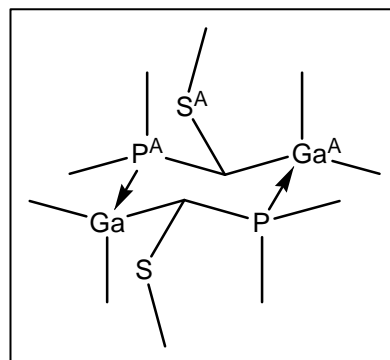
MS (ED): m/z = 356 (2 M⁺), 341 (2 M⁺ - CH₃), 267 (2 M⁺ - SCH₃ - AlCH₃), 237 [2 M⁺ - SCH₃ - Al(CH₃)₂ - CH₃], 235 (2 M⁺ - SCH₃ - SCH₃- Al), 205 [2 M⁺

- SCH₃ - SCH₃ - Al(CH₃)₂], 178 (M⁺), 163 (M⁺ - CH₃), 131 (M⁺ - SCH₃),
57 [Al(CH₃)₂⁺].

Elementaranalyse: Ber.:	C 40.44	S 17.99	H 9.05
Gef.:	C 35.39	S 15.98	H 8.53

3.2.5 *Bis-μ-methyl(methylmercapto)dimethylphosphino-bis-[dimethylgallium], [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ (16)*

Zu einer Suspension von 1.28 g MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (10 mmol) in 15 mL Pentan wird bei -78°C die äquimolare Menge Dimethylgalliumchlorid (1.35 g), gelöst in 10 mL Hexan, gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 12 h unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Anschließend wird abfiltriert und das ausgefallene LiCl zweimal mit



Pentan gewaschen. Das Filtrat wird eingengt, bis sich erste Kristalle zeigen und das Produkt, *Bis-μ-[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethyl-gallium], [MeS-C(H)(GaMe₂)-PMe₂]₂ (16)* bei 5°C auskristallisiert. In den Kristallen liegt laut NMR-Untersuchung eine Mischung von der *meso*-Form_{eq} (ca. 60%) und der *meso*-Form_{ax} (ca. 40%) von **16** vor.

Ausbeute: 1.52 g (6.9 mmol; 69%) luftempfindliche weiße Kristalle, die sich nur schlecht wieder in Hexan oder Pentan lösen lassen.

Smp.: 97°C

C₁₂H₃₂Ga₂P₂S₂; M = 442.0 g/mol

¹H-NMR (D₈-Toluol, 400 MHz): δ = -0.31 (d, CH_{3,ax}Ga der *meso*-Form_{eq}, ³J_{HP} = 6.9 Hz); -0.22 (d, CH_{3,ax}Ga der *meso*-Form_{ax}, ³J_{HP} = 6.9 Hz); -0.18 (d, CH_{3,eq}Ga der *meso*-Form_{ax}, ³J_{HP} = 6.3 Hz); -0.16 (d, CH_{3,eq}Ga der *meso*-Form_{eq}, ³J_{HP} = 6.3 Hz); 0.97 (d, 6H, CH_{3,ax}P, ²J_{HP} = 6.6 Hz); 1.07 (d, 6H, CH_{3,eq}P, ²J_{HP} = 7.2 Hz); 1.53 (s br, CH der *meso*-Form_{ax}, ¹J_{CH} = 134 Hz); 1.62 (s br, CH der *meso*-Form_{eq}, ¹J_{CH} = 132 Hz); 1.89 (d, CH₃S der *meso*-Form_{ax}, ³J_{HC} = 5.5 Hz); 1.90 (d, CH₃S der *meso*-Form_{eq}, ³J_{HC} = 5.4 Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -Toluol, 100 MHz): $\delta = -8.7$ (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{Ga}$ der *meso*-Form $_{\text{ax}}$, $^2J_{\text{CP}} = 20$ Hz); -8.4 (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{Ga}$ der *meso*-Form $_{\text{eq}}$, $^2J_{\text{CP}} = 21$ Hz); -8.2 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{Ga}$ der *meso*-Form $_{\text{eq}}$, $^2J_{\text{CP}} = 28$ Hz); -8.0 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{Ga}$ der *meso*-Form $_{\text{ax}}$, $^2J_{\text{CP}} = 30$ Hz); 7.2 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$ der *meso*-Form $_{\text{eq}}$, $^1J_{\text{CP}} = 27.2$ Hz); 8.1 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$ der *meso*-Form $_{\text{ax}}$, $^1J_{\text{CP}} = 27.3$ Hz); 9.9 (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$ der *meso*-Form $_{\text{eq}}$, $^1J_{\text{CP}} = 14.4$ Hz); 10.2 (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$ der *meso*-Form $_{\text{ax}}$, $^1J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz); 20.8 (d, CH_3S der *meso*-Form $_{\text{eq}}$, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz); 21.1 (d, CH_3S der *meso*-Form $_{\text{ax}}$, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz); 22.9 (dd, CH der *meso*-Form $_{\text{eq}}$, $^1J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz); 23.4 (dd, CH der *meso*-Form $_{\text{ax}}$, $^1J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_8 -Toluol, 81 MHz): $\delta = -16.0$ (s, CH_3P der *meso*-Form $_{\text{eq}}$); -17.1 (s, CH_3P der *meso*-Form $_{\text{ax}}$) ppm.

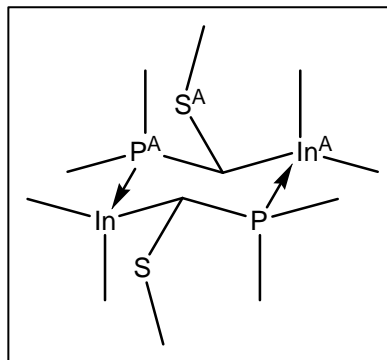
MS (EI): $m/z = 219$ ($\text{M}^+ - \text{H}$), 205 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 122 [$\text{M}^+ - \text{Ga}(\text{CH}_3)_2$], 99 [$\text{Ga}(\text{CH}_3)_2^+$], 75 [$\text{CHP}(\text{CH}_3)_2^+$], 61 [$\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$], 47 (SCH_3^+).

Nicht aufgeführt sind die Massen der jeweiligen ^{71}Ga -Isotop-Verbindungen.

Elementaranalyse: Ber.:	C 32.62	S 14.51	H 7.30
Gef.:	C 32.45	S 13.38	H 7.61

3.2.6 *Bis- μ -[(dimethyl-phosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylindium], [MeS-C(H)(InMe $_2$)-PMe $_2$] $_2$ (17)*

Zu einer Suspension von 0.55 g $\text{MeS-C(H)(Li)-PMe}_2$ (4.3 mmol) in 30 mL Hexan wird bei -78°C die äquimolare Menge Dimethylindiumchlorid (0.78 g) gegeben. Man läßt die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 24 h unter Rühren auf RT erwärmen. Anschließend wird abfiltriert und das ausgefallene LiCl zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat



wird im Vakuum eingengt. Es verbleiben 0.8 g eines weißen, sirupartigen Rückstandes von *Bis- μ -[(dimethyl-phosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylindium], [MeS-C(H)(InMe $_2$)-PMe $_2$] $_2$ (17)*, der nach einigen Tagen bei RT durchkristallisiert.

Versuche, den weißen kristallinen Feststoff durch Sublimation oder Kristallisation in Hexan oder Toluol aufzureinigen, schlugen fehl. Neben den *meso*-Verbindungen von **17** liegt zusätzlich ein Aggregat mit einem InCPInCS-Ring vor.

$C_{12}H_{32}In_2P_2S_2$; $M = 532.1$ g/mol

1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = -0.06$ bis 0.07 (m, CH_3In); 0.85 bis 1.13 (m, CH_3P); 1.80 (d, CH der *meso*-Form_{ax}, $^2J_{HP} = 4.8$ Hz); 1.86 (s, CH_3S der *meso*-Form_{ax}); 1.89 (s, CH_3S der *meso*-Form_{eq}); 1.94 (m, CH der *meso*-Form_{eq}) ppm.

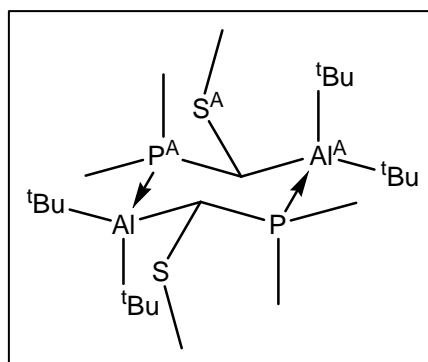
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = -10.7$ (m br, CH_3In); 10.5 (d, CH_3P_{ax} der *meso*-Form_{ax}, $^1J_{CP} = 23.7$ Hz); 10.9 (d, CH_3P_{ax} der *meso*-Form_{eq}, $^1J_{CP} = 21.5$ Hz); 12.5 (d, CH_3P_{eq} der *meso*-Form_{ax}, $^1J_{CP} = 10.3$ Hz); 12.7 (d, CH_3P_{eq} der *meso*-Form_{eq}, $^1J_{CP} = 11.8$ Hz); 22.9 (br s, CH_3S der *meso*-Form_{eq}); 23.6 (br s, CH_3S der *meso*-Form_{ax}) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 81 MHz): $\delta = -19.2$ (s, CH_3P der *meso*-Form_{ax}); -19.3 (s, CH_3P der *meso*-Form_{eq}); -52.4 (s, $CH_3P_{InCPInCS}$) ppm.

MS (EI): $m/z = 532$ ($2 M^+$), 517 ($2 M^+ - CH_3$), 443 [$2 M^+ - P(CH_3)_2$], 411 [$2 M^+ - (MeS-CH_2-PMe_2)$], 266 (M^+), 251 ($M^+ - CH_3$), 219 ($M^+ - SCH_3$), 189 ($M^+ - SCH_3 - CH_3 - CH_3$), 145 [$In(CH_3)_2^+$], 115 (In^+).

3.2.7 *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylaluminium], [MeS-C(H)(Al^tBu₂)-PMe₂]₂ (18)*

Zu einer Suspension von 0.84 g MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (6.5 mmol) in 10 mL Hexan wird bei $-78^\circ C$ die äquimolare Menge Di-tert.-butylaluminiumchlorid (1.0M-Lsg. in Hexan: 6.5 mL) gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 12 h unter Rühren auf RT kommen. Anschließend wird abfiltriert und das



ausgefallene LiCl zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt, dabei fällt das Produkt, *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylaluminium], [MeS-C(H)(Al^tBu₂)-PMe₂]₂ (18)* in farblosen Kristallen aus. Das auskristallisierte Produkt ist nur sehr schlecht in Hexan

oder Benzol löslich; am besten löst es sich in Toluol. Hier fällt hauptsächlich die der *meso*-Form_{eq} des Produktes an, daher sind hier nur dessen ¹³C-NMR-Daten aufgeführt.

Ausbeute: 0.89 g (3.4 mmol; 52%)

C₂₄H₄₆Al₂P₂S₂; M = 524.8 g/mol

¹H-NMR (D₈-Toluol, 400 MHz): δ = 1.06 - 1.30 (m, 24H, ^tBuAl und CH₃P); 1.60 (br s, 1H, CH); 1.80 (br s, 3H, CH₃S) ppm.

¹³C-NMR (D₈-Toluol, 100 MHz): δ = 11.2 (d, CH_{3,ax}P, ¹J_{CP} = 15.4 Hz, ¹J_{CH} = 130.5 Hz); 11.4 (d, CH_{3,eq}P, ¹J_{CP} = 29.0 Hz, ¹J_{CH} = 130.1 Hz); 17.8 (br s, AlC(CH₃)₂); 23.5 (br m, CH, ¹J_{CH} = 138.4 Hz); 23.6 (br m, CH, ¹J_{CH} = 137.9 Hz); 24.2 (s, CH₃S, ¹J_{CH} = 137.1 Hz); 32.4 (s, AlC(CH₃)_{ax}, ¹J_{CH} = 122.6 Hz); 33.1 (s, AlC(CH₃)_{eq}, ¹J_{CP} = 123.2 Hz) ppm.

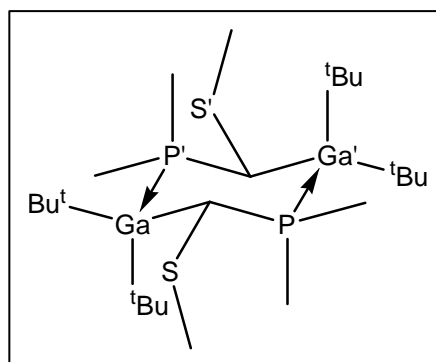
³¹P{¹H}-NMR (D₈-Toluol, 81 MHz): δ = -24.3 (s, CH₃P der *meso*-Form_{ax}); -26.0 (s, CH₃P der *meso*-Form_{eq}) ppm.

²⁷Al-NMR (C₆D₆, 130 MHz): δ = 145.0 (ν_{1/2} = 5200 Hz) ppm.

MS (EI): m/z = 467 (2 M⁺ - ^tBu), 411 (2 M⁺ - 2 ^tBu), 355 (2 M⁺ - 3 ^tBu), 295 (2 M⁺ - 3 ^tBu - CHSCH₃ [α -Spaltung]), 223 (2 M⁺ - 4 ^tBu - CHSCH₃ - PCH₃), 205 (M⁺ - ^tBu), 149 (M⁺ - 2 ^tBu), 135, 122, 57 (^tBu⁺).

3.2.8 *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylgallium], [MeS-C(H)(Ga^tBu₂)-PMe₂]₂ (19)*

Zu einer Suspension von 0.70 g MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (5.5 mmol) in 15 mL Hexan wird bei -78°C die äquimolare Menge Di-*tert.*-butylgalliumchlorid (0.5M-Lsg. in Hexan: 11 mL) gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 36 h unter Rühren auf RT kommen. Anschließend wird abfiltriert und das ausgefallene LiCl zweimal mit je



5 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt, dabei fällt das Produkt, *Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[di-tert.-butylgallium], [MeS-C(H)(Ga^tBu₂)-PMe₂]₂ (19)* in luftempfindlichen zartgelben Kristallen aus. Das

auskristallisierte Produkt ist nur sehr schlecht in Hexan oder Benzol löslich; am besten löst es sich in Toluol.

Ausbeute: 0.86 g (2.8 mmol; 51%).

$C_{24}H_{46}Ga_2P_2S_2$; $M = 610.2$ g/mol

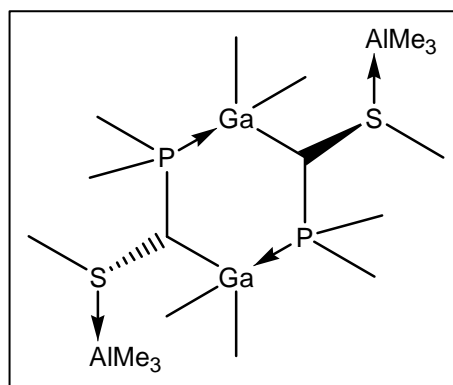
1H -NMR (D_8 -Toluol, 200 MHz): $\delta = 1.14 - 1.47$ (m, 24H, t BuGa und CH_3P); 1.82 (br s, 3H, CH_3S der *meso*-Form_{ax}); 1.87 (br s, 3H, CH_3S der *meso*-Form_{eq}); 1.97 (br s, 1H, CH) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (D_8 -Toluol, 50 MHz): $\delta = 12.5$ (d, $CH_{3,ax}P$ der *meso*-Form_{eq}, $^1J_{CP} = 13.3$ Hz); 13.5 (d, $CH_{3,eq}P$ der *meso*-Form_{eq}, $^1J_{CP} = 11.4$ Hz); 24.1 (s, CH_3S der *meso*-Form_{eq}); 32.7 (s, $GaC(\underline{CH}_3)_{2ax}$ der *meso*-Form_{eq}); 32.8 (s, $GaC(\underline{CH}_3)_{2ax}$ der *meso*-Form_{ax}); 33.3 (s, $GaC(\underline{CH}_3)_{2eq}$ der *meso*-Form_{eq}); 33.9 (s, $GaC(\underline{CH}_3)_{2eq}$ der *meso*-Form_{ax}) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (D_8 -Toluol, 81 MHz): $\delta = -15.4$ (s, CH_3P , *meso*-Form_{eq}); -17.3 (s, CH_3P , *meso*-Form_{ax}) ppm.

3.2.9 (*R,S*)-Bis- μ -[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-bis-[dimethylgallium]-Trimethylaluminium-Addukt, $[Me_2P-C(H)(GaMe_2)-SMe \cdot AlMe_3]_2$ (**20**)

Zu einer Lösung von 950 mg $[MeS-C(H)(GaMe_2)-PMe_2]_2$ (**16**) (4.3 mmol) in 10 mL Hexan wird bei RT unter Rühren die äquimolare Menge Trimethylaluminium (1.0M-Lsg. in Hexan: 4.3 mL) getropft. Nach Zugabe der Hälfte der $AlMe_3$ -Lösung fällt reichlich weißer, kristalliner Niederschlag und die Reaktionsmischung erwärmt sich leicht. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 12 h bei RT gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird zweimal mit je 3 mL eiskaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die vereinigten Filtrate werden bis zur ersten Trübung eingengt, kurz erwärmt und bei 8°C zum Kristallwachstum belassen. Hier fällt nur die *meso*-Form_{eq} des Produktes an.



Ausbeute: 640 mg (2.2 mmol; 50%) weiße, extrem luftempfindliche Kristalle von (*R,S*)-*Bis-μ*-[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-*bis*-[di-methylgallium]-Trimethylaluminium-Addukt, $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{AlMe}_3]_2$ (**20**).

$\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{Al}_2\text{Ga}_2\text{P}_2\text{S}_2$; M: 586.08 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = -0.33$ (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$ Hz); -0.30 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$); -0.17 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{Ga}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.5$ Hz); 0.88 (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$, $^2J_{\text{HP}} = 6.4$ Hz); 0.92 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$, $^3J_{\text{HP}} = 7.1$); 1.89 (s, CH_3S); 2.19 (br s, CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = -7.0$ (br s, CH_3Al); -6.1 (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{Ga}$, $^2J_{\text{CP}} = 18$ Hz); -5.5 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{Ga}$, $^2J_{\text{CP}} = 28$ Hz); 6.5 (d, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$, $^1J_{\text{CP}} = 27$ Hz); 9.9 (d, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$, $^1J_{\text{CP}} = 16$ Hz); 19.0 (s, CH_3S); 20.3 (dd, CH, $^1J_{\text{CP}} = 10$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 36$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 81 MHz): $\delta = -16.4$ (s) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 104 MHz): $\delta = 152$ ppm.

MS (EI): $m/z = 442$ $\{[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}]_2^+ - 2 \text{AlMe}_3\}$; 427 $\{[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}]_2^+ - 2 \text{AlMe}_3 - \text{CH}_3\}$; 353 $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_2\text{AlMe}_3\text{P(CH}_3)_2^+]$; 339 $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_2\text{-AlMe}_3\text{PCH}_3^+]$; 321 $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_2\text{AlMe}_3\text{P(CH}_3)_2^+ - \text{S}]$; 279 $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_2\text{PCH}_3\text{CH}^+]$; 220 $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_2^+]$; 205 $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_2^+ - \text{CH}_3]$; 173 $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(GaMe}_2\text{)-SMe} - \text{SCH}_3^+]$; 122 $(\text{Me}_2\text{P-CH}_2\text{-SMe}^+)$; 99 (GaMe_2^+) ; 61 (PMe_2^+) ; 47 (SMe^+) ; 31 (P^+) .

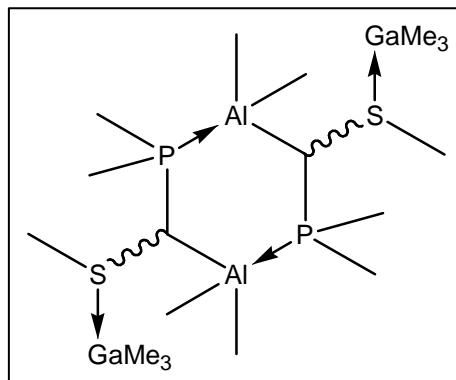
Nicht aufgeführt sind die Massen der jeweiligen ^{71}Ga -Isotop-Verbindungen.

3.2.10 *Bis-μ*-[(dimethylphosphino)(methylmercapto)methyl]-*bis*-[di-methylaluminium]-Trimethylgallium-Addukt, $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(AlMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_3]_2$.

Wird **19** in D_8 -Benzol gelöst, so erhält man nach 24 h die *meso*-Form_{eq} und die *meso*-Form_{ax} vom Umlagerungsprodukt $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(AlMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_3]_2$. Als Nebenprodukt (ca. 20%) scheint eine Spezies vorzuliegen, die sowohl ein Ga-Atom als auch ein Al-Atom im Ring beinhaltet und auch nach 4 Wochen noch in den Spektren zu sehen ist.

Die NMR-Signale der *meso*-Formen von $[\text{Me}_2\text{P-C(H)(AlMe}_2\text{)-SMe}\cdot\text{GaMe}_3]_2$ überlagern sich und sind somit nicht unterscheidbar.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = -0.50$ bis -0.32 (m, sämtliche CH_3Al); -0.21 (s, CH_3Ga); 0.97 bis 1.07 (m, sämtliche CH_3P); 1.99 (s, CH_3S); 2.04 (s, CH_3S); 2.18 (br s, CH); 2.21 (br s, CH) ppm.



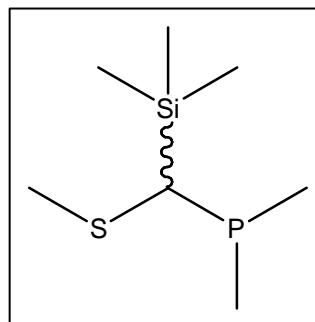
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = -7.28$ (br s, CH_3Al); -4.36 (s, CH_3Ga); 6.33 bis 6.98 (m, $\text{CH}_{3,\text{eq}}\text{P}$); 9.43 bis 10.09 (m, $\text{CH}_{3,\text{ax}}\text{P}$); 19.27 bis 19.73 (m, CH_3S); 20.14 bis 20.83 (m, CH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 81 MHz): $\delta = -23.3$ (s); -24.5 (s) ppm.

^{27}Al -NMR (C_6D_6 , 104 MHz): $\delta = 154$ ppm.

3.2.11 Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylsilan, MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (**21**)

Zu einer Suspension von 5.1 g MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (40 mmol) in 100 mL Diethylether wird bei -25°C die äquimolare Menge Chlortrimethylsilan (4.3g, 5.1 mL) gegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei -25°C wird die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 12 h bei Raumtemperatur gerührt.



Anschließend wird abfiltriert und das ausgefallene LiCl zweimal mit je 5 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden destilliert.

Ausbeute: 3.85 g farblose pyrophore Flüssigkeit (20 mmol; 50%). Nach einigen Tagen verfärbt sich das Produkt, Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylsilan, MeS-C(H)(SiMe₃)-PMe₂ (**21**) gelblich. Dies führt jedoch in den NMR-Spektren zu keinen Änderungen im Signalmuster.

Sdp.: 54°C bei 0 Torr (0.4 mbar).

C₇H₁₉PSSi; M = 194.4 g/mol

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 0.15 (d, (CH₃)₃Si, ⁴J_{HP} = 1.3 Hz); 0.96 (d, CH₃P, ²J_{HP} = 4.2 Hz); 1.02 (d, CH₃P, ²J_{HP} = 4.7 Hz); 1.23 (s br, CH); 1.85 (s, CH₃S) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz): δ = -0.7 (qd, (CH₃)₃Si, ³J_{CP} = 5.3 Hz, ¹J_{CH} = 119.5 Hz); 11.5 (qd, CH₃P, ¹J_{CP} = 14.4 Hz, ¹J_{CH} = 128 Hz); 13.0 (qd, CH₃P, ¹J_{CP} = 18.1 Hz, ¹J_{CH} = 128 Hz); 20.6 (q, CH₃S, ¹J_{CH} = 138.1 Hz); 34.3 (dd, CH, ¹J_{CP} = 40.8 Hz, ¹J_{CH} = 124.8 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 162 MHz): δ = -38 (s) ppm.

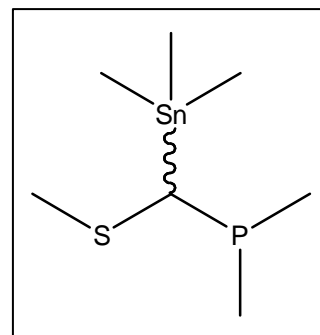
²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, 79 MHz): δ = 3.1 (d, ²J_{SiP} = -18 Hz) ppm.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2892 (s, ν {CH₂} und w, ν {CH}); 1430 (m, sh, δ {CH₂} und δ {PCH₃}); 1246 (s, δ_{sy} {SiCH₃}); 1036 (mw) und 900 (m, ρ {PCH₃}); 851 (s, γ {SiCH₃}) cm⁻¹.

GC-MS: m/z = 194 (M⁺), 179 (M⁺ - CH₃), 133 [M⁺ - P(CH₃)₂], 105 [M⁺ - P(CH₃)₂ - CH₃ - CH], 73 [Si(CH₃)₃⁺], 59 [Si(CH₃)₂⁺].

3.2.12 Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylstannan, MeS-C(H)(SnMe₃)-PMe₂ (22)

Zu einer Suspension von 1.0 g MeS-C(H)(Li)-PMe₂ (7.8 mmol) in 30 mL Pentan wird bei -78°C die äquimolare Menge Trimethylzinnjodid (0.78 g) gegeben. Man lässt die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 24 h unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Anschließend wird abfiltriert und das ausgefallene LiCl zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter



Schutzgas destilliert. Das Produkt, Dimethylphosphino-methylmercapto-methyl-trimethylstannan, MeS-C(H)(SnMe₃)-PMe₂ (22) siedet bei 50°C bei 0.1 mbar.

Ausbeute: 0.87 g farblose Flüssigkeit (3.1 mmol; 39%).

Smp.: -50°C

C₇H₁₉PSSn; M = 285.0 g/mol

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 0.29 (s, (CH₃)₃Sn, ²J_{HSn[117]} = 51.3 Hz, ²J_{HSn[119]} = 53.7 Hz); 1.09 (d, CH₃P, ²J_{HP} = 3.9 Hz); 1.10 (d, CH₃P, ²J_{HP} = 3.8 Hz); 1.86 (d, CH, ²J_{HP} = 5.1 Hz); 1.99 (s, CH₃S) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz): δ = -7.97 (qd, (CH₃)₃Sn, ³J_{CP} = 3.9 Hz, ¹J_{CSn[117]} = 318 Hz, ¹J_{CSn[119]} = 333 Hz, ¹J_{CH} = 128 Hz); 13.17 (qdd, CH₃P, ¹J_{CP} = 14.4 Hz, ¹J_{CH} = 127 Hz, ³J_{CH} = 6.0 Hz); 14.02 (qdd, CH₃P, ¹J_{CP} = 18.1 Hz, ¹J_{CH} = 127 Hz, ³J_{CH} = 4.9 Hz); 20.04 (qdd, CH₃S, ¹J_{CH} = 138 Hz, ³J_{CP} = 3.3 Hz, ³J_{CH} = 6.0 Hz, ³J_{CSn[117]} = 30.8 Hz, ³J_{CSn[119]} = 24.1 Hz); 29.60 (dd, CH, ¹J_{CP} = 40.8 Hz, ¹J_{CH} = 134 Hz) ppm.

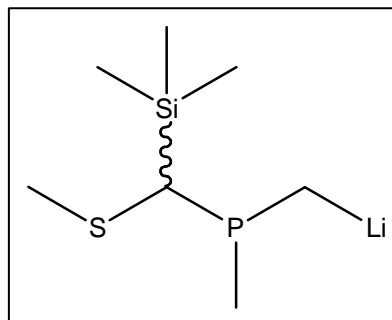
³¹P-NMR (C₆D₆, 162 MHz): δ = -34.7 (dsep, ²J_{PH} = 5 Hz [CH-Gruppe], ²J_{PH} = 3.9 Hz [CH₃-Gruppen], ²J_{PSn} = 115 Hz) ppm.

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆, 150 MHz): δ = 5.65 (d, ²J_{PSn} = 115 Hz) ppm.

IR (neat): ν = 2967, 2899 (s, ν{CH₂} und w, ν{CH}); 1428 (m, δ{CH₂}); 1287 (m, δ_{sy}{PCH₃}); 1188 (m, δ{SnCH₃}); 936 und 889 (m, ρ{PCH₃}); 767 (s, γ{SnCH₃}); 527 (m, ν{SnC}) cm⁻¹.

3.2.13 (*Lithiummethyl-methylphosphino*)-methylmercapto-methyl-trimethylsilan, $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe(CH}_2\text{Li)}$ (**23**)

Zu einer Lösung von 1.03 g $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (1.0 mL, 5.3 mmol) in 10 mL Pentan wird bei -78°C die äquimolare Menge Methylolithium (3.3 mL einer 1.6M-Lsg. in Diethylether) getropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur kommen und 12 h bei RT rühren. Der entstandene feinpulverige weiße Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 2 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.0 g pyrophores Pulver **23**.

Zersetzung von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe(CH}_2\text{Li)}$ erfolgt innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 200 MHz): $\delta = -0.09$ (d, SiCH_3 , $^4J_{\text{HP}} = 3.6$ Hz); 0.85 (d, PCH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz); 1.28 (br s, CH); 1.85 (s, SCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-THF}$, 81 MHz): $\delta = -30.8$ (s) ppm.

3.2.14 Umsetzung von $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**21**) mit *tert.*-Butyllithium.

Zu 1.12 g $\text{MeS-C(H)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$ (**21**) (5.8 mmol) werden bei 0°C die äquimolare Menge $^t\text{BuLi}$ (1.5 M-Lsg. in Pentan: 3.8 mL) langsam zugegeben. Nach ca. 10 Minuten ist ein Niederschlag zu erkennen. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (0.7 mmol; 12% bezogen auf das erwartete Produkt, $\text{MeS-C(Li)(SiMe}_3\text{)-PMe}_2$) feines gelbes pyrophores Pulver **24**.

Das Filtrat wurde eingengt und bei -25°C aufbewahrt. Nach ca. 3 Wochen konnten weitere 757 mg (3.8 mmol; 66%) des Produktes **24** gesammelt werden. In THF erfolgt sofortige Zersetzung.

4 Röntgenexperimenteller Teil

Im folgenden Abschnitt sind die kristallographischen Daten zu den vorgestellten Kristallstrukturanalysen tabellarisch zusammengefasst.

	4*	10	14	15	17*	19*
Summenformel	C ₁₈ H ₄₂ Al ₂ S ₂	C ₂₂ H ₄₂ AlLiN ₂ S ₂	C ₆ H ₁₆ AlPS	C ₆ H ₁₆ GaPS	C ₁₂ H ₂₈ AlPS	C ₉ H ₂₅ AlGaPS
Molekülmasse [a.m.u.]	376.60	432.62	178.20	220.94	262.35	293.02
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Diffraktometer	APEX	APEX	IPDS	IPDS	APEX	APEX
a [Å]	6.914(1)	12.897(3)	7.870(2)	7.824(2)	9.085(1)	13.552(3)
b [Å]	8.279(1)	28.376(6)	12.775(3)	12.790(3)	9.435(1)	7.415(2)
c [Å]	11.225(2)	15.042(3)	10.431(2)	10.427(2)	10.571(1)	15.962(3)
α [°]	95.10(3)	90	90	90	72.06(2)	90
β [°]	106.79(3)	101.73(3)	94.96(3)	95.27(3)	64.82(2)	104.90(5)
γ [°]	104.34(3)	90	90	90	85.41(2)	90
V [Å ³]	586.9(2)	5389.7(2)	1044.8(4)	1039.1(4)	778.7(2)	1550.1(5)
Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.065	1.066	1.133	1.412	1.119	1.256
Z	1	8	4	4	2	4
F (000) [e]	208	1888	384	456	288	616
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.299	0.240	0.479	2.934	0.341	2.036
Temperatur [K]	123(2)	153(2)	153(2)	153(2)	153(2)	163(2)
θ Bereich [°]	1.92 - 30.04	1.44 - 25.06	5.17 - 25.60	4.79 - 25.46	2.23 - 27.98	1.76 - 25.00
h-Bereich	-9 \leq h \leq 9	-15 \leq h \leq 15	-9 \leq h \leq 9	-9 \leq h \leq 9	-11 \leq h \leq 11	-16 \leq h \leq 16
k-Bereich	-11 \leq k \leq 11	-33 \leq k \leq 33	-15 \leq k \leq 15	-15 \leq k \leq 15	-12 \leq k \leq 12	-8 \leq k \leq 8
l-Bereich	-15 \leq l \leq 15	-17 \leq l \leq 17	-12 \leq l \leq 12	-12 \leq l \leq 12	-13 \leq l \leq 13	-18 \leq l \leq 18
Gemessene Reflexe	6757	43661	12966	12665	7913	12021
Unabhängige Reflexe	3365	9523	1804	1892	3729	2713
R _{int}	0.0209	0.1194	0.1116	0.1406	0.0341	0.0718
verfeinerte Parameter	107	636	146	87	247	126
R _{conv} , R _w (obs)	0.0391, 0.0927	0.0554, 0.1108	0.0324, 0.0834	0.0351, 0.0911	0.0371, 0.0748	0.0427, 0.0966
R _{conv} , R _w (all)	0.0447, 0.0955	0.1127, 0.1315	0.0348, 0.0877	0.0396, 0.0932	0.0525, 0.0792	0.0644, 0.1061
ρ_{fin} (max, min) [eÅ ⁻³]	0.454, -0.297	0.355, -0.245	0.301, -0.247	0.484, -0.414	0.391, -0.225	0.657, -0.428

VII DANK

Mein Dank gilt

- zunächst meinen Eltern, deren liebevolle Unterstützung und Vertrauen meine Arbeit wesentlich gefördert haben. Ihr habt mich immer wieder aufgebaut und bestärkt, daher ist diese Arbeit Euch gewidmet.
- Herrn Prof. N. W. Mitzel, der mir bei der Gestaltung dieser Arbeit die größtmögliche wissenschaftliche Freiheit gewährte und niemals müde wurde, über meine NMR-Spektren zu diskutieren. Ich danke Dir für die freundschaftliche Atmosphäre und außergewöhnlich großzügige Förderung.
- meiner Laborkollegin und Freundin Denise Defayay, die immer bereit war, sich mein Gejammer und Gemecker anzuhören und nebenher noch einige Ausgangsverbindungen herstellen konnte. Du hast mich unzählige Male getröstet und dafür gesorgt, dass ich trotzdem jeden Tag gerne ins Labor gekommen bin. Ich bezweifle, dass ich jemals wieder eine so gute Laboratmosphäre erleben werde, wie sie in unserem „Zweier-Labor“ geherrscht hat.
- meinen Laborkollegen Dr. Raphael J. F. Berger, der mir zugleich einige hilfreiche Betrachtungen zu den theoretischen Berechnungen lieferte, Daniel Bojer, Patrick Bösing, Jasmin Chmiel, Ingo Gronde, Michael Hagemann und Ina Kamps (danke Euch beiden für das Korrekturlesen), Surajit Jana, Constantin Sicking, Ulf Strasser, Matthias Ullrich (vielen Dank für die Hilfe bei der Interpretation einiger NMR-Spektren), Ajay Venugopal, Alexander Willner und Dr. Markus Woski, der mir zudem bei der Ausarbeitung meiner graphischen Elemente äußerst behilflich war und immer bei Formatierungsfragen herhalten musste.
- ebenso meinem ehemaligen Laborkollegen und Themabruder Dr. Xin Tian, mit dem ein reger Austausch an erdmetallorganischen Verbindungen, Erfahrungen, Klemmen etc. stattfand.
- dem ehemaligen Arbeitskreismitglied Dr. Christian Lustig, der nie um eine chemische Idee verlegen ist.

- Irene Dudde und ganz besonders Dr. Alexander Hepp sowie Dr. Klaus Bergander und seinem NMR-Team aus der OC für die Aufnahme und Aufklärung unzähliger NMR-Spektren.
- Tania Pape für die Einkristall-Präparation einiger Verbindungen sowie deren Aufnahme, Lösung und Verfeinerung und einigen hilfreichen Tipps nicht nur bei der Verfeinerung anderer Strukturen.
- Dr. Michaela Kühn und Mechthild Läge, die stark genug für die Durchführung einiger Elementaranalysen meiner Verbindungen waren.
- Michael Petermann für die Durchführung und Aufnahme der GC- und Massenspektren.
- der Feinmechanikerwerkstatt mit Meister Manfred Krause und seinen Mitarbeitern für die geduldige Abarbeitung einer unendlichen Auftragsliste. Ebenso danke ich Herrn Heinz Busak aus der Elektrowerkstatt, der immer wieder bereit war, die Elektronik an den Glove-Boxen zu überprüfen.
- dem Glasbläser Jürgen Berendes und seinem Kollegen Peter Holle für die Bewältigung nicht nur des Glasbruchs, sondern auch der Ausführung zahlloser Extrawünsche.
- Micheline May für das Korrekturlesen.
- meinen fleißigen Praktikantinnen und Praktikanten N. Wrobel, T. Pham, M. Nüllen, W. Hemme, I. Wienhöfer, V. Hugenberg, K. Unverhau, S. Bissing, K. Spannhoff und J. Clodt, die im Rahmen der Fortgeschrittenenpraktika zu meiner Forschungsarbeit beigetragen haben.
- weiterhin allen namentlich nicht aufgeführten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Institute und Fakultäten der WWU Münster, die durch ihre Hilfsbereitschaft und ihr Engagement zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben und nicht schnell genug vor meinen geruchsintensiven Verbindungen flüchten konnten.
- last but not least Norma Wrobel für den allmorgentlichen Austausch nicht nur naturwissenschaftlicher Höhen und Tiefen.

VIII Literaturverzeichnis

- ¹ <http://www.webelements.com>.
- ² W. Hallwachs, A. Schafarik, *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 109, 206.
- ³ T. Mole, E. A. Jeffery, *Organoaluminium Compounds*, Elsevier, Amsterdam, New York, **1972**.
- ⁴ I. Omae, *Applications of Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- ⁵ H. Yamamoto, *Organometallics in Synthesis*, M. Schlosser (Ed.), John Wiley & Sons, New York, **1994**.
- ⁶ S. Saito, *Main Group Metals in Organic Synthesis*, H. Yamamoto, K. Oshima (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- ⁷ L. M. Dennis, W. Patnode, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 34, 182.
- ⁸ a) M. A. Paver, C. A. Russell, D. S. Wright, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson (Eds.), Pergamon Press, Oxford, **1995**; b) J. A. Miller, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium*, Chapman and Hall, A. J. Downs (Ed.), Blackie Academic & Professional, New York, **1993**; c) S. Araki, Y. Butsudun, *Trends in Organometallic Chemistry*, S. G. Pandalai (Ed.), Trivandrim, India, **1994**.
- ⁹ R. Taylor (Ed.), *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, Chichester, **1990**.
- ¹⁰ M. Yamaguchi, Y. Kido, A. Hayashi, M. Hirama, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 95, 487.
- ¹¹ a) R. Amemiya, A. Fujii, M. Arisawa, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, 298; b) A. J. Blake, A. Cunningham, A. Ford, S. J. Teat, S. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3586; c) H. M. C. Ferraz, L. F. Silva, T. O. Vieira, *Tetrahedron* **2001**, 57, 1709; d) E. Bettelli, P. D'Andrea, S. Mascanzoni, P. Passacantilli, G. Piancatelli, *Carbohydr. Res.* **1998**, 306, 221.
- ¹² a) K. B. Starowieyski, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium, Thallium*, A. J. Downs (Ed.), St. Edmundsbury Press, Oxford, **1984**; b) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1982**; c) K. Kohler, E. Poetsch, H. Schumann, S. Dechert, *Eur. Pat. Appl.* **2001**; d) K. Kohler, E. Poetsch, H. Schumann, S. Dechert, W. Kaminsky, A. Laban, *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2002**.
- ¹³ S. Nakamura, G. Fasal, *The Blue Laser Diode - GaN Based Light Emitters and Lasers*, Springer, Heidelberg, **1997**.
- ¹⁴ S. Nakamura, M. Senoh, S.-I. Nagahama, N. Isawa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1417.
- ¹⁵ G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1765.
- ¹⁶ G.-J. Gruter, G. P. M. van Klink, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2405.
- ¹⁷ Eine Auswahl: a) N. W. Mitzel, Habilitationsschrift, TU München, **2000**; b) C. Lustig, N. W. Mitzel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2001**, 169, 209; c) C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2003**, 22, 242; d) N. W. Mitzel, C. Lustig, M. Woski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 397; e) N. W. Mitzel, K. Vojinović, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5114; f) X. Tian, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1442.
- ¹⁸ a) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 557; b) D. J. Peterson, *Organomet. Chem. Rev. A* **1972**, 7, 295; c) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 401; d) D. Steinborn, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 392; e) A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer (Eds.), *Lithium Chemistry. A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, Chichester **1995**.
- ¹⁹ F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Weinheim, **1995**, S. 389ff.
- ²⁰ R. Bürstinghaus, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 841.
- ²¹ a) S. Oae, W. Tagaki, A. Ohna, *Tetrahedron* **1964**, 20, 417; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 690; c) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.
- ²² W. T. Borden, E. R. Davidson, N. H. Andersen, A. D. Denniston, N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1604.
- ²³ D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 108, 1397.

- ²⁴ a) E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1134; b) Review: B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 357.
- ²⁵ D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1717.
- ²⁶ M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London **1987**.
- ²⁷ D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 215.
- ²⁸ a) R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 59; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 53; b) R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 474; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 465; c) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224.
- ²⁹ D. Seebach, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 487.
- ³⁰ W. Uhl, R. Gerding, F. Hannemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 937.
- ³¹ K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Tönnies, E. Alig, I. Sängler, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Comm.* **2005**, 3442.
- ³² P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467.
- ³³ D. Steinborn, T. Ruffer, C. Bruhn, F. W. Heinemann, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3275.
- ³⁴ T. Ruffer, C. Bruhn, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2408.
- ³⁵ a) D. J. Peterson, H. R. Hays, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1939; b) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 199.
- ³⁶ H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 762.
- ³⁷ Eine Auswahl: a) H. H. Karsch, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 151; b) D. Steinborn, O. Neumann, C. Bruhn, T. Ruffer, R. Boese, F. W. Heinemann, *Chem. Europ. J.* **1998**, *4*, 2204; c) T. A. Mobley, R. G. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3253; d) L. Ropartz, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1997.
- ³⁸ E. Erdik, *Organozinc Reagents in Organic Synthesis*, CRC Press, Boca Raton, **1996**.
- ³⁹ D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 65.
- ⁴⁰ S. Suh, J. H. Hardesty, T. A. Albright, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1627.
- ⁴¹ H. Kadokura, T. Yako, K. Sarara, *Jpn. Kokai Tokyo Koho* **1987**.
- ⁴² X. Tian, Dissertation, WWU Münster, **2005**.
- ⁴³ H. Rahbarnoohi, R. Kumar, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Organometallics* **1994**, *13*, 3300.
- ⁴⁴ T. Ruffer, C. Bruhn, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 421.
- ⁴⁵ C. Lustig, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2002**, *21*, 3471.
- ⁴⁶ H. H. Karsch, A. Appelt, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* **1985**, *4*, 231.
- ⁴⁷ H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **1985**, *4*, 1624.
- ⁴⁸ H. H. Karsch, K. Zellner, J. Lachmann, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 109.
- ⁴⁹ H. H. Karsch, K. Zellner, G. Müller, *Organometallics* **1991**, *10*, 2884.
- ⁵⁰ O. T. Beachley Jr., M. A. Banks, M. R. Churchill, W. G. Feighery, J. C. Fettinger, *Organometallics* **1991**, *10*, 3036.
- ⁵¹ C. Jones, A. F. Richards, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 629, 109.
- ⁵² H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 33.
- ⁵³ H. H. Karsch, K. Zellner, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 466.
- ⁵⁴ W. Uhl, M. Koch, M. Heckel, W. Hiller, H. H. Karsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1427.
- ⁵⁵ a) S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 365.
- ⁵⁶ A. M. Brown, M. V. Ovchinnikov, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4279.
- ⁵⁷ M. F. Self, B. Lee, S. S. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Polyhedron* **1990**, *9*, 313.
- ⁵⁸ O. V. Alekminskaya, N. V. Russavskaya, N. A. Korchevin, E. N. Deryagina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2002**, *72*, 75.
- ⁵⁹ D. Seebach, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 468.
- ⁶⁰ H. G. Raubenheimer, L. Linford, A. v. A. Lombard, *Organometallics* **1989**, *8*, 2062.
- ⁶¹ P. Chakraborty, S. K. Chandra, A. Chakravorty, *Organometallics* **1993**, *12*, 4726.
- ⁶² M. A. Bennett, L. Y. Goh, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4984.
- ⁶³ J. P. Oliver, R. Kumar, *Polyhedron* **1990**, *9*, 409.

- ⁶⁴ R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2593.
- ⁶⁵ D. J. Brauer, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5462.
- ⁶⁶ M. G. Cabiddu, S. Cabiddu, E. Cadoni, S. De Montis, C. Fattuoni, S. Melis, F. Sotgiu, *Tetrahedron* **1999**, 14069.
- ⁶⁷ F. Becke, F. W. Heinemann, D. Steinborn, *Organometallics* **1997**, *16*, 2736.
- ⁶⁸ W.-Y. Chen, C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2313.
- ⁶⁹ E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265.
- ⁷⁰ J. R. Werner, D. F. Gaines, H. A. Harris, *Organometallics* **1988**, *7*, 2422.
- ⁷¹ B. Goldfuss, P. v. Ragué Schleyer, S. Handschuh, F. Hampel, W. Bauer, *Organometallics* **1997**, *16*, 5999.
- ⁷² R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 59.
- ⁷³ R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224.
- ⁷⁴ I. Hargittai, M. Hargittai (Eds.), A. Domenicano, *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction (Part B)*, VCH Publishers, Inc., **1988**, S. 282 ff.
- ⁷⁵ E. Irvani, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2509.
- ⁷⁶ T. Suzuki, A. Morikawa, K. Kashiwabara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2539.
- ⁷⁷ K. L. Lundberg, R. J. Rowatt, N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1336.
- ⁷⁸ W. E. Truce, G. H. Birum, E. T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3594.
- ⁷⁹ R. E. Goldsberry, D. E. Lewis, K. Cohn, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 491.
- ⁸⁰ M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.
- ⁸¹ H. H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1518.
- ⁸² H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 47.
- ⁸³ H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 65.
- ⁸⁴ S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen (Band 3)*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1992**.
- ⁸⁵ R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 808.
- ⁸⁶ X. Tian, M. Woski, C. Lustig, T. Pape, R. Fröhlich, D. Le Van, K. Bergander, N. W. Mittel, *Organometallics* **2005**, *24*, 82.
- ⁸⁷ J. A. Burns, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* **1995**, *14*, 1533.
- ⁸⁸ A. Almennigen, L. Fernholt, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 109.
- ⁸⁹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- ⁹⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe,

- P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2004**.
- ⁹¹ C. Lustig, Dissertation TU München, **2002**.
- ⁹² K. R. Leopold, M. Canagaratna, J. A. Phillips, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 57.
- ⁹³ Z. Cerny, J. Macháček, J. Fusek, O. Kriz, B. Cásensky, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 25.
- ⁹⁴ a) J. W. Akitt, N. N. Greenwood, A. Storr, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4410; b) R. Colton, D. Dakternieks, J. Hauenstein *Austr. J. Chem.* **1981**, *34*, 949; c) B. R. McGarvey, M. J. Taylor, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2010; d) V. P. Tarasov, S. I. Bakum, V. I. Privalov, Y. A. Buslaev, *Koord. Khim.* **1981**, *7*, 674; e) A. Fratiello, R. E. Lee, R. E. Schuster, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 82; f) S. F. Lincoln, A. C. Sandercock, D. R. Stranks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 669; g) J. D. Glickson, T. P. Pitner, J. Webb, R. A. Gams, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1679.
- ⁹⁵ M. Nussbaumer, R. Boese, *Correlation, Transformation, and Interactions in Organic Crystal Chemistry*, IUCr Crystallographic Symposia 7, D. W. Jones, A. Katrusiak (Eds.), Oxford University Press, **1994**, 20.
- ⁹⁶ M. Woski, Dissertation **2006**, WWU Münster.
- ⁹⁷ N. B. da Costa Jr., A. J. A. Aquino, M. N. Ramos, C. Castiglioni, G. Zerbi, *J. Mol. Struct. Theochem* **1994**, *305*, 19.
- ⁹⁸ J. Emsley, *The Elements*, 2nd Ed., Clarendon Press Oxford, **1991**.
- ⁹⁹ E. R. Lippincott, P. Mercier, M. C. Tobin, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 939.
- ¹⁰⁰ R. J. H. Clark, A. G. Davies, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 1828.
- ¹⁰¹ H. H. Karsch, A. Appelt, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1399.
- ¹⁰² H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1664.
- ¹⁰³ N. W. Mitzel, C. Lustig, M. Woski, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 363.
- ¹⁰⁴ SHELXTL-PC 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. **1990**.
- ¹⁰⁵ SHELXTL 5.01, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. Madison, WI **1995**.
- ¹⁰⁶ a) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939; b) M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *104*, 2797; c) K.D. Dobbs, W.J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 359.
- ¹⁰⁷ a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; b) J-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016; c) L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
- ¹⁰⁸ G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart **1978**.
- ¹⁰⁹ H. Lehmkuhl, O. Olbrysch, H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 708.
- ¹¹⁰ M. Woski, Staatsarbeit, TU München **2001**.
- ¹¹¹ H.-U. Schwering, E. Jungk, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C4.
- ¹¹² J. Kouvetakis, A. Haaland, D. J. Shorokhov, H. V. Volden, G. V. Girichev, V. I. Solokov, P. Matsunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6738.
- ¹¹³ H. Niebergall, B. Langenfeld, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 64.
- ¹¹⁴ G. W. Parshall, W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *Org. Synth. Coll.* **1973**, *V*, 102.
- ¹¹⁵ D. F. Gaines, J. Borlin, E. P. Fody, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 203.
- ¹¹⁶ R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2809.
- ¹¹⁷ D. M. Giolando, K. Kirschbaum, *Synthesis* **1992**, 451.
- ¹¹⁸ M. Dötze, G. Klar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1993**, *84*, 95.
- ¹¹⁹ K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1852.