

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Meßmethoden

Die Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken in ausgeheizten, im Hochvakuum abgekühlten Glasgeräten unter trockener Stickstoff-Atmosphäre oder in der Inertgasumgebung einer Trockenbox durchgeführt.

Lösungsmittel wurden in der Regel über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, vor dem Gebrauch von Kalium abdestilliert und im Vakuum entgast (Dichlormethan, Acetonitril von P₄O₁₀).

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden von Calciumdihydrid bzw. Natriumhydrid abdestilliert und unter Stickstoff-Atmosphäre in der Trockenbox gelagert. Ansonsten wurde nach gängigen Labormethoden getrocknet (z.B. Triethylamin).^[32]

NMR-Spektren wurden auf den Geräten Bruker AM 200, AM 250, AS 400 oder MSL 400 bestimmt. Als externe Standards dienten TMS (¹H, ¹³C NMR) sowie 85 %ige H₃PO₄ (³¹P NMR). Heterokern-NMR-Spektren wurden ¹H-breitband-entkoppelt. Die Messungen erfolgten bei RT. Lösungsmittel und Betriebsfrequenzen sind bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen angeführt. Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, bs = breites Signal, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, (kl. = schwaches Signal).

Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm angegeben; positive Vorzeichen bedeuten Tieffeldverschiebung, negative Vorzeichen Hochfeldverschiebung bezogen auf TMS als Standard (^{31}P -NMR-Spektren: H_3PO_4).

Infrarotspektren wurden mit dem Spektrometer BIO-RAD Digilab FTS-7 aufgenommen.

Alle Feststoffe wurden in getrocknetem Nujol verrieben und zwischen Kaliumbromid oder Natriumchloridplatten vermessen. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ sind in cm^{-1} angegeben. Es werden ggf. nur starke und charakteristische Banden oberhalb von $\tilde{\nu}_{\text{max}} 1500 \text{ cm}^{-1}$ aufgeführt. Die Intensitäten werden dabei wie folgt abgekürzt: sst = sehr stark, st = stark, s = schwach, b = breit.

Massenspektren wurden auf den Geräten Finnigan MAT System 8230, Varian MAT CH 5 sowie Finnigan MAT 95 aufgenommen. Als Ionisierungsmethoden dienten sowohl Elektronenstoßionisation (EI) als auch Fast-Atom-Bombardement (FAB). Bei einer Isotopen-Signalverteilung wird nur der stärkste zugehörige Peak mit seiner relativen prozentualen Intensität angegeben.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in verschlossenen Glaskapillaren mit den Geräten Bühler SPA-1 oder HWS-SG 3000 bestimmt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen wurden im Hause vom analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen wurden auf Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometern bei den jeweils angegebenen Temperaturen an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung (Wellenlänge 71.073 pm) angefertigt. Die Lösung und die Verfeinerung der Datensätze erfolgten mit Hilfe der Programme der SHELX-Gruppe in den entsprechenden Arbeitsgruppen im Haus.^[33]

Alle Nicht-Wasserstoffatom-Lagen wurden (sofern sie nicht direkt in der Strukturlösung lokalisierbar waren) Differenzelektronendichtekarten im Laufe der Strukturermittlung entnommen und mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Verfeinerung erfolgte nach dem „Vollmatrix Least-Squares Verfahren an F²“. Wasserstoffatom-Lagen wurden geometrisch idealisiert, positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Gaschromatographische Untersuchungen wurden auf zwei verschiedenen Geräten durchgeführt. Im ersten Teil der Untersuchungen verwendete man einen Gaschromatographen Varian 3700 GC mit einer 30 Meter langen Kapillarsäule J&W Scientific DB5. Der Säulendurchmesser betrug 0.25 mm und ist für Drücke bis 1.38 bar und Temperaturen im Bereich von -60 °C bis +325 °C ausgelegt. Die Beschichtung hatte eine Dicke von 1 Micron. Die Anfangs-temperatur wurde auf 60 °C festgelegt und mit 10 °C pro Minute auf 260 °C erhöht. Die Injektortemperatur betrug 250 °C, die des FID-Detektors 300 °C.

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms „Varian STAR 4.01, 1995, Chromatography Software“.

Im zweiten Teil der Untersuchungen verwendete man einen Gaschromatographen Hewlett Packard HP 6890 mit einer 30 Meter langen Kapillarsäule HP-5. Der Säuleninnendurchmesser betrug 0.32 mm. Die Beschichtung hatte eine Dicke von 0.25 μm . Die Aufheizkurve wurde empirisch für die beste Trennwirkung optimiert. Man verwendete Helium als Trägergas und Wasserstoff als Brenngas. Die Injektortemperatur betrug 250 °C, die des FID-Detektors 300 °C. Die Integration und Auswertung erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographen Software „HP ChemStations A.04.02, 1996“.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Cp^*TiCl_3 und Cp^*TiMe_3 wurden nach Literaturmethoden dargestellt.^[34] Die *tert*-Butylphosphonsäure (Aldrich) wurde vor der Verwendung 24 Stunden lang im Vakuum getrocknet. Methylimidazol, Chlorameisensäureester und Quecksilberacetat wurden ohne weitere Bearbeitung eingesetzt.

7.2 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Ti})_3(\text{t-BuPO}_3)_2\{\text{t-BuPO}_2(\text{OH})\}(\mu\text{-O})_2]$ (1**).**

Zu einer Lösung von Cp^*TiMe_3 (1 mmol, 228 mg) in THF (25 ml) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise eine Lösung von *tert*-Butylphosphonsäure (1 mmol, 138 mg) in THF (10 ml) zugegeben. Man rührte 12 Stunden lang und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der zurückgebliebene orange Feststoff wurde aus einem CH_2Cl_2 / *n*-Hexan (1:1) Gemisch bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 Tage rekristallisiert. Man erhielt Verbindung **1** als analytisch saubere Einkristalle. (Die NMR spektroskopische Untersuchung der Mutterlauge zeigte eine große Anzahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte.)

Ausbeute: 65 mg (20 %, 0.06 mmol).

Schmelzpunkt $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{73}\text{O}_{11}\text{P}_3\text{Ti}_3$ (990.6):

	C	H
Ber. (%):	50.9	7.4
Gef. (%):	50.3	7.7

Massenspektrum (EI, 70 eV): m/z 990 (2 %, M^+), 135 (100 %, Cp^*).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 3420, 1261, 1153, 1079, 1056, 1021, 973, 946, 800, 723, 622.

^1H NMR Spektrum (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 1.15-1.25 (m, 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.99, 2.10 (2:1, s, 45H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

^{31}P NMR Spektrum (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 31.9 (P_2), 35.6 und 35.9 (P_1), (s, 1:1:1).

7.3 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{TiCl})_2(\textit{t}\text{-BuPOH})\{\textit{t}\text{-BuPO}_2\}(\mu\text{-O})_3]$ (**2**).

Zu einer Lösung von *tert*-Butylphosphonsäure (2.9 mmol, 396 mg) und Triethylamin (5.7 mmol, 0.8 ml) in THF (20 ml) tropfte man eine Lösung von Cp^*TiCl_3 (2.4 mmol, 687 mg, Überschuß) in THF (20 ml). Man rührte 12 Stunden lang und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der zurückgebliebene rotbraune, zähe Rückstand wurde in CDCl_3 NMR spektroskopisch untersucht und aus CHCl_3 bei RT rekristallisiert. Man erhielt Verbindung **2** als analytisch saubere Einkristalle. Die erneute NMR spektroskopische Untersuchung der im Vakuum getrockneten Kristalle in deuteriertem Trichlormethan führte zu keinem verwertbaren Ergebnis, da sich **2** nicht mehr vollständig auflöste. Auch in deuteriertem Benzol erhielt man nur eine dunkelorange Lösung mit gelben und leuchtend roten ungelösten Anteilen. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt, da nicht auszuschließen ist, daß nach der Rekristallisation ein Produktgemisch vorliegt, aus dem nur **2** kristallisiert ist.

Zersetzungsbereich > 130 °C. (Es kondensiert eine orange Flüssigkeit aus der Probe, ohne daß die Probe eine beobachtbare Volumenänderung erfährt. Die Probe färbt sich dabei langsam schwarz.)

Elementaranalyse für $C_{28}H_{51}Cl_2O_7P_2Ti_2$ (728.32):

(getrocknetes Reaktionsgemisch)

	C	H	Cl	P
Ber. (%):	46.1	7.1	9.7	8.5
Gef. (%):	45.9	6.9	9.7	8.6

Massenspektrum (EI, 70 eV): (getrocknetes Reaktionsgemisch)

m/z 855 (60 %, $M(1)^+$ - Cp*), 121 (100 %, Cp* - CH₂).

¹H NMR Spektrum (200 MHz, CDCl₃): (getrocknetes Reaktionsgemisch)

δ [ppm] 1.05-1.30 (m, 27H, C(CH₃)₃), 1.83 (m, THF), 2.04-2.18 (m, 30H, (C₅(CH₃)₅), 3.72 (m, THF).

³¹P NMR Spektrum (161.96 MHz, CDCl₃): (getrocknetes Reaktionsgemisch)

δ [ppm] 23.5 (kl.), 32.8 (kl.), 34.9 (kl.), 37.1, 37.3, 37.7 (kl.), 37.9, 39.6, 39.9 (kl.), 41.8 (kl.), 42.0, 42.4(kl.), 45.1 (kl.), 46.3(kl.).

IR-Spektrum (NaCl): (getrocknete Kristalle)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3162, 3138, 1261, 1106, 1089, 1060, 1036, 1016, 987, 973, 924, 803, 751, 735, 659, 644, 600.

¹H NMR Spektrum (200 MHz, CDCl₃): (getrocknete Kristalle)

δ [ppm] 1.05-1.30 (m, 27H, C(CH₃)₃), 2.04-2.18 (m, 30H, (C₅(CH₃)₅).

^{31}P NMR Spektrum (161.96 MHz, CDCl_3): (getrocknete Kristalle)

δ [ppm] 37.1, 37.3, 37.9, 39.6, 42.0 (und zahlreiche kleinere Signale).

^{13}C NMR Spektrum (100 MHz, C_6D_6): (getrocknete Kristalle)

δ [ppm] 1.3, 11.5 - 13.1, 25.5-26.4, 29.3 - 32.3, 77.6, 123.1, 126.1 - 128.9.

7.4 Darstellung von $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Hg}_1\text{N}_4)_2$ (**3**)

Zu einer Lösung von N-Methylimidazol (32.35 mmol, 2.66 g, 2.58 ml) in Dichlormethan (10 ml) tropfte man bei RT eine Lösung von Ameisensäuremethylester (32.35 mmol, 3.06 g, 2.50 ml) in Dichlormethan (10 ml). Man rührte eine weitere Stunde, filtrierte den gebildeten Feststoff (Hydrochlorid) ab und trocknete den Feststoff im Vakuum. Dem gelben Feststoff wurde eine Probe zur Analyse entnommen.

Man löste 1.77 g des Feststoffes in DMSO (6 ml) und tropfte bei RT eine Lösung von Quecksilberacetat (5 mmol, 1.59 g) in DMSO (5 ml) zu. Das Reaktionsgemisch wurde zur Vervollständigung der Reaktion unter Rühren für 10 Min. auf 80 °C erhitzt. Es fiel ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Pentan (10 ml) und anschließend zweimal mit ungetrocknetem Diethylether (10 ml) gewaschen wurde. Die Rekristallisation aus Methanol ergab farblose Einkristalle von **3**.

Zwischenprodukt: (gelber Feststoff)

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z 82 (100 %, Methylimidazol).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3383 b, 3141 st, 1799 s, 1730 s, 1696 s, 1669 s, 1575 st, 1340 s, 1175 st, 1125 s, 1029 st, 866 st, 803 st, 626 sst.

¹H NMR Spektrum (200 MHz, D₂O): δ [ppm] 3.31-3.32 (d, 6 H, N-CH₃), 4.26 (s, H₂O), 6.84-6.85 (d, 2 H, C₂H₂), 7.92 und 8.08 (s, 1 H, C⁺-H).

¹³C NMR Spektrum (100 MHz, D₂O): δ [ppm] 36.42 und 36.45(CH₃), 124.21 & 124.25 (C=C), 137.39 (C⁺).

Quecksilberacetat (zum Vergleich):

¹H NMR Spektrum(200 MHz, D₂O): δ [ppm] 1.53(CH₃).

¹³C NMR Spektrum(100 MHz, D₂O): δ [ppm] 20.9(C=O), 178.9 (CH₃).

Verbindung C₂₀H₃₂Cl₄Hg₂N₈ (3) (927.52):Elementaranalyse für „C₁₂H₁₆Cl₂HgN₄O₄ · 2 H₂O (587.78)“:

	C	H	Cl	N	Hg
Ber. (%):	24.5	3.4	12.1	9.5	34.1
Gef. (%):	23.8	4.0	12.8	9.9	36.7

Massenspektrum (EI, 70 eV): 97.1 (100 %, ?), 333.1 (20 %, C₅H₈Cl₁N₂Hg₁), 429.3 (20 %, ½ M⁺ - Cl), 797.5 (3 %, C₁₅H₂₄Cl₃N₆Hg₂).

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3383 b, 3146 s, 3093 s, 1733 s, 1632 st, 1619 st, 1570 st, 1345 s, 1235 st, 1095 s, 1019 st, 953 s, 775 st, 742 st, 722 st, 663 s.

¹H NMR Spektrum (200 MHz, D₂O): δ [ppm] 3.46 (s, 12H, CH₃), 4.27 (H₂O), 6.91 (s, 4 H, C₂H₂).

¹³C NMR Spektrum (100 MHz, D₂O): δ [ppm] 38.5 (CH₃), 125.8 (C=C), 176.1 (C-Hg).