

**Untersuchungen zur Darstellung von
Hauptgruppenelementtetrazolverbindungen
zur Übertragung auf d-Elemente**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Patrick Eulgem
aus Mayen

Köln 2006

Berichtersteller:

Prof. Dr. D. Naumann

PD Dr. B. Hoge

Tag der mündlichen Prüfung:

13.Juni 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2002 bis März 2006 am Lehrstuhl II des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Naumann danke ich vielmals für die interessante Themenstellung, seine großzügige Unterstützung und die große Freiheit bei der Ausfertigung dieser Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich Herrn PD Dr. B. Hoge danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. N. Maggiorosa für seine hervorragende Betreuung, die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren am Avance400 sowie die stete Diskussionsbereitschaft über die Chemie und „Gott und die Welt“.

Herrn Prof. Dr. J. Hahn danke ich für die Möglichkeit NMR-Spektren selbst zu messen.

Für die Durchsicht dieser Arbeit gilt mein Dank Herrn Dr. K. Glinka.

Für die Aufnahmen weiterer NMR-Spektren am Avance400 danke ich Frau D. Naumann, für die Aufnahme der Massenspektren und Raman-Spektren danke ich Frau A. Baum. Für die Durchführung der Elementaranalysen gilt mein Dank Frau N. Tosun, Frau I. Fayerman und Frau S. Kremer, der ich auch für die Durchführung der nasschemischen Analysen danke. Für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen danke ich Frau I. Müller und Dr. I. Pantenburg, dem ich zusammen mit Herrn Dipl. Chem. H. Fischer und Herrn Prof. Dr. M. Wickleder für die Lösung der Kristallstrukturen danke.

Für das stets gute Klima danke ich meinen Laborkollegen Herrn F. Röttgen und Herrn R. Pohl sowie allen Mitarbeitern des Institutes der Anorganischen Chemie der Universität zu Köln die auf die eine oder andere Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie

Verzeichnis der Abkürzungen

LM		Lösungsmittel
thf	C_4H_8O	Tetrahydrofuran-Ligand
DME	$C_4H_{10}O_2$	1,2-Dimethoxyethan
THF	C_4H_8O	Tetrahydrofuran
DMF	C_3H_7NO	N,N-Dimethylformamid
DMSO	C_2H_6OS	Dimethylsulfoxid
R		Alkylgruppe
Me	CH_3	Methyl
Bu	C_4H_9	Butyl
BTB	$(C_8H_4N_8)$	Bis(tetrazol-5-yl)benzol
Cp	C_5H_5	Cyclopentadienyl
Cp*	$C_5(CH_3)_5$	Pentamethylcyclopentadienyl
COD	$c-C_8H_{14}$	1,5-Cyclooctadien
OAc	CH_3CO_2	Acetat
tz	$C_8H_{14}N_3$	3,5-Diisopropyl-1,2,4-triazolat
Tet		Tetrazolyl
T		Tetrazol
tpy	$C_{18}H_{14}$	2,2':6',2''-Terpyridin
DHTB	$C_{10}H_8N_8$	9,10-Dihydroditetrazolo[5,1-a:1',5'-e][2,5]benzodiazocin
MSNT	$C_{10}H_{15}N_5O_3Sn$	2-Trimethylstannyl-5-(<i>p</i> -nitrophenyl)tetrazol-Monohydrat
TSTB	$C_{27}H_{48}N_{12}O_6Sn_3$	1,3,5-Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)benzol-Hexahydrat
aq.		aqueous
s		solid
xs		Überschuss

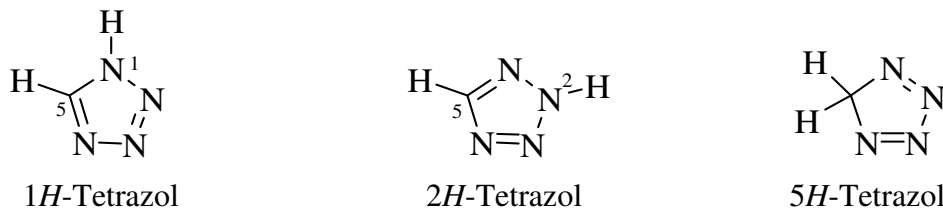
Verzeichnis der Abkürzungen.....	5
1.0.0.0 Einleitung und Problemstellung	10
2.0.0.0 Diskussion der Ergebnisse	22
2.1.0.0 Darstellung neuer N-silylierter Tetrazole.....	22
2.1.1.0 Darstellung von Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol-Derivaten 2	22
2.1.1.1 Vergleichende Übersicht über Bis(tetrazol-5-yl)benzol-Derivate	34
2.1.2.0 Darstellung des N,N'-Silacyclophans 4 durch nucleophile Substitution am Dichlordimethylsilan mit Dikalium-1,2-bis(tetrazol-5-yl)benzoldianion 1a	38
2.1.3.0 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzol 3a und Triethylamin	48
2.1.4.0 Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktionen von Bis(tetrazol-5-yl)benzol- Derivaten mit Chlorsilanen	51
2.2.0.0 Synthesewege zur Darstellung neuartiger bifunktionaler 5-substituierter N-Trialkylelementtetrazole	54
2.2.1.0 Versuche zur Darstellung des N-Trimethylsilyl-5-pentafluorphenyltetrazols durch Cycloaddition des Pentafluorbenzonnitrils 8 mit Azidotrimethylsilan 6	55
2.2.2.0 Darstellung des 2-Trimethylstannyl-5-pentafluorphenyltetrazols 11 durch Cyclo- addition des Pentafluorbenzonnitrils 8 mit Azidotrimethylstannan 10	57
2.2.3.0 Darstellung des Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazin-DMF-Adduktes 13·DMF durch Cycloaddition des Tricyano-s-triazins 12 mit Azidotrimethyl- stannan 10	63
2.2.4.0 Zusammenfassung der Reaktionen von elektronenarmen Nitrilen mit Azidotri- methylstannan 10	69
2.3.0.0 Darstellung neuartiger Tetrazolatokomplexe der Übergangsmetalle	71
2.3.1.0 Darstellung der BTB-Komplexe des Silbers 15a und Quecksilbers 15b	73
2.3.2.0 Versuche zur Darstellung neuartiger Tetrazolatotitankomplexe durch Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)titan, des Bis(cyclopentadienyl)titandichlorids und des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorids	76
2.3.2.1 Reaktionen von Tetrakis(dimethylamino)titan mit 1 <i>H</i> -Tetrazol und 5-(<i>p</i> -Amino- phenyl)tetrazol in Toluol	77
2.3.2.2 Reaktionen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid mit Kaliumtet- razolat in Toluol und von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid mit 1a in DMF	80
2.3.3.0 Reaktionen von Titan(IV)fluoriden zur Darstellung neuartiger homoleptischer Tetrazolatotitankomplexe	82

2.3.3.1	Darstellung des Bis(tetramethylammonium)-hexakis(5-trifluormethyltetrazolato)titanats(IV) 16 durch Cycloaddition des Hexaazidotitanats(IV) mit Trifluoracetonitril.....	82
2.3.3.2	Darstellung des $[N(CH_3)_4]_2[Ti(BTB)_3]$ 17 durch nucleophile Substitution des Bis(tetramethylammonium)-hexafluorotitanats mit 1,2-Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol 2a in Acetonitril.....	85
2.3.4.0	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Darstellung neuartiger d-Element-Tetrazolatokomplexe	87
3.0.0.0	Ausgangsverbindungen	90
3.1.0.0	Darstellung der Dikaliumsalze der Bis(tetrazol-5-yl)benzole 1	91
3.2.0.0	Darstellung des Kaliumtetrazolats	92
3.3.0.0	Darstellung des 5-(4-Aminophenyl)tetrazols	92
3.4.0.0	Darstellung des Tetramethylammoniumazids.....	92
3.5.0.0	Darstellung des Bis(tetramethylammonium)hexafluorotitanats.....	93
4.0.0.0	Analyse- und Messmethoden	94
4.1.0.0	Kernresonanzspektren	94
4.2.0.0	Massenspektren	94
4.3.0.0	Elementaranalyse	95
4.4.0.0	Röntgenstrukturanalyse.....	95
5.0.0.0	Experimenteller Teil.....	96
5.1.0.0	Darstellung neuer N-silylierter Tetrazole.....	96
5.1.1.0	Darstellung von Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol-Derivaten 2	96
5.1.2.0	Darstellung des N,N'-Silacyclophans 4 durch nucleophile Substitution am Dichlordimethylsilan mit Dikalium-1,2-(bistetrazol-5-yl)benzoldianion 1a	101
5.1.3.0	Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzol 3a und Triethylamin	104
5.2.0.0	Synthesewege zur Darstellung neuartiger bifunktionaler 5-substituierter N-Trialkylelementtetrazole	106
5.2.1.0	Versuche zur Darstellung des N-Trimethylsilyl-5-pentafluorphenyltetrazols durch Cycloaddition des Pentafluorbenzonnitrils 8 mit Azidotrimethylsilan 6	106
5.2.2.0	Darstellung des 2-Trimethylstannyl-5-pentafluorphenyltetrazols 11 durch Cycloaddition des Pentafluorbenzonnitrils 8 mit Azidotrimethylstannan 10	109

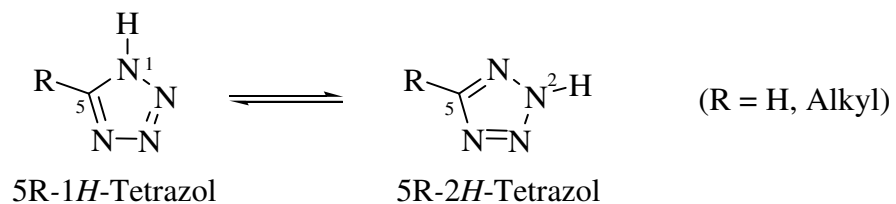
5.2.3.0	Darstellung des Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazin-DMF-Adduktes 13·DMF durch Cycloaddition des Tricyano-s-triazins 12 mit Azidotrimethylstannan 10	111
5.3.0.0	Darstellung neuartiger Tetrazolatokomplexe der Übergangsmetalle.....	115
5.3.1.0	Darstellung der BTB-Komplexe des Silbers 15a und Quecksilbers 15b	115
5.3.2.0	Versuche zur Darstellung neuartiger Tetrazolatotitankomplexe durch Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)titan, des Bis(cyclopentadienyl)titandichlorids und des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorids	118
5.3.2.1	Reaktionen von Tetrakis(dimethylamino)titan mit 1 <i>H</i> -Tetrazol und 5-(<i>p</i> -Aminophenyl)tetrazol in Toluol.....	118
5.3.2.2	Reaktionen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid mit Kaliumtetrazolat in Toluol und von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid mit 1a in DMF	123
5.3.3.0	Reaktionen von Titan(IV)fluoriden zur Darstellung neuartiger homoleptischer Tetrazolatotitankomplexe.....	127
5.3.3.1	Darstellung des Bis(tetramethylammonium)-hexakis(5-trifluormethyltetrazolato)titanats(IV) 16 durch Cycloaddition des Hexaazidotitanats(IV) mit Trifluoracetonitril.....	127
5.3.3.2	Darstellung des [N(CH ₃) ₄] ₂ [Ti(BTB) ₃] 17 durch nucleophile Substitution des Bis(tetramethylammonium)-hexafluorotitanats mit 1,2-Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol 2a in Acetonitril.....	130
6.0.0.0	Zusammenfassung und Ausblick	133
7.0.0.0	Literaturverzeichnis.....	138
Anhang:	Nummerierungsschema der diskutierten Verbindungen	148

1.0.0.0 Einleitung und Problemstellung

Tetrazole gehören zur Gruppe der heterozyklischen Fünfring-Verbindungen und bestehen aus einem Kohlenstoff- und vier Stickstoffatomen und können in verschiedenen tautomeren Strukturen vorliegen. Dabei kommt die nichtaromatische 5*H*-Tetrazolstruktur seltener vor.

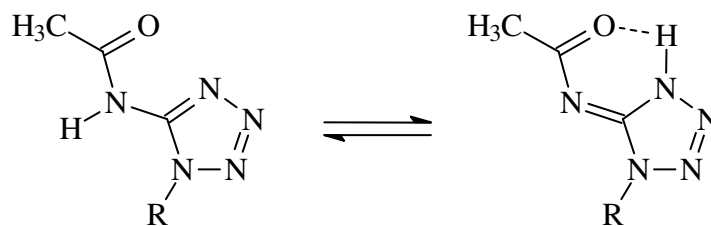


An dem unsubstituierten und den 5-alkylsubstituierten Tetrazolen wird die typische annulare Tautomerie deutlich, bei der die Protonierung des N1-Atoms bevorzugt wird (Schema 1-1)^[1].



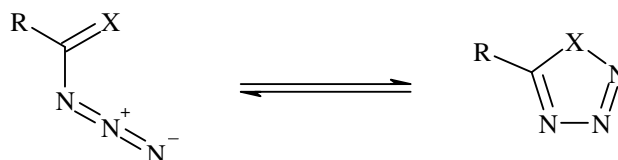
Schema 1-1: Annulare Tautomerie der Tetrazole

Die Amino-Imino-Tautomerie ist ebenfalls von Bedeutung, da 5-Hydroxy- und 5-Thioltetrazole in der Imino-Form vorliegen^[2,3,4]. Allgemein gilt, dass die Imino-Form bevorzugt ist, wenn sie durch intramolekulare Wechselwirkungen stabilisiert werden kann^[5,6], wie im Falle der 5-N-Acylaminotetrazole durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton an N1 und dem Acylsauerstoff (Schema 1-2).



Schema 1-2: Amino-Imino-Tautomerie der Tetrazole

Eine dritte auftretende Tautomerie ist die Ring-Ketten- oder α -Azido-Imin-Tautomerie. Diese Tautomerie kann bei allen Heteroaromaten auftreten, bei denen eine Azidofunktion an einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff gebunden ist (Schema 1-3).



Schema 1-3: α -Azido-Imin-Tautomerie

Die Gleichgewichtslage hängt dabei von X, der Art des Substituenten R und für den Fall, dass $X = NR'$ ist, auch von R' ab. Von besonderer Bedeutung ist die Abhängigkeit von X. So liegt das Gleichgewicht bevorzugt auf der offenkettigen Seite, wenn X ein Sauerstoffatom ist, auf der zyklischen Seite hingegen für die Schwefelderivate. Im Falle der Tetrazole, $X = NR'$, ist beides möglich. Einen umfassenden Überblick liefert R. N. Butler^[40].

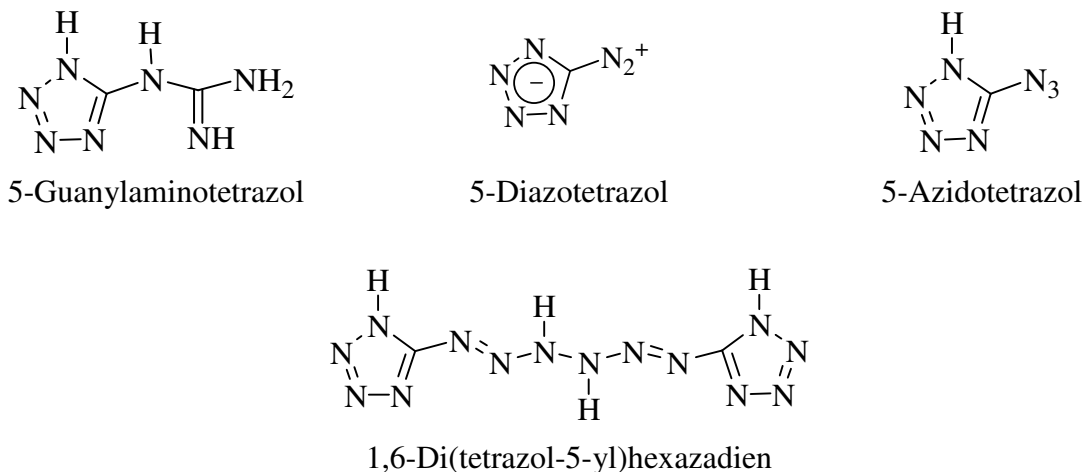
Die Stammverbindung dieser Stoffklasse, das 1*H*-Tetrazol, ist ein weißer Feststoff und schmilzt bei 155-156 °C. Die physikalischen Eigenschaften der substituierten Tetrazole unterscheiden sich stark in Abhängigkeit von der Art des Substituenten, dem Ort der Substitution und der Zahl der Substituenten. So nehmen die Schmelzpunkte der monosubstituierten Tetrazole in der Reihenfolge 5*R*- >> 1*R*- > 2*R*-Tetrazol ab. 5*R*-substituierte Tetrazole sind bis auf das 5-Trifluormethyltetrazol bei 25 °C Feststoffe. Das 5-Trifluormethyltetrazol ist hingegen eine farblose Flüssigkeit. Im Gegensatz dazu sind viele 2*R*-Tetrazole flüssig. Dieser Trend beruht auf dem Verlust der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und kann teilweise durch NH- und OH-Substituenten in Position 1 und 2 kompensiert werden^[41].

Tabelle 1-1: Festpunkte monosubstituierter Tetrazole

Substituent	Fp. [°C]		
	1 <i>R</i> -	2 <i>R</i> -	5 <i>R</i> -
CH ₃	38-39 ^[7]	13 ^[7]	144 ^[19]
C ₆ H ₅	65-66 ^[8,9]	15-16 ^[9]	215 (Zers.) ^[85]
NH ₂	8-10 ^[10]	*1	203 (Zers.) ^[11]
OH	151-153 ^[12]	143-146 ^[12]	254 (Zers.) ^{[31]*2}

*1 2-Aminotetrazol ist eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 89 - 91 °C bei 0,4 mbar^[10]. *2 5-Hydroxytetrazol liegt im Festkörper in der Imino-Form vor.

Ebenso stark variiert die thermische Stabilität der Tetrazole. Während 5-Guanylaminotetrazol auf über 300 °C erhitzt werden kann^[13], zerfallen die meisten Tetrazole ab ca. 155 °C unter N₂-Abspaltung bzw. Umlagerungsreaktionen. Noch sensibler reagieren z. B. 5-Diazotetrazol^[14], 5-Azidotetrazol^[14], 1,6-Di(tetrazol-5-yl)hexazadien^[14] und einige Schwermetallsalze 5-monosubstituierter Tetrazole^[22,23,25,], die äußerst schock- bzw. hitzeempfindlich sind. So zersetzt sich bereits eine 0 °C kalte Lösung des 5-Diazotetrazols explosionsartig, wenn die Konzentration 2% übersteigt.



Das Substitutionsmuster der Tetrazole ist ebenfalls ausschlaggebend für ihre Acidität. 5-Monosubstituierte Tetrazole besitzen ein acides Proton und sind N-Analoga der Carbonsäuren. Zusätzlich weisen 5-monosubstituierte Tetrazole und ihre Anionen vergleichbare pK_S-Werte zu den analogen Carbonsäuren und Carboxylaten auf^[15]. Auf Grund ihrer ähnlichen physikalischen und vergleichbaren pharmakologischen Eigenschaften werden sie als Bioisostere der Carbonsäuren und Carboxylate bezeichnet^[42]. Dabei ist die Isosterie im eigentlichen Sinne kein notwendiges Kriterium der Bioisosterie mehr. Entscheidend ist hingegen eine nahezu gleiche Molekülgeometrie mit annähernd gleicher Elektronenverteilung bei ähnlichen physikalischen Eigenschaften^[16].



Abbildung 1-1: 5-Substituierte Tetrazole und Tetrazolate als Bioisostere der Carbonsäuren und Carboxylate

So sind die Säurekonstanten der Carbonsäuren und der analogen Tetrazole sehr ähnlich, die Schmelzpunkte der Tetrazole liegen jedoch meist deutlich über denen der entsprechenden Carbonsäuren (Tabelle 1-2).

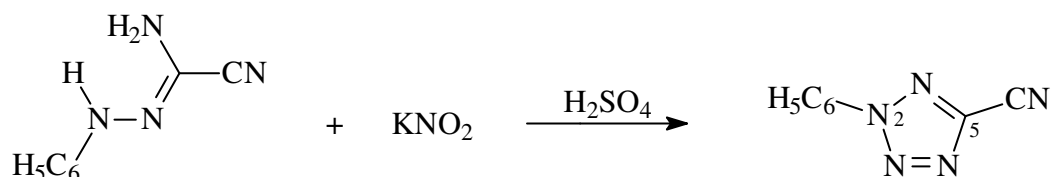
Tabelle 1-2: pK_s -Werte und Schmelzpunkte von 5-monosubstituierten Tetrazolen und Carbonsäuren

Substituent R =	pK_s		Fp. [°C]	
	-CN ₄ H ^[17]	-COOH ^[18]	-CN ₄ H	-COOH ^[18]
CH ₃	5,56	4,74	144 ^[19]	17
H	4,90	3,76	155-156 ^[22]	8
Br	2,13	-	156 ^[13]	-
I	2,86	-	192 ^[13]	-
CF ₃	1,14	0,25	*1	-15
NO ₂	-0,82	-	101 ^[17]	-
C ₆ H ₅	4,40	4,19	217-218 ^[15]	122
CN ₄ H	1,41, 4,25	*2	255 ^[13]	*2

*1 5-Trifluormethyltetrazol ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 81-82 °C bei 7,7 mbar^[19]. *2 Die freie Tetrazol-5-carbonsäure zerfällt augenblicklich in CO₂ und 1*H*-Tetrazol.

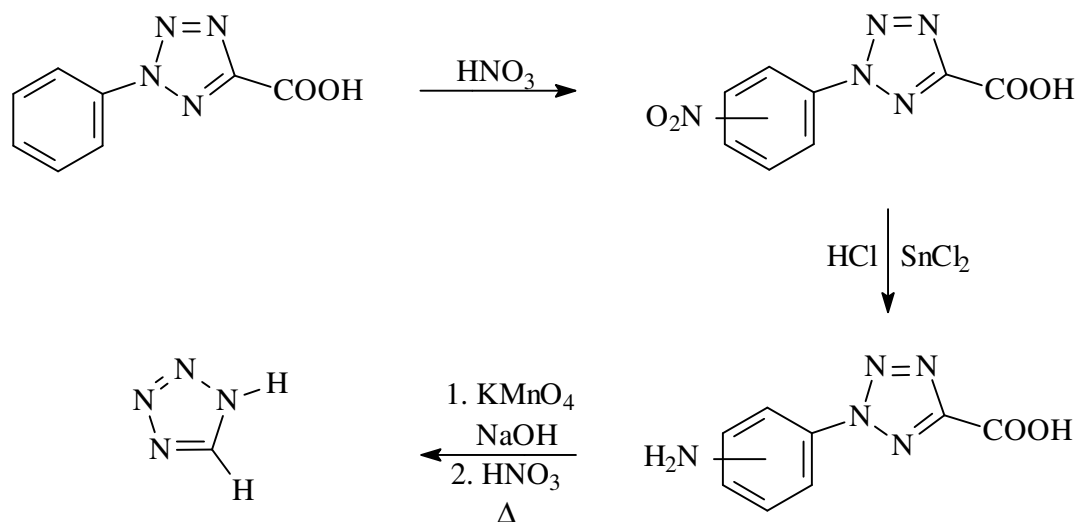
Auf Grund der Bioisosterie der 5-substituierten Tetrazolen zu den Carbonsäuren und dem hohen Stickstoffgehalt der Tetrazole im Allgemeinen ergaben sich im Laufe der Zeit zahlreiche Anwendungen, und die Stoffgruppe der Tetrazole wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts eingehend untersucht.

Bereits seit dem Ende des 19. Jahrhundert sind die ersten Tetrazole bekannt. 1885 erhielt J. A. Bladin bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dicyanphenylhydrazin eine Verbindung der Formel C₈H₅N₅, das 2-Phenyl-5-cyanotetrazol (Gl. 1-1)^[20]. Die Aufklärung der Struktur gelang erst sieben Jahre später O. Wiedmann^[21].



(Gl. 1-1)

Ebenfalls 7 Jahre später gelang J. A. Bladin auch die Synthese des einfachsten Vertreters dieser Stoffklasse, des 1*H*-Tetrazols. Die Synthese erfolgt über eine komplexe Reaktionsfolge (Gl. 1-2) analog zu dem bereits bekannten 1,3,5-Triazol^[22].

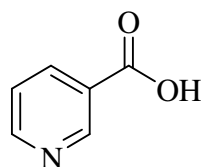


(Gl. 1-2)

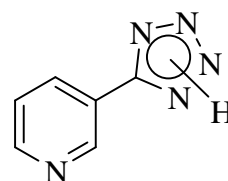
Diese Synthese veranschaulicht eindrucksvoll die Beständigkeit des Tetrazolrings selbst gegenüber starken Reduktions- und Oxidationsmitteln sowie gegenüber extremen Reaktionsbedingungen.

In den folgenden Jahren wurden zahlreiche grundlegende Untersuchungen über die Darstellung verschiedener Tetrazole, ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer Reaktivität durchgeführt. So wurde 5-Aminotetrazol, eine für zahlreiche Synthesen wichtige Ausgangsverbindung, von J. Thiele^[23] und Mitarbeitern^[24,25] synthetisiert. 5-Aryltetrazole haben A. Pinner^[26] und W. Lossen et al.^[27,28,29,30], Thio-Derivate des Tetrazols M. Freund und T. Paradies^[31] dargestellt und untersucht. E. Oliveri-Mandalà entwickelte zahlreiche neuartige Synthesen für Tetrazole und untersuchte als erster ihr Säure-Base-Verhalten^[32]. Von 1914 bis 1937 führte R. Stollé umfangreiche Untersuchungen an Tetrazolen durch^[33]. Dennoch gab es bis 1947 erst etwa 300 bekannte Tetrazole^[34]. Ihr Einsatzgebiet umfasste die Verwendung als Sprengstoffe und Treibmittel, als Farbstoff, in der Photographie, sowie ihre Nutzung in der Agrochemie und Pharmakologie^[35,36,37,38]. Einen umfassenden Überblick über die bis 1947 dargestellten Tetrazolderivate, ihre Eigenschaften und Anwendungen liefert der Übersichtsartikel von F. R. Benson^[34].

In den 60er Jahren erfuhr die Chemie der Tetrazole eine Renaissance, als auf Grund der Bioisosterie der 5-substituierten Tetrazole ihre Verwendung anstelle von Carboxylgruppen in der Biochemie und Pharmakologie entdeckt wurde^[39,40,41]. Im Vergleich zu den entsprechenden Carbonsäuren zeichnen sich 5-substituierte 1*H*-Tetrazole dabei besonders durch vergleichbare p*K*_S-Werte und ähnliche räumliche Ansprüche aus. Darüber hinaus führt ihre oftmals höhere Stabilität gegenüber Metabolisierung, zu einer länger anhaltenden Aktivität im Körper^[40,42,43], wie es sich im Falle der Nicotinsäure, Vitamin B3, und des entsprechenden Tetrazols zeigt.

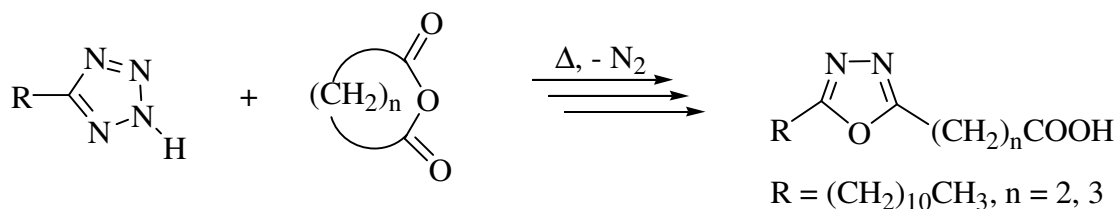


Pyrid-3-ylcarbonsäure (Nicotinsäure)



5-(Pyrid-3-yl)tetrazol

Des Weiteren sind Tetrazole in der Heterozyklen- und Naturstoffchemie als leicht zugängliche Vorstufe für weitere bedeutende Heterozyklen, wie zum Beispiel 1,3,4-Oxadiazole wichtig (Gl. 1-3)^[43].



(Gl. 1-3)

Ein weiteres, neueres Anwendungsgebiet für Tetrazolderivate findet sich in ihrer Verwendung als Ligand in der Übergangsmetallchemie. Obwohl sich über Jahre Cyclopentadien und Derivate als Liganden mit guten stabilisierenden Eigenschaften etabliert haben^[44,45,46], wird insbesondere seit Mitte der 90er Jahre verstärkt nach Alternativen gesucht. Die Forschung zielt dabei auf verbesserte Katalysatoren für die Olefinpolymerisation ab. Hierbei sollen diese Ligandensysteme ebenso wie die Cp-Liganden in der Lage sein, Metallkomplekationen als aktive Spezies in Polymerisationsreaktionen^[47] thermisch und thermodynamisch zu stabilisieren, gleichzeitig aber einen „einstellbaren“ sterischen Anspruch haben sowie eine variable Elektronendichte am Metallzentrum ermöglichen^[48]. Laut C. Yélamos sollten aus der

Gruppe der Azole abgeleitete Liganden, wie z. B. die Pyrazolate und ihre Derivate, Erfolg versprechende Systeme darstellen. Insbesondere auf Grund der Eigenschaften, dass

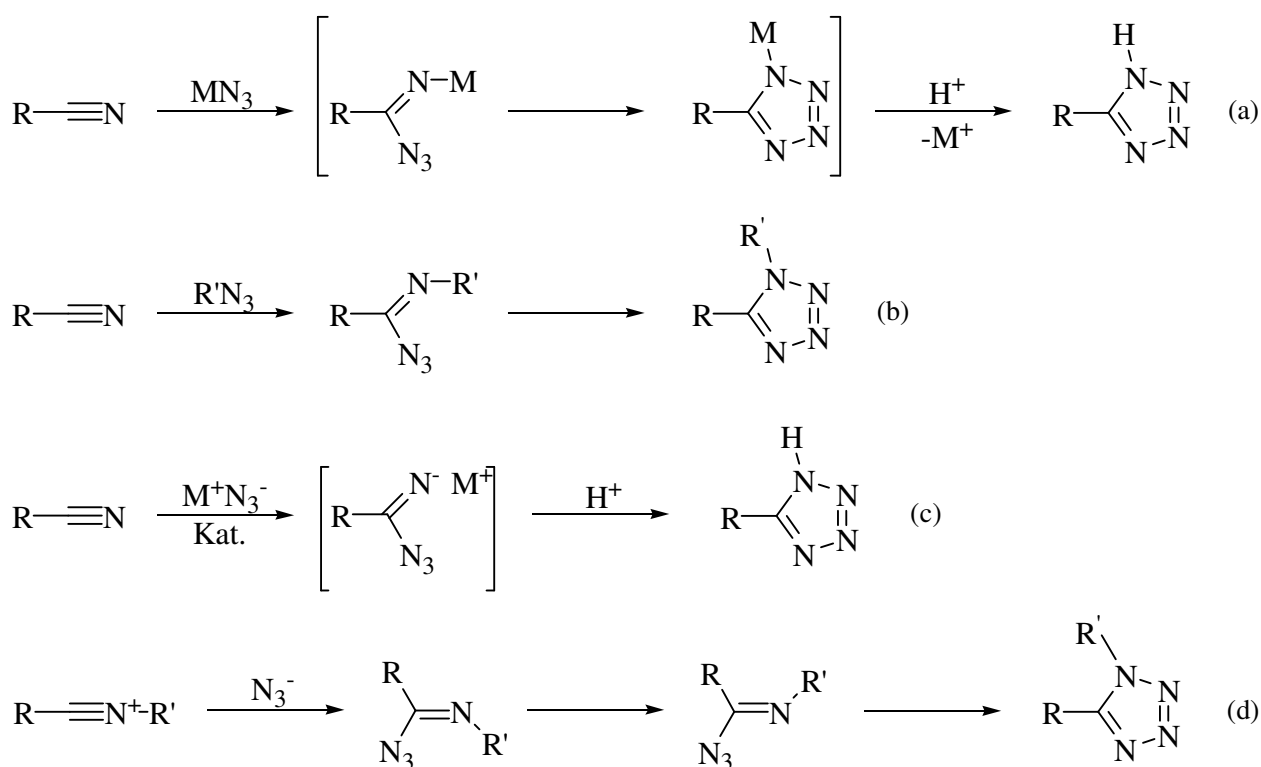
1. die Azole leicht herzustellen und zu deprotonieren sind, und die daraus resultierenden einfach negativ geladenen Anionen vielfältige Koordinationsmöglichkeiten besitzen,
2. durch starke Metall-Stickstoff-Bindungen thermodynamisch sehr stabile Komplexe, insbesondere mit den frühen Übergangsmetallen, gebildet werden sollten,
3. die sterische Abschirmung des Metallzentrums durch geeignete Substituenten am Liganden gut kontrollierbar sein sollte.

Aufbauend auf diesen Überlegungen wurden in den folgenden Jahren in einer Reihe von Arbeiten Darstellbarkeit, Struktur und die Eigenschaften von Pyrazolkomplexen^[48,49] und Triazolkomplexen^[50] des Titans untersucht. Auf Grund des zusätzlichen Imino-Stickstoffes im Ring sind Tetrazole elektronenarme Aromaten^[51,53], die als neutrale Liganden bislang nur Komplexe mit elektronenreichen, späten Übergangsmetallen bilden, da die Elektronendichte im Tetrazolring im Vergleich zu den Triazolen weiter erniedrigt ist. Als monoanionische Spezies reagieren Tetrazolate hingegen bereitwillig mit Elektrophilen. So entstehen z. B. bei der Reaktion von Alkyl- bzw. Acylhaliden mit Tetrazolaten Produktgemische aus N1- und N2-alkylierten bzw. -acylierten Tetrazolen, wobei das Verhältnis zwischen N1- und N2-substituierten Produkten stark von den elektronischen Eigenschaften der an C5-gebundenen Gruppe abhängt, bzw. von den sterische Eigenschaften beider Reaktanden^[52].

Obwohl eine Vielzahl von Synthesewegen zur Darstellung von Tetrazolen beschrieben wurde, beruhen die meisten Reaktionen auf der Addition einer Azidofunktion an einen Nitril-, Isonitril- oder Iminokohlenstoff und der anschließenden Zyklisierung zum Tetrazol. Formal entspricht dies einer 1,3-dipolaren Cycloaddition. In Schema 1-4 sind vier Varianten zur Darstellung 5-mono- und 1,5-disubstituierter Tetrazole dargestellt. Dabei kann unter (a) die Azidofunktion als Stickstoffwasserstoffsäure oder als Organoelementazid, wie z. B. Trimethylazidosilan oder Trimethylazidostannan, eingeführt werden. In Lösung ist durch intermolekulare Wanderung auch die Bildung der entsprechenden 2,5-disubstituierten Tetrazole möglich. Durch Hydrolyse entstehen so aus den 1(2),5-disubstituierten Tetrazolen die jeweiligen 5-monosubstituierten Tetrazole. Bei Variante (b) führt der Einsatz sowohl von organischen Nitrilen als auch von organischen Aziden direkt zu den 1,5- bzw. 2,5-disubstituierten Tetrazolen. Variante (c) und (a) unterscheiden sich dadurch, dass bei Variante (c) den

anorganischen Aziden, meist NaN_3 , keine Brönstedtsäure zur in situ Darstellung von HN_3 zugesetzt wird, sondern Ammoniumkationen oder Lewis-Säuren, die in katalytischen bis stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Diese bewirken einerseits eine stärkere Polarisierung des Nitrils, wodurch die Reaktivität gegenüber den Aziden gesteigert wird, und erhöhen andererseits zusätzlich die Löslichkeit des Salzes im gewählten Reaktionsmedium, die zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Dadurch konnte bei dieser Variante die Reaktionsführung vereinfacht, die Darstellung des brisanten HN_3 umgangen und die Ausbeute deutlich verbessert werden. Bei Variante (d) werden Imidoylkationen als Dienophil mit Aziden umgesetzt. In Abhängigkeit von den Resten R und R' (s. S. 7 f.) kann das entstehende α -Azidoimin zyclisieren.

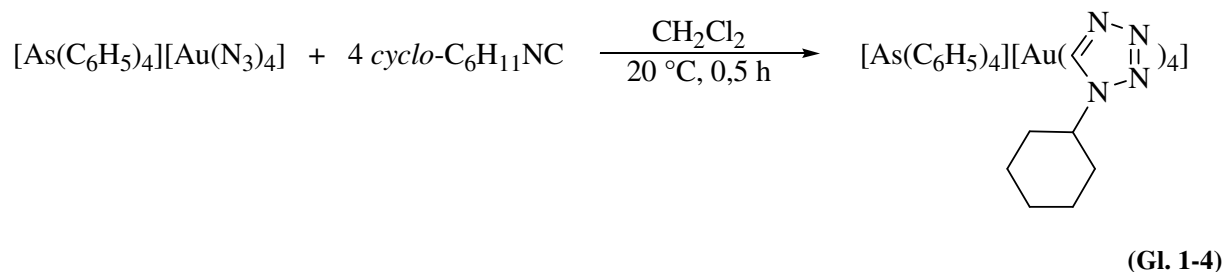
Eine Zusammenfassung über die Vielfalt an Synthesekonzepten geben H. R. Meyer und H. Heimgartner in ihrem Übersichtsartikel^[53].



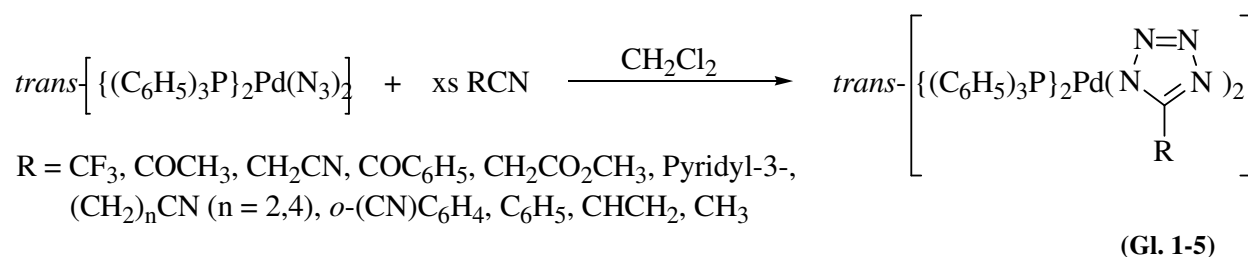
Schema 1-4: Darstellung 5-mono- und 1(2),5-disubstituierter Tetrazole

Ebenso zahlreich wie die Verfahren zur Darstellung der Tetrazole sind die zur Darstellung der Übergangsmetallkomplexe von Tetrazolderivaten, die schon fast so lange bekannt sind wie die Tetrazole selbst. So gelang 1892 wiederum J. A. Bladin die erste Synthese einer Tetrazolverbindung der späten Übergangsmetalle mit der Synthese des Silbertetrazolats

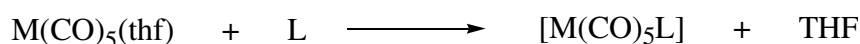
$\text{Ag}(\text{N}_4\text{CH})$ ^[22]. In den nächsten Jahren folgten weitere Tetrazolsalze des Silbers und Quecksilbers^[13,24]. Diese wurden aus wässrigen Lösungen hergestellt und erwiesen sich als z. T. äußerst stoß- und schlagempfindlich, wie das von J. Thiele und H. Ingle beschriebene Silbersalz des 5-Azidotetrazolats, das selbst in feuchter Form äußerst heftig explodiert. In den 60er Jahren wurden die ersten wasserfreien Komplexe hergestellt. G. J. Gilbert und C. H. Brubaker jr. Stellten die wasserfreien d-Element-Komplexe des 1-Methyl-, 1-Cyclohexyl und des 1-Phenyltetrazols durch Reaktionen der Dichloride des Nickels, Zinks und Platins dar^[54]. Dabei erhielten sie Komplexe des Typs $[\text{MT}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{thf}$, mit T = Tetrazol. 1965 gelang es W. Beck, K. Feldl und E. Schuierer, den ersten Übergangsmetalltetrazolkomplex mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung zu synthetisieren (Gl. 1-4)^[55].



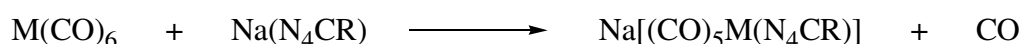
Durch eine intramolekulare Umlagerung entsteht bei dieser Reaktion nicht der erwartete N-gebundene Komplex sondern der C-gebundene Komplex. N-gebundene Tetrazolkomplexe sind durch Umsetzung von Metallaziden mit Nitrilen erhältlich wie die Arbeitsgruppe um W. Beck zeigen konnte (Gl. 1-5)^[56]. Des Weiteren lassen sich N-gebundene Übergangsmetalltetrazolatokomplexe auch aus Metallhalogeniden und Alkalimetallsalzen 5-substituierter Tetrazole darstellen^[57].



1972 gelang es W. Beck und J. C. Weis, die ersten Komplexe der Übergangsmetallcarbonyl(0) der Gruppe 6 mit Tetrazolen und Tetrazolaten als Liganden darzustellen. Dabei setzten sie einerseits in einer Ligandenaustauschreaktion $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ mit 5-Phenyltetrazol bzw. Natriumsalze 5-substituierter Tetrazole mit $\text{M}(\text{CO})_6$ um (Schema 1-5)^[58].



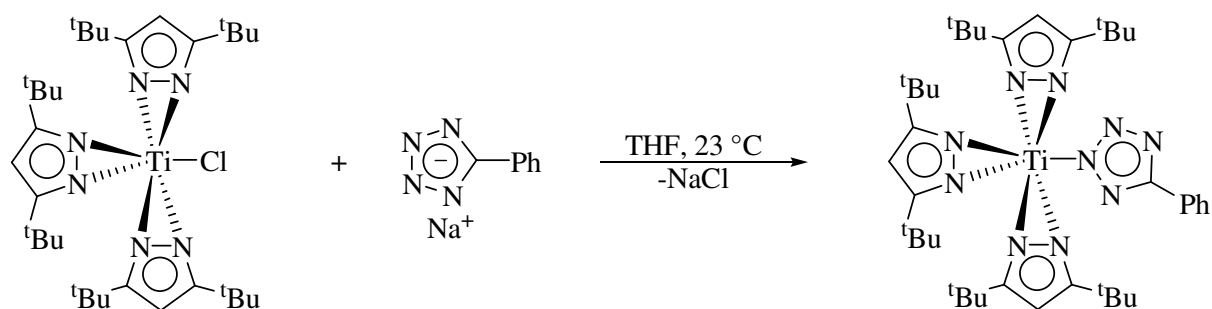
M = Cr, W; L = 5-Phenyltetrazol



M = Cr, Mo, W; R = CF₃, CH₃S, C₆H₅)

Schema 1-5: Darstellung der Pentacarbonyl(5-phenyltetrazol)komplexe des Chroms und Wolframs und der Pentacarbonyl(tetrazolato)metallate der Gruppe 6

Die erste und bislang einzige Darstellung eines Komplexes der frühen Übergangsmetalle mit einem Tetrazolat gelang erst 30 Jahre später C. Yélamos et al. bei der Umsetzung des Chlorotris(3,5-di-*trans*-butylpyrazolato)titan(IV) mit Natrium-5-phenyltetrazolat (Gl. 1-6)^[59].



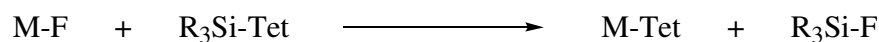
(Gl. 1-6)

Mit der Darstellung der binären Titan(IV)azide durch R. Haiges et al.^[60] eröffnete sich auch für die frühen Übergangsmetalle der Syntheseweg über die Metallazide.

So vielfältig wie die Möglichkeiten zur Synthese der Tetrazolderivate und ihrer Komplexe sind, so vielfältig sind auch die bis jetzt strukturell charakterisierten möglichen Bindungsarten der Tetrazole und Tetrazolate. Diese umfassen für die Tetrazolate als Liganden die Koordinationen η^1 , $1,2-\mu^2:\eta^1,\eta^1$, $2,3-\mu^2:\eta^1,\eta^1$, $1,2,3-\mu^3:\eta^1,\eta^1,\eta^1$, $1,2,4-\mu^3:\eta^1,\eta^1,\eta^1$, $\mu^2-1,2-\eta^2,3-\eta^1$, $1,4-\mu^2:\eta^1,\eta^1,2,3-\eta^2$ und $1,2,3,4-\mu^4:\eta^1,\eta^1,\eta^1,\eta^1$. Die am häufigsten angetroffene Koordination ist die η^1 -Koordination, wobei die Bindung sowohl über N1, wie z. B. bei (5-Methyltetrazolato)(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphinato)eisen(III)^[61], oder über N2, wie z. B. bei dem 5-Methyltetrazolato-Komplex $[\text{OsCl}_2(\text{tpy})(\eta^1\text{-N}_4\text{CCH}_3)]$ ^[62], oder dem in Gl. 1-6 gezeigten Titan(IV)-Komplex. Wie Gl. 1-4 zeigt sind auch C-gebundene η^1 -Tetrazolkomplexe bekannt. Als μ^2 -Brückenligand ist neben der 1,2- und 1,3-Koordination auch die 2,3-Koordination möglich, erstere z. B. in dem dimeren Komplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{O}_2\text{NNCN}_4)]_2$ ^[63]. Die

Verbrückung über N1 und N3 wird häufig bei Trialkylstannyltetrazolen angetroffen^[76,88,97,98] und die N2,N3-Koordination beim dimeren Silberkomplex Bis(triphenylphosphin)(5-trifluormethyltetrazolato)silber^[107] (s. Schema 2-21) oder bei dem Komplexanion $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu^2\text{-N}_4\text{CCF}_3)_3]^{-[64]}$. Das Tetrazolanion tritt z. B. in den trimeren Komplexen $[\text{Rh}_3(\mu^3\text{-N}_4\text{CH})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{COD})_2(\text{CO})_2]$ und $[\text{Rh}_3(\mu^3\text{-N}_4\text{CH})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{CO})_6]$ als μ^3 -Brückenligand unter Beteiligung der Position 1, 2 und 4 auf^[65]. μ^2 -1,2- η^2 ,3- η^1 -Koordination wird bei den Lanthanoidkomplexen $[\{\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)\}_2]$ und $[\{\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))_2(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)\}_2]$ des Dysprosiums und Gadoliniums sowie bei den Komplexen $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))_2(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)]_2$ des Ytterbiums und Erbiums beobachtet. Alle 4 N-Atome sind schließlich im Cäsium-5-Cyanotetrazolat^[66] und ebenfalls beim Silbertetrazolat^[108] an der Bindung beteiligt. Die η^5 -Bindung eines Tetrazolrings, ähnlich der des Cyclopentadienylliganden, wurde zwar postuliert^[64], ist bis jetzt allerdings noch nicht bestätigt worden.

Bei den meisten dieser Verbindungen handelt es sich um Komplexe der mittleren bis späten Übergangsmetalle. Auf Grund der wenigen bis jetzt dargestellten Tetrazol- und Tetrazolatomkomplexe der frühen d-Elemente gibt es wenige Informationen zu deren Bindungsverhalten. Da Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit N-reichen Liganden eine immer größere Rolle spielen, besonders in der Katalysechemie, ist die Darstellung neuer Tetrazole bzw. von deren Komplexen, von besonderem Interesse. Da generell die Anwendungsgebiete der Tetrazole zunehmen, ist ebenso die einfachere und kostengünstigere Darstellung bekannter Tetrazole von Interesse. Hier ist insbesondere die Darstellung von Tetrazolen mit ausgewählten funktionellen Gruppen, wie etwa den Trialkylsilyl- oder -stannylgruppen, die anschließend als Übertragungsreagenzien, z. B. in der Übergangsmetallchemie (Schema 1-6), genutzt werden könnten, wichtig. Ebenfalls wünschenswert ist die Synthese von Tetrazolen mit mehreren funktionellen Gruppen, die beim Aufbau supramolekularer Strukturen als leitfähige Polymere dienen könnten.



M-F = Übergangsmetallfluorid, Tet = Tetrazolat

Schema 1-6: Neuer potentieller Syntheseweg für Übergangsmetalltetrazolatokomplexe

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher einerseits Synthese und Bindungsverhalten neuer N-silylierter bzw. N-stannylierter Tetrazole untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hierbei die Synthese von Tetrazolen mit mehreren funktionellen Gruppen, die beim Aufbau

supramolekularer Strukturen als leitfähige Polymere dienen könnten. Weiterhin soll die Darstellung neuer Tetrazolatokomplexe der d-Elemente geprüft werden. Besondere Beachtung soll dabei der Untersuchung zur Darstellung neuer Tetrazolatokomplexe des Titans gewidmet werden.

2.0.0.0 Diskussion der Ergebnisse

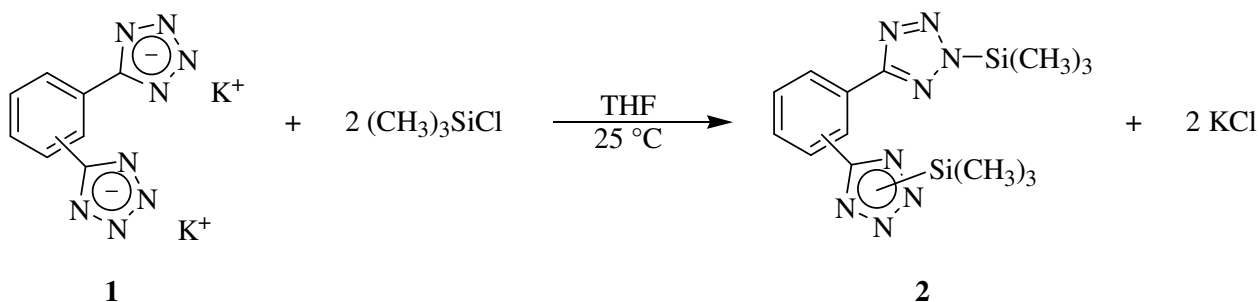
Ein möglicher Ansatz zur Darstellung von Übergangsmetalltetrazolverbindungen ist die Reaktion von Übergangsmetallfluoriden mit Trialkylsilyltetrazolen (Schema 1-6). Bereits 1969 konnten H. Bürger und H.-J. Neese zeigen, dass sich Reaktionen von Trialkylsilylverbindungen mit frühen Übergangsmetallhalogeniden zur Übertragung von Nucleophilen auf Übergangsmetalle eignen^[67]. Dabei untersuchten sie die Darstellung von gemischten Dialkylaminotitanbromiden aus Titanettrabromid und den jeweiligen Dialkylaminotrimethylsilanen. Vorteilhaft erwiesen sich bei der Reaktion die leichte Spaltbarkeit der Si-N-Bindung und die einfache Entfernung der entstehenden Halogentrimethylsilane. Besonders Fluortrimethylsilan lässt sich mit einem Siedepunkt von 16 °C besonders leicht abtrennen. In den meisten Fällen stellt die Ausbildung der Si-F-Bindung mit einer Bindungsenergie von 600 kJ/mol eine enorme Triebkraft dar. Diese wird im Falle der Reaktionen mit Titanfluoriden jedoch durch die ebenfalls hohe Bindungsenergie der Ti-F-Bindung weitestgehend neutralisiert. Beim Titanetrafluorid beträgt diese z. B. 584 kJ/mol^[68]. Wie die Darstellung der binären Titanazide durch R. Haiges et al. zeigt, verlaufen die nucleophilen Substitutionen an Titanetrafluorid unter Ausbildung des Fluortrimethylsilans trotzdem zügig und quantitativ^[60].

Ausgehend von diesen Überlegungen war die Darstellung neuer N-silylierter Tetrazole zur Umsetzung mit Übergangsmetallfluoriden ein primäres Anliegen der hier vorgelegten Arbeit.

2.1.0.0 Darstellung neuer N-silylierter Tetrazole

2.1.1.0 Darstellung von Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol-Derivaten (2)

Die drei Isomere des 1,x-Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzols **2a-c**, mit $x = 2, 3, 4$, lassen sich durch nucleophile Substitution von Chlortrimethylsilan mit den entsprechenden Dikaliumsalzen **1a-c** in Tetrahydrofuran darstellen. Sie werden in hohen Ausbeuten von 85 bis 91%, bezogen auf **1**, als feine weiße Pulver isoliert (Schema 2-1). Die C,H,N-Elementaranalysen der erhaltenen Feststoffe stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein.



Schema 2-1: Darstellung der Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzole 2

Die N-Si-Bindungen der Isomere **2** zeichnen sich durch eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit aus. Dabei bilden sich die jeweiligen protonierten Bis(tetrazol-5-yl)benzole **3** und Hexamethyldisiloxan. Daher ist bei Arbeiten mit den Silyltetrazolen **2** auf absoluten Feuchtigkeitsausschluss zu achten.

Tabelle 2-1: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzole

	Tetrazol	Temperatur Zeit	Ausbeute ^a
2a		25 °C 16 h	85 %
2b		25 °C 16 h	91 %
2c		25 °C 16 h	91 %

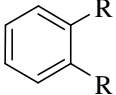
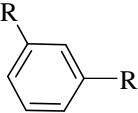
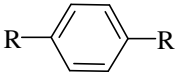
^a Bezogen auf **1**

Die Silyltetrazole **2** zersetzen sich am Festpunkt unter Braunfärbung (Tabelle 2-2). Dabei unterscheiden sich die Zersetzungspunkte um 30 °C. So zersetzt sich **2a** unter Braunfärbung bereits bei 94 °C, **2b** bei 119 °C und **2c** erst bei 124 °C.

Bei den Benzoldicarbonsäuren und ihren Silylestern wird der Trend sichtbar, dass beim Übergang von den *ortho*- zu den *meta*- und *para*-substituierten Isomeren die Festpunkte drastisch steigen. Da 5-substituierte Tetrazole Bioisostere der Carbonsäuren sind, liegt es nahe

zu überprüfen, ob dieser Trend bei den Tetrazolen **3** und **2** ebenfalls beobachtet wird (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2: Schmelzpunkte der analogen Tetrazole und Carbonsäuren sowie ihrer Trimethylsilylester

R =	Fp. [°C]				
	-CN ₄ H ^[87] (3)	-COOH ^[69]	-CN ₄ Si(CH ₃) ₃ ^{*1} (2)	-CO ₂ Si(CH ₃) ₃	
	a	218-219	230 (Zers.)	94 (Zers.)	32 ^{[70] *2}
	b	276	347	119 (Zers.)	-
	c	301	300 (Subl.)	124 (Zers.)	73 ^{[71] *3}

*1 Diese Arbeit. *2 Kp. 114 °C bei 1 mbar. *3 Kp. 174 °C bei 21 mbar.

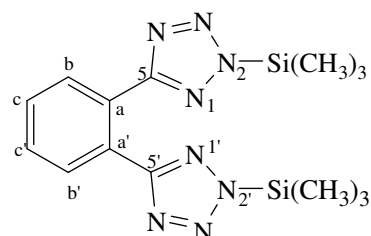
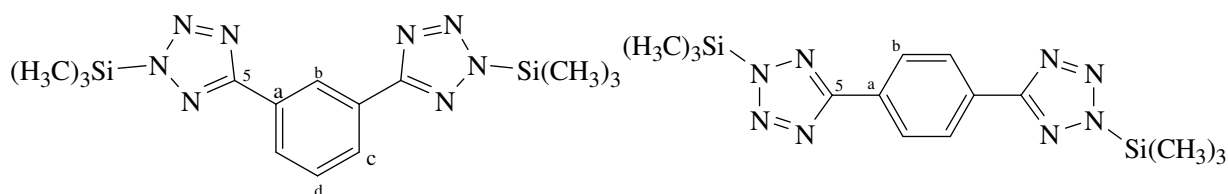
Wie Tabelle 2-2 zeigt, folgen die Tetrazole dem Trend der Carbonsäuren. **3a** besitzt mit 218 - 219 °C den niedrigsten Schmelzpunkt, **3b** schmilzt bei 276 °C und **3c** bei 301 °C. Damit sind die Tetrazole **3** thermisch deutlich stabiler als ihre Trimethylsilylester **2**.

Im Gegensatz zu den Isomeren **2**, lassen sich die Trimethylsilylester der Benzoldicarbonsäuren unzersetzt schmelzen und siedend. Ihre Siedepunkte liegen sogar weit über den Zersetzungspunkten der Isomere **2**. Da die Alkalimetallsalze **1** der Tetrazole, mit Schmelzpunkten jeweils über 300 °C^[72], und die Isomere **3** sich am Schmelzpunkt nicht zersetzen, scheint die thermische Labilität der Silyltetrazole **2** auf der Si-N-Bindung zu beruhen. Diese ist im Vergleich zur Si-O-Bindung merklich schwächer^[73], weswegen die Silylester der Benzoldicarbonsäuren wohl unzersetzt siedend und die der Tetrazole sich zersetzen.

Die Silyltetrazole **2** sind gut in aprotischen Lösungsmitteln löslich, wobei sich ihr Lösungsverhalten merklich unterscheidet. **2a** ist wesentlich besser als **2b/c** in DME und THF löslich, wohingegen **2b/c** deutlich besser in DMF und DMSO löslich sind. Dies überrascht insofern, als zu erwarten wäre, dass die Verbindung mit dem höchsten Dipolmoment am besten in den polareren Lösungsmitteln löslich sein sollte. Wie bei allen 1,4-disubstituierten Benzolen, C₆H₄X₂, sollte auf Grund der diametralen Ausrichtung der Substituenten, **2c** kein oder nur ein

sehr schwaches Dipolmoment aufweisen. Somit sollte **2c** von den drei Isomeren am besten in DME löslich sein.

Für die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen wurden für **2a-c** gesättigte DME-Lösungen eingesetzt.

**2a****2b****2c**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** in DME weist entsprechend der Erwartung die Resonanzen eines A,A',B,B' X_{18} -Systems auf. Für die aromatischen Protonen $H_{b(b')}$ und $H_{c(c')}$ werden bei 7,60 bzw. bei 7,80 ppm zwei Multipletts beobachtet. Dasselbe Aufspaltungsmuster wird für **3a** in DME sowie für **3a** in DMSO^[88] detektiert. Im Vergleich zu **3a** in DME sind die Resonanzen für $H_{b,b'}$ und $H_{c,c'}$ um 0,1-0,2 ppm zu höherem Feld verschoben.

Das Spektrum für **2b** ist ein AM₂NX₁₈-System mit den erwarteten Intensitäten. Für H_b wird ein Singulett bei 8,68 ppm detektiert und zeigt damit die stärkste Tieffeldverschiebung der Resonanzen aromatischer Protonen unter allen in dieser Arbeit untersuchten Bis(tetrazol-5-yl)benzolen. Die starke Tieffeldverschiebung beruht auf der beidseitigen Nachbarschaft zu den Tetrazolringen und wird auch bei **3b**^[88] beobachtet, bei dem für H_d ein Singulett bei 8,56 ppm detektiert wird. Für die beiden Protonen H_c des **2b** wird bei 7,98 ppm ein Dublett mit einer $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 7,8 Hz detektiert. Bei 7,36 ppm wird ein Triplett mit der gleichen Kopplungskonstante für H_d detektiert. Die analogen Protonen von **3b** zeigen bei 8,00 ppm bzw. 7,46 ppm Resonanz, die $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante beträgt 7,6 Hz und ist damit wie die chemischen Verschiebungen denen bei **2b** sehr ähnlich.

Das Spektrum des **2c** repräsentiert ein A_4X_{18} System. Für die aromatischen Protonen H_b wird ein Singulett bei 8,05 ppm detektiert. Diese Verschiebung ist nahezu identisch zu der des **3c**^[88], bei dem die Resonanz der aromatischen Protonen bei 8,02 ppm beobachtet wird.

Die Trimethylsilylprotonen der Isomere **2** zeigen jeweils nur eine einzige scharfe Resonanz. Für **2a** wird bei 0,25 ppm ein Singulett mit einer $^1J(^{13}C-^1H)$ -Kopplungskonstanten von 121,5 Hz detektiert. Damit liegt die Resonanz um 0,11 ppm niedriger als die des Eduktes $(CH_3)_3SiCl$. Die Trimethylsilylprotonen von **2b** zeigen Resonanz bei 0,43 ppm (s), die von **2c** bei 0,42 ppm (s). Die $^1J(^{13}C-^1H)$ -Kopplungskonstanten der beiden Verbindungen besitzen mit 120,4 Hz bzw. 122,1 Hz dieselbe Größenordnung wie die entsprechende von **2a**. Auffällig ist beim Vergleich der Isomere **2** die signifikante Hochfeldverschiebung der chemischen Verschiebung der Trimethylsilylprotonen von **2a** um 0,2 ppm im Vergleich zu den Isomeren **2b-c**.

Dass nur ein Signal für die $(CH_3)_3Si$ -Gruppe beobachtet wird, legt den Schluss nahe, dass in Lösung nur eines der möglichen Regioisomere vorliegt oder ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch der Trimethylsilylgruppe zwischen den Positionen N1 und N2 stattfindet (Abbildung 2-1). Im Falle der Tetrazole **2** sind insgesamt 3 verschiedene Regioisomere möglich, nämlich die symmetrisch substituierten Regioisomere 1,1'-**2** und 2,2'-**2** und das unsymmetrisch substituierte 1,2'-**2**, das mit 2,1'-**2** identisch ist.

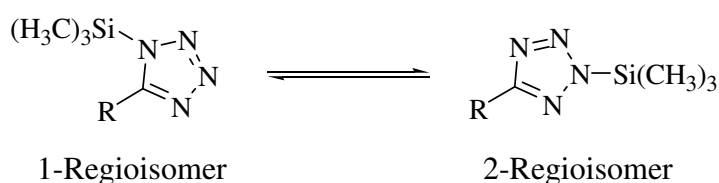


Abbildung 2-1: Mögliche Regioisomere 5-substituierter Trimethylsilyltetrazole

Im Falle, dass kein oder ein auf der 1H -NMR-Zeitskala sehr langsames tautomeres Gleichgewicht besteht, sollte für die symmetrisch substituierten Silyltetrazole **2** jeweils eine Resonanz für die Methylprotonen detektiert werden, die je nach Regioisomer leicht verschieden sein sollte. Im Falle N-Methyl-substituierter Tetrazole beträgt die Verschiebungsdifferenz 0,2-0,3 ppm, wobei die Methylprotonen der N2-substituierten Tetrazole bei tieferem Feld Resonanz zeigen auf Grund der stärker elektronenziehenden

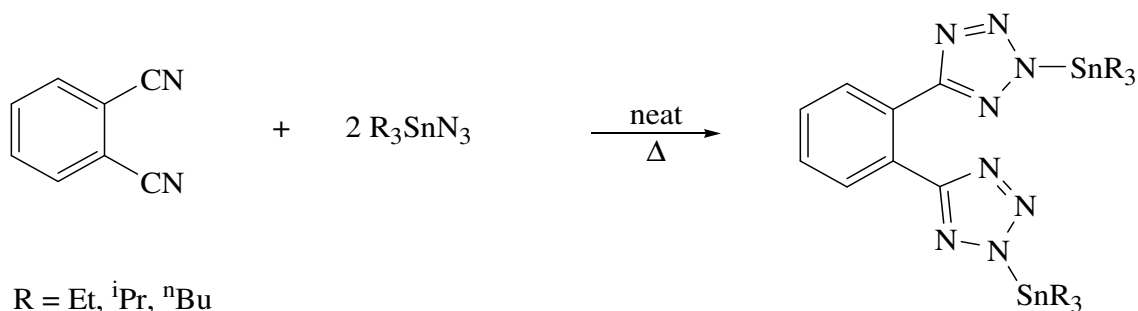
Umgebung^[74]. Daher sollten bei unsymmetrisch substituierten Tetrazolen **2** in diesen beiden Fällen zwei Resonanzen detektierbar sein.

Im Falle eines schnellen tautomeren Gleichgewichts ist bei allen drei möglichen Regioisomeren jeweils nur eine scharfe Resonanz zu sehen, deren chemische Verschiebung einen Mittelwert zwischen den jeweiligen chemischen Verschiebungen der einzelnen Regioisomere darstellt.

Bei einem auf der ¹H-NMR-Zeitskala langsamen tautomeren Gleichgewicht sollte auf Grund der beobachteten [2,1]sigmatropen Umlagerung eine deutliche Verbreiterung der Methylprotonenresonanz erkennbar sein. Bei großer Verschiebungsdifferenz zwischen den NMR-chemischen Verschiebungen der jeweiligen Regioisomeren kann es sogar zu zwei unterscheidbaren Resonanzen kommen.

Da eine solch signifikante Linienverbreiterung nicht beobachtet wird, kann der Fall der langsamen Umwandlung ausgeschlossen werden.

Im Falle eines tautomeren Gleichgewichts ist es wahrscheinlich, dass die (CH₃)₃Si-Gruppen hauptsächlich über N2 gebunden sind, wie es auch im Falle des 2-Trimethylsilyl-5-phenyltetrazols^[75] und ebenso bei den Bis(2,2'-trialkylstannyltetrazol-5-yl)benzolen^[76] in Lösung beobachtet wird. Letztere werden aus den entsprechen Trialkylstannylaziden und Dicyanobenzolen dargestellt (Schema 2-2).



Schema 2-2: Darstellung der 1,2-Bis(2,2'-trialkylstannyltetrazol-5-yl)benzole

Eine näherungsweise Einordnung der ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Trimethylsilylprotonen kann auf der Grundlage der Untersuchungen von W. M. McFarlane und J. M. Seaby aus dem Jahre 1972 erfolgen^[77]. Sie zeigten, dass eine Korrelation zwischen der ¹H-

sowie ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen von Methylsilylcarbonsäureestern bzw. Estern anorganischer Säuren und den Säurestärken der korrespondierenden Säuren besteht, wenn es auch im Falle der Protonenresonanzen z. T. deutliche Abweichungen gibt. Im Allgemeinen gilt, dass sich mit sinkendem pK_S -Wert die ^1H - bzw. ^{29}Si -NMR-Resonanzen zu tieferem Feld hin verschieben. Die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der Methylsilylgruppen folgen diesem Trend weitestgehend. Lediglich die Verschiebungen der Benzoesäureester $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_n$, mit $n = 1-3$, weichen deutlich von dieser Korrelation ab. Die ^1H -NMR-Resonanzen sind für $n = 1$ und 2 jeweils zusätzlich um ca. 0.2 ppm und für $n = 3$ um ca. 0,4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Als Bioisostere der Carbonsäuren haben die analogen Tetrazole vergleichbare pK_S -Werte. Daher sollten auch die ^1H - und ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen der Trimethylsilylgruppen ähnlich sein und ebenfalls deutlich von der Korrelation abweichen. Als Vergleichssubstanz dient Benzoesäure und ihr Trimethylsilylester. Für Benzoesäure wird ein pK_S -Wert von 4.20 angegeben^[77]. Für das entsprechende Tetrazol, das 5-Phenyltetrazol, wurde von R. N. Butler und T. M. McEvoy ein pK_S -Wert von 4,32 in Wasser bestimmt^[79]. Auf Grund der schlechten Löslichkeit des **3a** in Wasser bei 25 °C liegt kein direkt vergleichbarer Referenzwert vor. Für eine Lösung in 50%igem Ethanol wurde ein pK_S -Wert von 4,06 bestimmt^[87]. Der pK_S -Wert der Phthalsäure beträgt für eine Lösung in einem 55%ige Ethanol-Wassergemisch 3,70^[78]. Für jeweils 75%ige DMSO-Lösungen von **3b** und **3c** wurden pK_S -Werte von 3,81 bzw. 3,89 bestimmt^[87]. Die pK_S -Werte der zu vergleichenden Carbonsäuren und Tetrazole sind also recht ähnlich. Dementsprechend sollten die ^1H -NMR-Resonanzen der Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzole **2** bei ca. 0,4 ppm liegen. Dies trifft für **2b** und **2c** zu. Für **2a** mit einer ^1H -NMR-Resonanz von 0,22 ppm liegt diese jedoch bei deutlich höherem Feld. Da diese Hochfeldverschiebung nur bei dem 1,2-Isomer auftritt, scheint dieser Effekt auf der direkten räumlichen Nachbarschaft zu den beiden Tetrazolringen zu beruhen. Zum einen dürfte die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung zwischen Benzol- und Tetrazolring gehindert sein, zum anderen besteht die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Trimethylsilylgruppen und den benachbarten Tetrazolringen. Dabei könnten die Trimethylsilylgruppen in den abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der Tetrazolringe geraten, wodurch es zu dieser Verschiebung der Methylprotonenresonanz zu höherem Feld kommen würde. Eine ähnliche Beobachtung machten R. N. Butler und T. M. McEvoy bei ihrer Untersuchung zur annularen Tautomerie und zur interannularen Konjugation bei substituierten 5-Aryltetrazolen^[79]. Dabei untersuchten sie die ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen 1-Methyl- und 2-Methyl-substituierter 5-Aryltetrazole. Bei *ortho*-(1-

Methyltetrazol-5-yl)nitrobenzol beobachteten sie eine ungewöhnlich starke Verschiebung zu hohem Feld für die ^1H -NMR-Resonanz der Methylgruppe. Diese ^1H -NMR-chemische Verschiebung erklärten sie damit, dass sich auf Grund der sterischen Wechselwirkung der beiden Substituenten der Tetrazolring aus der Ebene des Phenylrings dreht, wodurch die Methylgruppe in den abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der π -Elektronenwolke des Nitrobenzols gelangt (Abbildung 2-2).

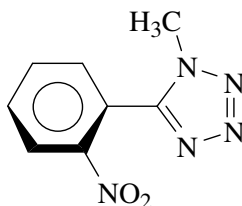


Abbildung 2-2: *ortho*-(1-Methyltetrazol-5-yl)nitrobenzol

Auf Grund des größeren räumlichen Abstands sollte bei dem analogen *para*-(1-Methyltetrazol-5-yl)nitrobenzol der Tetrazolring wieder coplanar zum Phenylring liegen und folglich die Methylgruppe nicht mehr mit dem Phenylring wechselwirken. Daher sollte die Verschiebung der Methylprotonen merklich zu tieferem Feld verschoben sein. Genau dies wurde von R. N. Butler und T. M. McEvoy beobachtet, und der Unterschied zwischen den ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der Methylgruppen der beiden Isomere beträgt 0,31 ppm. Im Falle von **2a** ist anzunehmen, dass die Tetrazolringe ebenso aus der Ebene des Phenylrings gedreht sind um die sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Tetrazolringen zu vermindern. Auf Grund der Substitution über die Position 2 der Tetrazolringe kann hier zwar eine Wechselwirkung der Trimethylsilylgruppen mit der π -Elektronenwolke des Phenylrings ausgeschlossen werden, aber nicht mit der des benachbarten Tetrazolrings. Im Falle von **2b** und **2c** sollte dieser Effekt wegen des größeren räumlichen Abstandes der Tetrazolringe zueinander wiederum nicht auftreten, und daher sollten die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen bei tieferem Feld detektiert werden. Diese Tendenz wird bei den drei Isomeren **2** beobachtet, wenn auch die Differenz der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen zwischen **2a** und **2b** bzw. **2c** mit 0,18 bzw. 0,17 ppm etwas geringer ausfällt. Dieselbe Tendenz wird auch bei dem oben erwähnten Bis(2,2'-triethylstannyltetrazol-5-yl)benzol beobachtet^[76]. Hier zeigen die Ethylprotonen beim *ortho*-substituierten Isomer Resonanz zwischen 0,70 und 0,81 ppm mit einer Multiplettaufspaltung, wohingegen das *meta*-substituierte Isomer für die Methylenprotonen ein Multipllett bei 1,34 ppm und für die Methylprotonen ein Triplet bei 1,23 ppm zeigt.

Ebenso wie die ^1H -Resonanzen legt auch die Betrachtung der ^{13}C -NMR-Spektren des **2a** und **2c** die Annahme nahe, dass entweder nur die 2,2'-Regioisomere in Lösung vorliegen oder ein schnelles tautomeres Gleichgewicht weit auf der Seite des 2,2'-Regioisomer liegt.

2c wurde nicht in DME, sondern wegen der wesentlich besseren Löslichkeit in DMF ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei werden für die Kohlenstoffatome C5 der beiden Tetrazole Singulets bei 160,5 ppm für **2a** bzw. 161,1 ppm für **2c** detektiert. Vergleiche der ^{13}C -chemischen Verschiebungen N1- und N2-substituierter Tetrazole zeigten, unabhängig von sterischen und elektronischen Einflüssen der Substituenten an C5 sowie unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel, einen signifikanten Tieffeldshift der ^{13}C -NMR-Resonanzen für N2-substituierte Tetrazole^[75,80,81]. So zeigen N2-substituierte 5-Aryltetrazole Resonanz um 160 ppm für C5, wohingegen die N1-substituierten 5-Aryltetrazole ^{13}C -NMR-Resonanzen um 150 ppm aufweisen^[75,80,81]. Auf Grund der annularen Tautomerie wird für **3a** eine Resonanz bei 156,0 ppm detektiert, die das Verhältnis der jeweiligen Tautomere widerspiegelt.

Die zu den Tetrazolringen α -ständigen C-Atome $\text{C}_{\text{a(a)'}}$ zeigen jeweils ein Multiplett bei 127,0 ppm für **2a** und bei 128,7 ppm für **2c**. Diese ^{13}C -NMR-Resonanzen liegen ebenso im typischen Verschiebungsbereich N2-substituierter 5-Aryltetrazole. Die entsprechende ^{13}C -NMR-Resonanz von **3a** wird zum Vergleich bei etwa 125 ppm detektiert.

Für die aromatischen C-Atome $\text{C}_{\text{b(b)'}}$ und $\text{C}_{\text{c(c)'}}$ von **2a** werden 2 Dubletts bei 130,7 und 130,6 ppm mit $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 163,2 Hz detektiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2c** zeigt bei 127,9 ppm ein einziges breites Dublett mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 164,8 Hz. Für die Trimethylsilylgruppen werden für die beiden Isomere **2** jeweils Quartetts bei -1,5 ppm mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 121,5 bzw. 121,7 Hz detektiert.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a** in DME wird ein Singulett bei 26,7 ppm für die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe detektiert und **2b** zeigt in DMF Resonanz bei 24,9 ppm. Zur qualitativen Einordnung der ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung lassen sich wieder die schon bei der Diskussion der ^1H -NMR-Verschiebungen erwähnten Korrelationen von W. M. McFarlane und J. M. Seaby heranziehen. Der Korrelation von W. M. McFarlane und J. M. Seaby folgend sollten für **2a** und **2b** ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen in einem Bereich zwischen 23,6

und 25,0 ppm zu erwarten sein. Die beiden Isomere **2a** und **2b** zeigen mit 26,7 bzw. 24,9 ppm Resonanz in etwa im für sie erwarteten Bereich.

Bei den Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten konnten aus den gesättigten DME-Lösungen von **2a** für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Hierbei kristallisierte **2a** in Form farbloser Säulen in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 1162,3(1)$ pm, $b = 1996,7(3)$ pm, $c = 853,8(2)$ pm, $\beta = 99,1(2)^\circ$ und $Z = 4$. Die Struktur der asymmetrischen Einheit wird in Abbildung 2-3 gezeigt, Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung in Tabelle 5-11 und ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5-12.

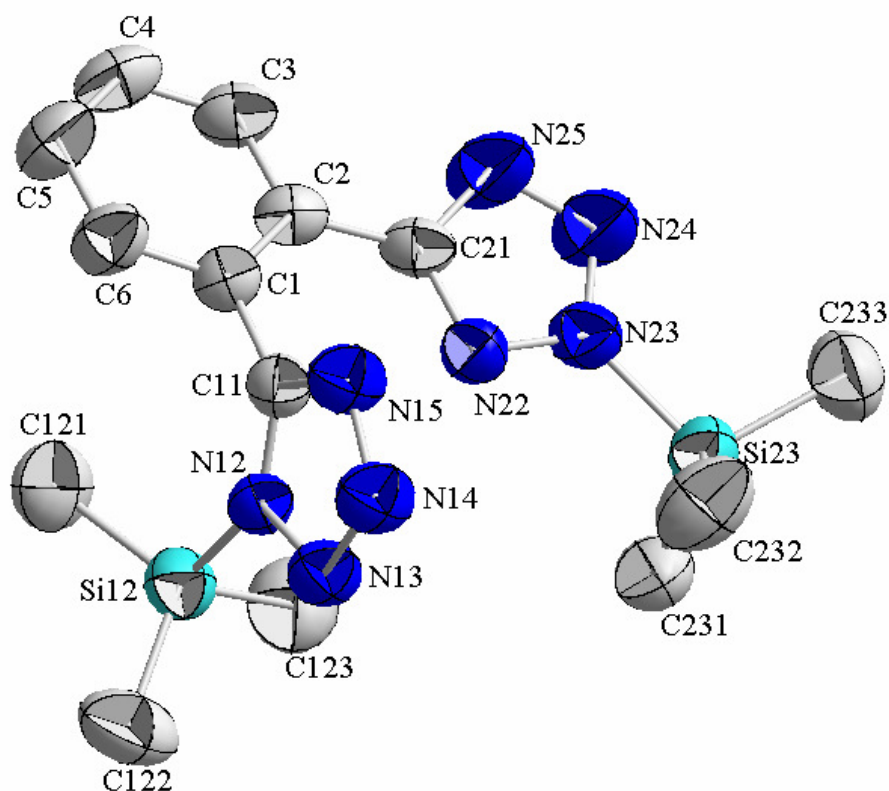


Abbildung 2-3: Asymmetrische Einheit von **2a**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 2-3 zeigt deutlich, dass **2a** im Festkörper als unsymmetrisches 1,2'-Regioisomer vorliegt. Dies bedingt zwei unterschiedliche tetraedrisch NSiC_3 -koordinierte Si-Atome, unterschiedliche Bindungslängen und -winkel. Der in Position N1 (N12) substituierte Tetrazolring ist auf Grund der sterisch anspruchsvollen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe um ca. 87° gegen den Phenylring verdreht, während der in Position N2 substituierte Tetrazolring (N23)

lediglich um ca. 8° gegen den Phenylring verdreht ist. Weiterhin sind die π -Elektronen im N1-substituierten Tetrazolring deutlich weniger delokalisiert. So beträgt der Unterschied zwischen der kürzesten, mit 128,2(3) pm für N13-N14, und der längsten N-N-Bindung, mit 137,7(3) pm für N12-N13, 9,5 pm. Im N2-substituierten Tetrazolring beträgt der Unterschied nur 3,1 pm, mit 130,4(3) pm für N23-N24 und 134,3(3) pm für N22-N23. Umgekehrt verhält es sich mit den Bindungswinkeln. Im N1-trimethylsilylierten Tetrazolring variieren die Bindungswinkel von $105,6(3)^\circ$ (C11-N15-N14) bis $110,8(2)^\circ$ (N13-N14-N15), während sie im N2-trimethylsilylierten Tetrazolring von $103,1(2)^\circ$ (C21-N22-N23) bis $111,8(2)^\circ$ (N22-N23-N24) variieren. Im Gegensatz dazu sind die Umgebungen der C5-Atome (C11 und C21) beider Tetrazolringe nahezu identisch. Die C11-N12- und die C11-N15-Bindungen betragen 134,6(3) pm und 130,9(4) pm, die Bindungen C21-N22 und C21-C25 betragen 131,3(3) pm und 134,5(4) pm, ebenso sind die Bindungswinkel N12-C11-N15 und N22-C21-N25 mit $110,2(2)^\circ$ und $111,4(3)^\circ$ sehr ähnlich.

Unabhängig vom Ort der Substitution scheinen ebenso die Si-N- und die $C_{\text{Phenyl}}-C_{\text{Tetrazol}}$ -Bindungen zu sein. Erstere betragen 181,1(2) pm bzw. 182,1(3) pm, letztere unterscheiden sich, mit 147,9(4) pm für C1-C11 und mit 147,3(4) pm für C2-C21, sogar lediglich im Nachkommabereich.

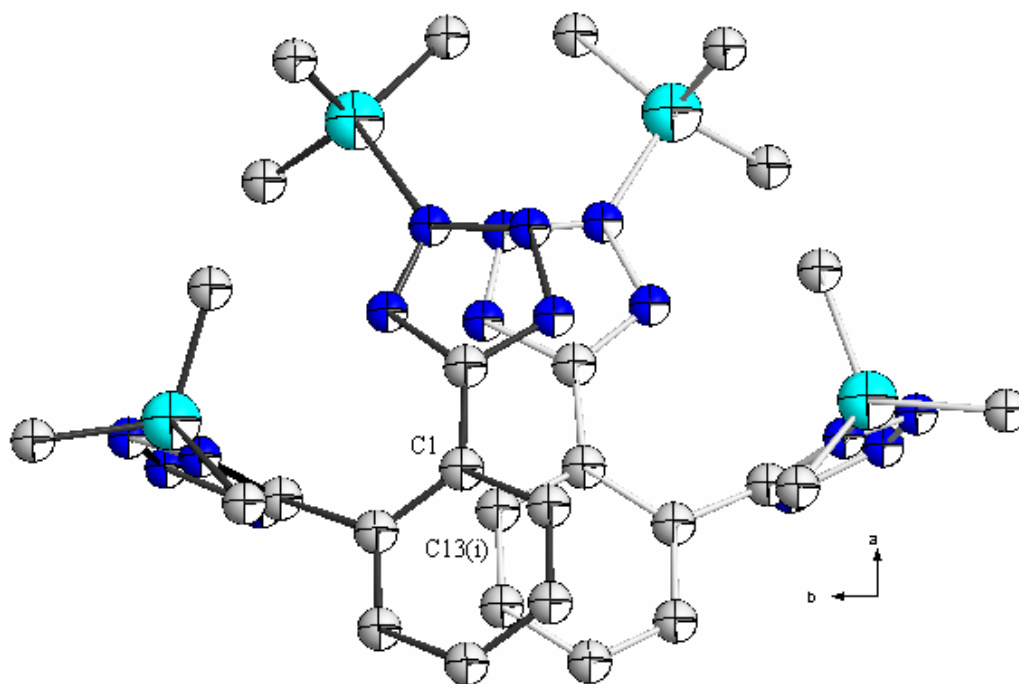


Abbildung 2-4: Sekundärstruktur von 2a mit dem kürzesten intermolekularen Abstand C1-C13(i). Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bedingt durch diese Geometrie der asymmetrischen Einheit kommt es zu keinen intermolekularen Wechselwirkungen. Jeweils zwei Moleküle von **2a** lagern sich nahezu parallel zueinander an, die Phenylringe sind um ca. 4° zueinander geneigt, wobei ihr geringster Abstand mit 370.1(1) pm deutlich zu lang für eine Wechselwirkung ist. In dieser Anordnung zeigen alle $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen voneinander weg, um sterische Wechselwirkungen zu minimieren (Abbildung 2-4).

In der Tertiärstruktur (Abbildung 2-5) ist jede zweite Ecke eines Würfels von jeweils einem dieser Molekülpaare besetzt. Der Freiraum zwischen diesen Molekülpaaren ist mit über 500 pm deutlich zu groß für eine Wechselwirkung.

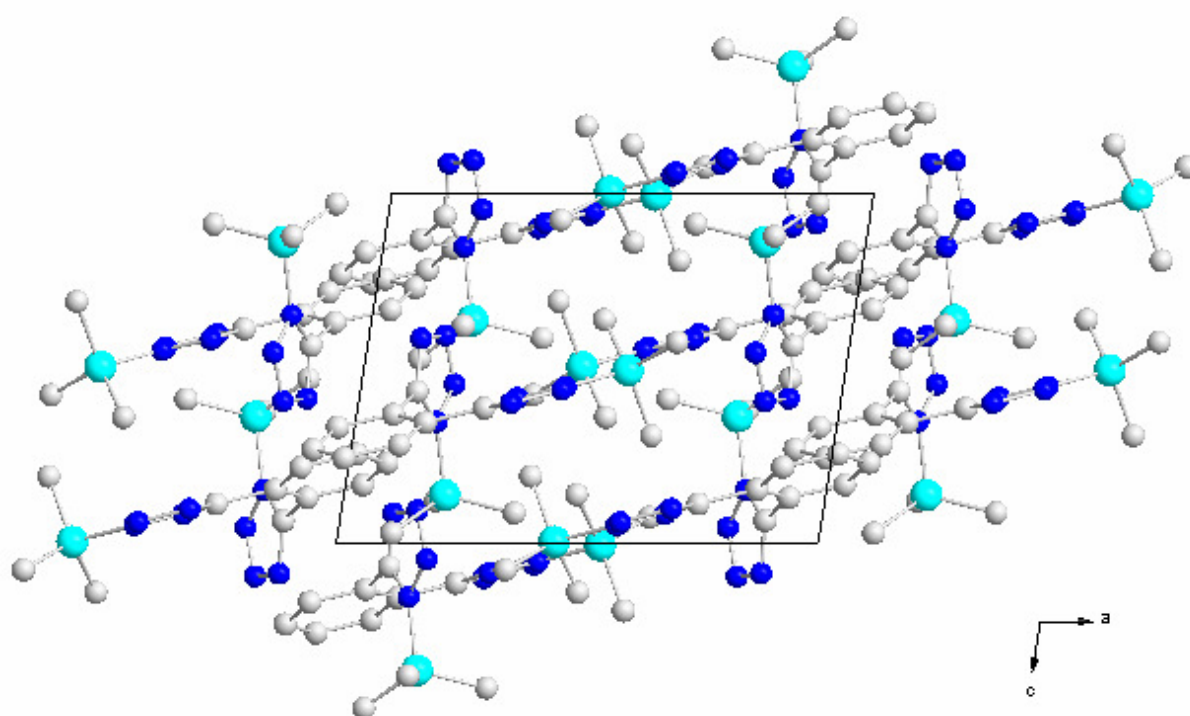


Abbildung 2-5: Tertiärstruktur von **2a**. H-Atome wurden zur besseren Übersicht vernachlässigt.

Damit unterscheidet sich die Kristallstruktur des **2a** deutlich von der des 1,2-Bis(triethylstannyltetrazol-5-yl)benzol^[76]. Im Gegensatz zu den Si-Atomen sind die Sn-Atome N_2SnC_3 verzerrt pentakoordiniert. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Makrozyklen, die aus vier Sn-Atomen, zwei BTB-Fragmenten und zwei weiteren Tetrazolringen bestehen. In diesen Makrozyklen lassen sich zwei intramolekulare und zwei intermolekulare Sn-N-Bindungen unterscheiden, je nach Position des N-Atoms im Tetrazolring. Die intermolekulare Sn-N1-Bindung ist mit 235,4(4) pm nahezu gleich lang wie die Sn-N2-Bindung, deren Länge

236,4(6) pm beträgt. Mit 255,3(7) pm und 241,5(9) pm sind die intermolekularen Sn-N-Bindungen deutlich verschieden voneinander. Insgesamt ergibt sich hier eine N1,N3-Verbrückung der Triethylstannylgruppe durch die Tetrazolringe, die bei Trialkylstannyl-tetrazolen häufig beobachtet wird^[76, 97, 100]. Auf Grund dieser N1,N3-Verbrückung durch die Tetrazolringe ergibt sich ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen: Während in der Kristallstruktur von **2a** die Tetrazolringe je nach Position der Trimethylsilylgruppe sehr unterschiedlich gegen den Phenylring verdreht sind, ca. 8° bzw. ca. 87°, sind sie in der Kristallstruktur des 1,2-Bis(triethylstannyltetrazol-5-yl)benzol mit ca. 48° und ca. 57° sehr ähnlich aus der Molekülebene gedreht.

Dass in der Kristallstruktur von **2a** das unsymmetrische 1,2'-Regioisomer vorliegt, spricht dafür, dass in Lösung die (CH₃)₃Si-Gruppe umlagern kann, also nicht ausschließlich das 2,2'-Regioisomer vorliegt. In Lösung liegt folglich ein dynamisches Gleichgewicht vor, das weitestgehend auf der Seite des 2,2'-**2a** liegt, wie es auch die NMR-spektroskopische Untersuchung nahe legt. Das Vorliegen des tautomeren Gleichgewichts wird von der Möglichkeit des Siliciums begünstigt, seine Koordination über vier hinaus zu erweitern, und die Möglichkeit der Tetrazolringe, Verbindungen höherer Haptizität auszubilden.

2.1.1.1 Vergleichende Übersicht über Bis(tetrazol-5-yl)benzol-Derivate

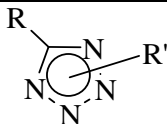
In den folgenden Tabellen sind die Schmelz- und Siedepunkte (Tabelle 2-3) sowie die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen (Tabelle 2-4) der Tetrazolkohlenstoffatome, insbesondere von 5-Aryltetrazolen, aufgelistet. Aus diesen Tabellen lassen sich einige Tendenzen erkennen, die auch bei den neu dargestellten Tetrazolen **2a-c** zutreffen.

Zum einen wird deutlich, dass jegliche Substitution in Position 1 oder 2 des Tetrazolrings den Schmelzpunkt drastisch erniedrigt. Dieser Effekt beruht hauptsächlich auf dem Verlust der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen^[82].

So ist 1*H*-Tetrazol bis 155 °C fest, 1-Methyltetrazol schmilzt bei 36 °C und 2-Methyltetrazol sogar bereits bei 13 °C. Dieselbe Tendenz lässt sich auch bei 5-Phenyltetrazol und seinen Derivaten erkennen. So erniedrigt sich der Schmelzpunkt von 215 °C auf ca. 103 °C durch die Methylierung an Position 1 und sogar auf ca. 49 °C bei Substitution an Position 2. Trimethylsilylierung des Tetrazolrings bewirkt in der Regel eine noch stärkere Erniedrigung des Schmelzpunktes. So schmilzt 1-Trimethylsilyltetrazol schon bei 28-30 °C, 6 °C niedriger

als das Methylderivat. Die Trimethylsilylderivate des 5-Phenyltetrazols stellen eine der seltenen Ausnahmen dar, bei denen der Schmelzpunkt der N2-substituierten Derivate über dem der N1-substituierten Derivate liegt. 2-Trimethylsilyl-5-phenyltetrazol besitzt einen Schmelzpunkt von 25-27 °C. Bei dieser Temperatur ist das N1-substituierte Derivat bereits flüssig.

Tabelle 2-3: Festpunkte ausgewählter kovalenter 5-unsubstituierter und 5-arylsubstituierter Tetrazole

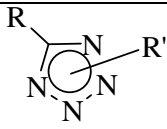
		Fp. [°C]	
R	R'	1R'	2R'
H	H	155 (Zers.) ^[22,*2]	
H	CH ₃	36 ^[83]	13 ^[7]
H	(CH ₃) ₃ Si	28-30 ^[84]	-
C ₆ H ₅	H	217-218 ^[15,*2]	
C ₆ H ₅	CH ₃	102-104 ^[85]	48-50 ^[85]
C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ Si	*1	25-27 ^[84]
p-C ₆ H ₄ CH ₃	H	252 ^[80,*2]	
p-C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	117-118 ^[80]	108-109 ^[80]
p-C ₆ H ₄ NO ₂	H	220-222 ^[86,*2]	
p-C ₆ H ₄ NO ₂	CH ₃	121-123 ^[86]	171-172 ^[86]
o-C ₆ H ₄ NO ₂	H	165-166 ^[87,*2]	
o-C ₆ H ₄ NO ₂	CH ₃	57-60 ^[87]	79-81 ^[87]
o-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	H	218-219 ^[87,*2]	
m-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	H	276 ^[87,*2]	
p-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	H	301 ^[87,*2]	
o-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	(CH ₃) ₃ Si	94 (Zers.) ^[*3]	
m-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	(CH ₃) ₃ Si	119 (Zers.) ^[*3]	
p-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	(CH ₃) ₃ Si	124 (Zers.) ^[*3]	

*1 1-Trimethylsilyl-5-Phenyltetrazol ist eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 90 °C bei 0,03 mbar.

*2 Tautomere Gemische bestimmter Zusammensetzungen. *3 Diese Arbeit.

Daher war es zu erwarten, dass auch die Bis(trimethylsilyl)derivate **2** der Bis(tetrazol-5-yl)-benzole diesem Trend folgen. Die durchgeführten Untersuchungen konnten dies bestätigen. So sinken die Schmelzpunkte je nach Isomer um 120 bis 170 °C im Vergleich zu **3**. Dieser Trend lässt sich auch bei den analogen Carbonsäuren beobachten (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-4: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der C5-Atome ausgewählter kovalenter 5-unsubstituierter und 5-arylsubstituierter Tetrazole

		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm](LM)	
R	R'	1R'	2R'
H	H	143,3 (Dioxan) ^[75,*2]	
H	CH ₃	144,2 (Dioxan) ^[75]	153,4 (Dioxan) ^[75]
		143,4 (DMSO) ^[75]	151,9 (DMSO) ^[75]
H	(CH ₃) ₃ Si	146,8 (CDCl ₃) ^[75]	-
C ₆ H ₅	H	155,6 (* ³) ^[79,*2]	
C ₆ H ₅	CH ₃	154,2 (* ³) ^[79]	164,3 (* ³) ^[79]
C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ Si	-	163,0 (CDCl ₃) ^[75]
p-C ₆ H ₄ CH ₃	H	155,3 (* ⁴) ^[80,*2]	
p-C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	154,1 (* ⁴) ^[80]	164,3 (* ⁴) ^[80]
p-C ₆ H ₄ NO ₂	H	155,6 (* ³) ^[79,*2]	
p-C ₆ H ₄ NO ₂	CH ₃	152,7 (* ³) ^[79]	162,5 (* ³) ^[79]
o-C ₆ H ₄ NO ₂	H	153,9 (* ³) ^[79,*2]	
o-C ₆ H ₄ NO ₂	CH ₃	152,0 (* ³) ^[79]	160,7 (* ³) ^[79]
o-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	H	156,0 (DMF) ^[*1]	
m-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	H	156,7 (DMF) ^[*1]	
p-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	H	156,0 (DMF) ^[*1]	
o-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	(CH ₃) ₃ Si	160,5 (DME) ^[*1]	
p-C ₆ H ₄ CN ₄ R'	(CH ₃) ₃ Si	161,1 (DMF) ^[*1]	

^{*1}Diese Arbeit. ^{*2}Tautomere Gemische bestimmter Zusammensetzungen. ^{*3}DMSO:H₂O = 83:17.

^{*4}DMSO-d₆:CDCl₃ = 1:2

Ein weiterer Trend, der sich in vielen Studien gezeigt hat, ist die merkliche Veränderung der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der C5-Atome je nach Ort der Substitution, wobei der Einfluss des Lösungsmittels oder der mesomeren und induktiven Eigenschaften des Substituenten gering sind^[75,80,81]. Der geringe Lösungsmiteinfluss wird deutlich am Beispiel der ^{13}C -chemischen Verschiebungen des 1- und 2-Methyltetrazols. Die Verschiebungsdifferenz beträgt gerade einmal 0,8 bzw. 1,5 ppm beim Übergang vom Dioxan zum polareren DMSO. So konnten A. Könnecke und E. Kleinpeter in ihren Untersuchungen zeigen, dass die Resonanz des Tetrazolkohlenstoffatoms C5 einen Tieffeldshift von ca. 10 ppm erfährt, zum einen beim Übergang von 5-unsubstituierten Tetrazolen zu den äquivalenten

5-Aryltetrazolen, und zum anderen bei Substitution an N2 anstelle von N1^[75]. Die Arbeitsgruppe um R. N. Butler untersuchte zum einen den Einfluss der Position von Substituenten am Benzolring auf die Struktur der 5-Aryltetrazole, zum anderen bei *para*-substituierten 5-Aryltetrazolen den Substituenteneinfluss auf die 1*H*-/2*H*-Tautomerie^[80,81]. Bei letzterer Untersuchung zeigte sich eine Korrelation zwischen der Hammett-Konstante σ_p und dem tautomeren Gleichgewicht. Im Allgemeinen überwiegt die Protonierung der Position N1, elektronenziehende Substituenten verschieben dieses Gleichgewicht jedoch in Richtung der Protonierung in Position N2. Bei diesen Untersuchungen nutzten sie aus, dass die ¹³C-NMR-chemische Verschiebung des C5 nur geringfügig auf Veränderungen exocyclischer σ -Bindungen reagiert, dass also der Einfluss der mesomeren und induktiven Effekte des Substituenten in Position N1 oder N2 gering ist. Daher nutzten sie alkylsubstituierte Tetrazole als Modelle für ihre Untersuchungen zur Tautomerie der freien Tetrazole. Auch bei diesen Untersuchungen bestätigte sich, dass sich die ¹³C-NMR-chemische Verschiebung des C5 um ca. 10 ppm je nach Ort der Substitution unterscheidet. N1-substituierte Tetrazole zeigen daher Resonanz um 150 ppm, N2-substituierte Tetrazole um 160 ppm. Das tautomere Verhältnis 5-substituierter Tetrazole lässt sich nach der Formel (Gl. 2-1)

$$\delta = \delta_1 N_1 + \delta_2 N_2 \quad (\text{Gl. 2-1})$$

berechnen, wobei δ die detektierte chemische Verschiebung des tautomeren Gemisches entspricht, δ_i die der alkylierten Modelltetrazole und N_i letztlich die Molfraktion des 1*H*- bzw. 2*H*-Tautomers darstellt. Dieser Trend zeigt sich auch bei den Bis(tetrazol-5-yl)benzolen **3** und bei dem Bis(trimethylsilyl)derivat **2a**. Die 3 Isomere **3** zeigen ¹³C-chemische Verschiebungen um 156 ppm einem tautomeren Gleichgewicht entsprechend, **2a** bei 160,5 ppm und **2c** bei 161,1 ppm einem dynamischen Gleichgewicht weit auf der Seite N2-substituierter 5-Aryltetrazole entsprechend.

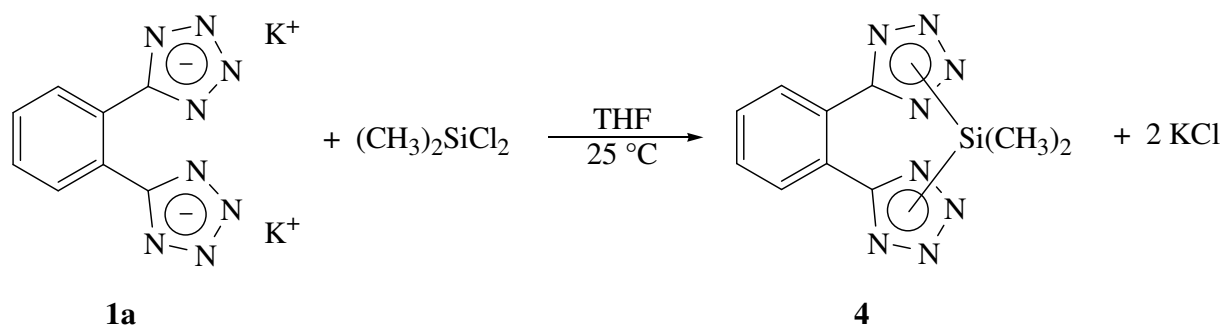
Die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten des (CH₃)₃SiCl mit den Isomeren **1** und das Vorliegen des 1,2'-Regioisomers im Festkörper zeigen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Lösung ein tautomeres Gleichgewicht vorliegt, wobei das 2,2'-Tautomer deutlich überwiegt. Daher erschien es von besonderem Interesse, das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber Dimethyldichlorsilan eingehend zu untersuchen. Hierbei stand neben den Überlegungen zur regioselektiven Substitution der Einfluss auf die ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Resonanzen im Vordergrund. Darüber hinaus sollte das thermische

Verhalten möglicher Produkte dem der Isomere **2** und der bioisosteren Carbonsäuren gegenübergestellt werden.

2.1.2.0 Darstellung des N,N'-Silacyclophans (**4**) durch nucleophile Substitution am Dichlordimethylsilan mit Dikalium-1,2-bis(tetrazol-5-yl)benzoldianion (**1a**)

Bei der Reaktion von **1a** mit Dimethyldichlorsilan in THF bei Raumtemperatur fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser weißer Feststoff aus der Lösung aus (Schema 2-3). Die Reaktion wird analog zu denen der Isomere **1** mit Trimethylchlorsilan nach 16 Stunden beendet. Nach Extraktion und Aufarbeitung wird N,N'-(1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzol)dimethylsilan **4** als weißer, feinpulvriger Feststoff erhalten. Die Substanz wurde elementaranalytisch rein erhalten.

Mit 35 %, bezogen auf **1a**, ist die Ausbeute jedoch deutlich geringer als bei den Reaktionen der Isomere **1** mit Trimethylchlorsilan.



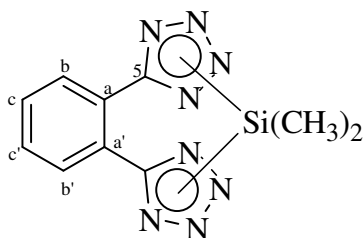
Schema 2-3: Darstellung des N,N'-[1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzol]dimethylsilans **4**

Wie alle bekannten N-Silyltetrazole ist auch **4** sehr hydrolyseempfindlich. Dabei entsteht analog der Hydrolyse von **2a** 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzol **3a**, das als **3a·0,5H₂O** elementaranalytisch rein isoliert werden konnte.

Im Vergleich zu dem ebenfalls *ortho*-substituierten **2a** besitzt **4** einen um 56 °C höheren Zersetzungspunkt von 148 °C und ist damit das thermisch stabilste bekannte N-silylierte 5-Aryltetrazol. Entsprechend der Diskussion unter 2.1.1.0 scheint die thermisch labilste Bindung bei den N-Silyltetrazolen die N-Si-Bindung zu sein. Mögliche Gründe für den vergleichsweise hohen Zersetzungspunkt von **4** gegenüber **2a** könnten einerseits auf das

Vorliegen der Bis(tetrazol-5-yl)benzol-Einheit, BTB, bei **4** als Chelatligand oder auf Packungseffekten im Festkörper beruhen.

4 ist im Gegensatz zu **2a** in aprotisch-unpolaren Lösungsmitteln, wie Ether und THF, schlecht löslich. Die Löslichkeit nimmt beim Übergang zu den aprotisch-polaren Lösungsmitteln stark zu, so dass die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in DMSO und DMF durchgeführt wurden.



4

Erwartungsgemäß werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** die Resonanzen eines A,A',B,B',X₆-Spinsystems beobachtet. Die Protonen H_{b(b')} und H_{c(c')} weisen beinahe identische $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen in DMF und DMSO auf. In DMSO zeigen H_{b(b')} ein breites Singulett bei 7,89 ppm während die Protonen H_{c(c')} bei 7,76 ppm zu einem Multiplett aufgespalten sind. Letztere Protonen zeigen in DMF ein breites Singulett bei 7,81 ppm, während die Resonanz für die Protonen H_{b(b')} wahrscheinlich von dem Lösungsmittelsignal bei 8,01 ppm überlagert wird. Damit liegen die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Resonanzen der Phenylprotonen erwartungsgemäß im selben Bereich, in dem auch die Phenylprotonen von **3a** in DMF Resonanz zeigt. Diese zeigen ein breites Multiplett im Bereich von 7,80 bis 7,86 ppm.

Einen etwas größeren Unterschied zwischen den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in DMSO und in DMF weisen die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen auf. Diese zeigen in DMSO ein Singulett bei 0,80 ppm und in DMF ein Singulett bei 0,98 ppm. Damit sind beide Resonanzen merklich zu tieferem Feld verschoben im Vergleich zum Edukt $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, das bei 0,55 ppm Resonanz zeigt.

Zur näherungsweisen Einordnung der chemischen Verschiebungen der Dimethylsilylenprotonen bietet sich wiederum ein Vergleich mit den von W. M. McFarlane und J. M. Seaby NMR-spektroskopisch untersuchten Methylsilylcarbonsäureestern an^[77]. Wie unter 2.1.1.0 be-

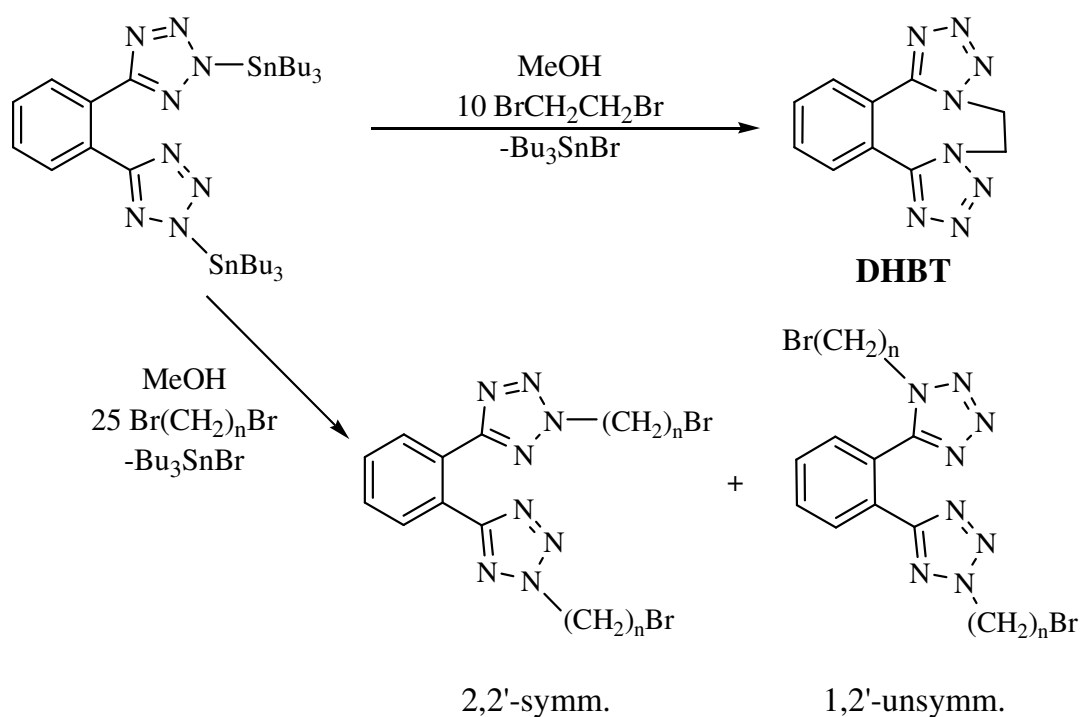
schrieben, untersuchten sie die ^1H - und ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen verschiedener Carbonsäuresilylester $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}(\text{OCOR})_n$. Danach sollte die chemische Verschiebung der Methylprotonen im Vergleich zu der im Kapitel 2.1.1.0 diskutierten von **2a** in einem Bereich bei 0,4 bis 0,5 ppm liegen. Mit Singulets bei 0,80 ppm in DMSO bzw. 0,98 ppm in DMF liegen diese beiden ^1H -chemischen Verschiebungen außerhalb des erwarteten Bereichs, die chemische Verschiebung in DMF sogar signifikant. Allerdings muss dabei auch berücksichtigt werden, dass die Verbindung **2a** in DME ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wurde und **2a** im Vergleich zu **2b** und **2c** Resonanz für die Methylprotonen bei merklich zu hohem Feld zeigt.

Vergleicht man die ^1H -NMR-Resonanz mit den von W. M. McFarlane und J. M. Seaby untersuchten Estern, so würde man bei diesem Verschiebungsbereich entweder einen Säureester $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOR})_2$ mit einem sehr stark elektronenziehenden Rest R erwarten, wie z. B. $\text{R} = \text{CF}_3$, oder einen Ester mit drei Carboxylgruppen $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCOR}')_3$, mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ oder CH_2F . Unter den gegebenen Bedingungen kann diese zusätzliche Abschirmung der Methylprotonen nur auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse am Silicium hindeuten. Diese Änderung sollte auch an der ^{13}C -chemischen Verschiebung der Methylgruppen zu beobachten sein und sollte sich merklich auf die ^{29}Si -chemische Verschiebung auswirken.

Aussagekräftig in Bezug auf die Bindungsverhältnisse sind die beiden NMR-Resonanzen des Tetrazolkohlenstoffatoms C_5 und des dazu α -ständigen Phenylkohlenstoffatoms C_a . Diese Resonanzen sind im Verhältnis zu den in 2.1.1.0 diskutierten Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzolen **2** deutlich hochfeldverschoben. In DMSO zeigen C_5 und C_a Singulets bei 154,1 und 123,7 ppm, bzw. in DMF Singulets bei 156,0 und 125,2 ppm. Damit zeigen sie Resonanzen im Bereich der unsubstituierten Bis(tetrazol-5-yl)benzole, bei denen im Allgemeinen das *1H*-Tautomer im Gleichgewicht überwiegt.

Ein zum Vergleich interessantes Molekül stellt das von P. A. Bethel, M. S. Hill, M. F. Mahon und K. C. Molloy in einer Reaktion des 1,2-Bis(2,2'-tri-n-butylstannyltetrazol-5-yl)benzols mit einem zehnfachen Überschuss an 1,2-Dibromethan dargestellte 9,10-Dihydroditetrazolo[5,1-a:1',5'-e][2,5]benzodiazocin **DHTB** dar, das ein über die Positionen N_1 und N_1' ethylenverbrücktes Bis(tetrazol-5-yl)benzol darstellt (Schema 2-4)^[88]. Die ausschließliche Verbrückung über die Tetrazolstickstoffatome in Position 1 konnten sie mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen be-

stätigen. Unsymmetrisch 1,2'- oder symmetrisch 2,2'-disubstituierte Cyclophane erhielten sie bei ihren Untersuchungen nicht. Diese waren über die Reaktion längerkettiger α,ω -Dibromalkane mit 1,2- und 1,3-Bis(tri-n-butylstannyltetrazol-5-yl)benzolen zugänglich. Zu demselben Ergebnis waren bereits W. Ried und S. Aboul-Fetouh gekommen, die Reaktionen des 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzols mit α,ω -Dibromalkanen und Triethylamin in Dichlormethan untersucht hatten^[89]. Sie erhielten bei den Reaktionen von α,ω -Br(CH₂)_nBr mit Kettenlängen ab n = 5 Produktgemische aus symmetrischen 2,2'- und unsymmetrisch 1,2'-substituierten Cyclophanen und bei einer Kettenlänge von n = 3,4 polymere Verbindungen. Im Gegensatz zu P. A. Bethel, M. S. Hill, M. F. Mahon und K. C. Molloy erhielten sie keine monomeren symmetrischen 1,1'-verbrückten Cyclophane.



Schema 2-4: Darstellung des 9,10-Dihydroditetrazolo[5,1-a:1',5'-e][2,5]benzodiazocin (DHBT) sowie der 2,2'-symmetrisch und 1,2'-unsymmetrisch disubstituierten 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzole ausgehend von 1,2-Bis(tri-n-butylstannyltetrazol-5-yl)benzol

Vergleicht man das ¹³C-NMR-Spektrum von **DHBT** mit den 2,2'-disubstituierten Verbindungen 1,2-Bis(tri-n-butylstannyltetrazol-5-yl)benzol und dem in 2.1.1.0 bereits diskutierten 1,2-Bis(triethylstannyltetrazol-5-yl)benzol, so zeigen sich signifikante Unterschiede bei den chemischen Verschiebungen der Tetrazolkohlenstoffatome und den dazu α -ständigen Phenylkohlenstoffatomen C_a. So wird für die C5-Atome des **DHBT** ein Singulett bei 153,2 ppm und für die C_a ein Singulett bei 125,5 ppm beobachtet. Diese beiden Resonanzen belegen an Hand der Verschiebungsbereiche eindeutig, dass **DHBT** in Lösung

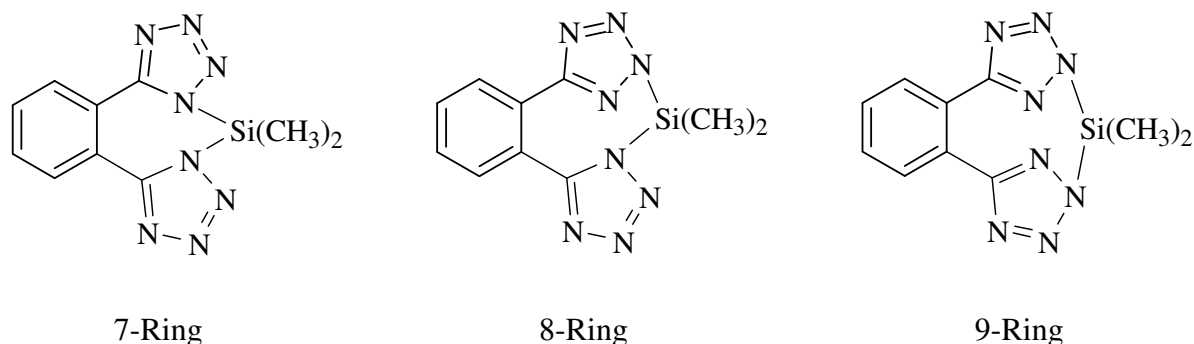
ebenso wie im Festkörper ausschließlich über die beiden Stickstoffatome in Position 1 verbrückt ist. Im Gegensatz dazu werden für die beiden 2,2'-disubstituierten Verbindungen, 1,2-Bis(tri-n-butylstannyltetrazol-5-yl)benzol und 1,2-Bis(triethylstannyltetrazol-5-yl)benzol, für C5 und C_a jeweils Singulets bei 161,2 ppm und bei 129,9 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum erhalten, ähnlich wie bei **2a** (siehe 2.1.1.0).

P. A. Bethel, M. S. Hill, M. F. Mahon und K. C. Molloy konnten weiterhin in ihrer Untersuchung zeigen, dass bei Reaktionen von längerkettigen α,ω -Dibromalkanen mit 1,2- und 1,3-Bis(tributylstannyltetrazol-5-yl)benzol ebenso wie bei W. Ried und S. Aboul-Fetouh sowohl die symmetrischen 2,2'-, als auch die unsymmetrischen 1,2'-Cyclophane entstehen.

Für die Aufklärung der Konstitution sehr interessante Ergebnisse ergeben sich aus den Reaktionen der Bis(tributylstannyltetrazol-5-yl)benzole mit einem 25-fachen Überschuss an α,ω -Dibromalkanen. Dabei bilden sich nicht mehr die Cyclophane sondern offenkettige 2,2'-symmetrisch und 1,2'-unsymmetrisch disubstituierte Bis(tetrazol-5-yl)benzole, zum Beispiel 1,2-Bis(1,2'-bromopentyltetrazol-5-yl)benzol. Bei den unsymmetrisch disubstituierten Verbindungen zeigen sich in den ¹³C-NMR-Spektren erwartungsgemäß komplexere Spinsysteme, da auf Grund der verloren gegangenen Symmetrie ausschließlich inäquivalente Kohlenstoffatome vorliegen. So werden neben zwei verschiedenen Singulets für die inäquivalenten Tetrazolkohlenstoffatome, die sich um 10 ppm unterscheiden, auch zwei verschiedene Resonanzen für die inäquivalenten Phenylkohlenstoffatome C_{a(a')} detektiert, die sich ebenfalls signifikant um 5 ppm unterscheiden.

In Analogie dazu sollten je nach Konstitution von **4** bei unsymmetrischer Substitution jeweils zwei signifikant verschiedene Resonanzen für C5(5') und C_{a(a')} detektierbar sein oder bei symmetrischer Substitution nur jeweils ein Signal, aber mit charakteristischen chemischen Verschiebungen, je nach Konstitution.

Die drei denkbaren Regioisomere sind ein Siebenring, bei dem die Dimethylsilylengruppe jeweils über N1 bzw. N1' an die Tetrazolringe gebunden ist, ein Neunring bei dem die Bindung über N2 bzw. N2' erfolgt und ein Achtring, der in zwei mesomeren Strukturen existiert, bei dem eine gemischte Koordination über N1 und N2' vorliegt. Zusätzlich ist auch ein tautomeres Gleichgewicht zwischen den drei Regioisomeren möglich.



Schema 2-5: Mögliche Regioisomere des N,N'-Silacyclophans 4

Unberührt von den möglichen Konstitutionen ist auch eine oligomere Verbindung denkbar, etwa ein Dimer, für das die gleichen charakteristischen Merkmale im ^{13}C -NMR-Spektrum gelten.

Vergleicht man die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der C5 bzw. C_a von **4** mit **DHBT**, den bisher diskutierten 2,2'-disubstituierten und den unsymmetrisch disubstituierten Bis(tetrazol-5-yl)benzolen, so deutet zum einen die Anzahl der Resonanzen und zum anderen deren Verschiebungsbereich darauf hin, dass bei **4** in Lösung die Bindung der Dimethylsilylengruppe weitestgehend über die N1-Atome der Tetrazolringe erfolgt, im Gegensatz zu den Trimethylsilyltetrazolen **2** (Tabelle 2-5).

Trotz unterschiedlicher Lösungsmittel wird die beschriebene Tendenz ersichtlich. **4** kann nicht unsymmetrisch substituiert sein, da für diesen Fall zu wenige Resonanzen detektiert werden. Ferner sind die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der 2,2'-symmetrisch disubstituierten Bis(tetrazol-5-yl)benzole merklich von den für **4** gefundenen verschieden, so dass auf dieser Grundlage ebenfalls die ausschließliche Bindung der Dimethylsilylengruppe über die Tetrazolstickstoffatome in Position 2 ausgeschlossen werden kann. Die für C5 und C_a gefundenen ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen in DMSO stimmen nahezu exakt mit denen für **DHBT** in MeOH-d₄ überein. Die im Vergleich dazu etwas zu tieferem Feld verschobenen Signale in DMF passen ebenfalls besser zu **DHBT**. Somit scheint **4** in Lösung entweder als 1,1'-Regioisomer oder in einem tautomeren Gleichgewicht vorzuliegen, dessen Gleichgewichtslage auf die Seite des 1,1'-Regioisomers verschoben ist.

Tabelle 2-5: Vergleichende Übersicht der signifikanten ^{13}C -NMR-Verschiebungen bei Substitution über unterschiedliche Tetrazol-N-Atome

Molekül	LM	^{13}C -chemische Verschiebungen [ppm]	
		C5	C _a
2a ^[81]	DME	160,5	127,0
4 ^[*]	DMSO	154,1	123,7
DHBT ^[88]	MeOH-d ₄	153,2	123,5
2,2'-symm ^[88]	CDCl ₃	164,1	127,1
1,2'-unsymm ^[88]	CDCl ₃	153,8 (N1)	122,7 (N1)
		162,7 (N2')	127,3 (N2')

*Diese Arbeit

Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe variieren etwas in Abhängigkeit des Lösungsmittels. In DMF zeigen die Methylgruppen Resonanz bei 2,5 ppm, in DMSO bei 0,1 ppm. Im Vergleich zum Edukt $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, das bei 6,0 ppm Resonanz zeigt, sind sie deutlich hochfeldverschoben. Im Vergleich zum Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol zeigen sie aber den durch die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen erwarteten Tieffeldshift.

In Analogie zu den Untersuchungen von W. M. McFarlane und J. M. Seaby sollte die Dimethylsilylengruppe Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum um 7 ppm zeigen, bei einem pK_S -Wert von ca. 4 für **3a**. Einen weiteren Anhaltspunkt für die zu erwartende ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung für die Dimethylsilylengruppe könnten die Arbeiten von H. Jancke und G. Engelhardt geben. In ihrer Untersuchung von 1973 verglichen sie Siloxane mit Silazanen und konnten zeigen, dass der Verschiebungsbereich, in dem Silazane vorliegen, kleiner ist, als der der analogen Siloxane, und dass die Dimethylsilazane Resonanz bei tieferem Feld zeigen als die entsprechenden Dimethylsiloxane^[90]. Die von ihnen untersuchten Polymethylsilazane zeigten Resonanz im Bereich von -1,4 bis -8,2 ppm.

Daher waren die erhaltenen Ergebnisse der $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -spektroskopischen Untersuchungen unerwartet, aber sehr interessant. **4** zeigt in DMSO Resonanz bei -65,4 ppm und in DMF bei -69,6 ppm. Damit liegt die hier gefundene Resonanz, je nach Vergleichsverbindung, um ca. 60 bis 75 ppm zu höherem Feld verschoben. Dafür gibt es mehrere mögliche Gründe. Zum einen wird die Dimethylsilylengruppe durch die direkte räumliche Nähe der beiden Tetrazolringe des Chelatliganden sterisch stark abgeschirmt. Dies führt analog zum

Schweratomeffekt, wie im Falle der Bromo- und Iodosilane, zu hohen Elektronendichten in der direkten Nachbarschaft des Siliciums und damit zu stark hochfeldverschobenen ^{29}Si -NMR-Resonanzen. Dieser Effekt dürfte aber bei zwei planaren Tetrazolringen nicht für einen Hochfeldshift in der Größenordnung von 60 bis 70 ppm reichen.

Stark hochfeldverschobene ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen sind auch typisch für hypervalente Siliciumverbindungen. Sehr anschaulich wird dies bei den Untersuchungen von R. K. Harris, J. Jones und S. Ng^[91].

Bei ihrem Vergleich substituierter Triethoxysilane mit 1-substituierten (2,2',2''-Nitrilotriethoxy)silanen konnten sie zeigen, dass es im Falle der letztgenannten Verbindungen zu Hochfeldverschiebungen der ^{29}Si -NMR-Resonanzen um ca. 20 – 30 ppm, bei gleichzeitiger Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Resonanzen der direkt an das Siliciumatom gebundenen Alkyl- bzw. Arylsubstituenten kommt. Dieser Tieffeldshift für α -ständige C-Atome liegt bei etwa 10 ppm.

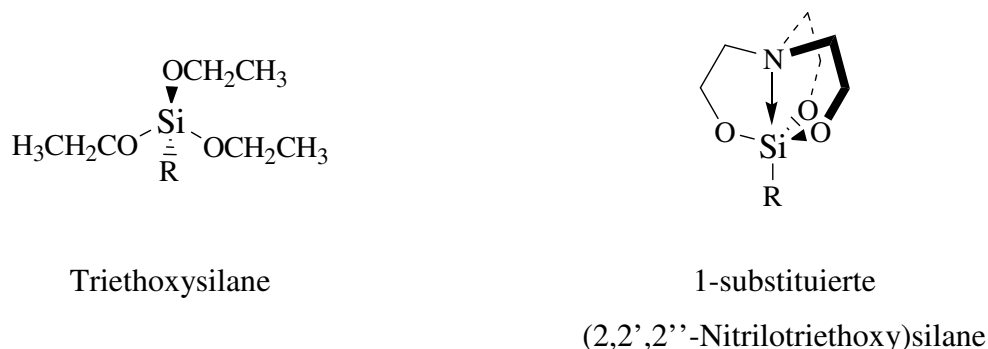


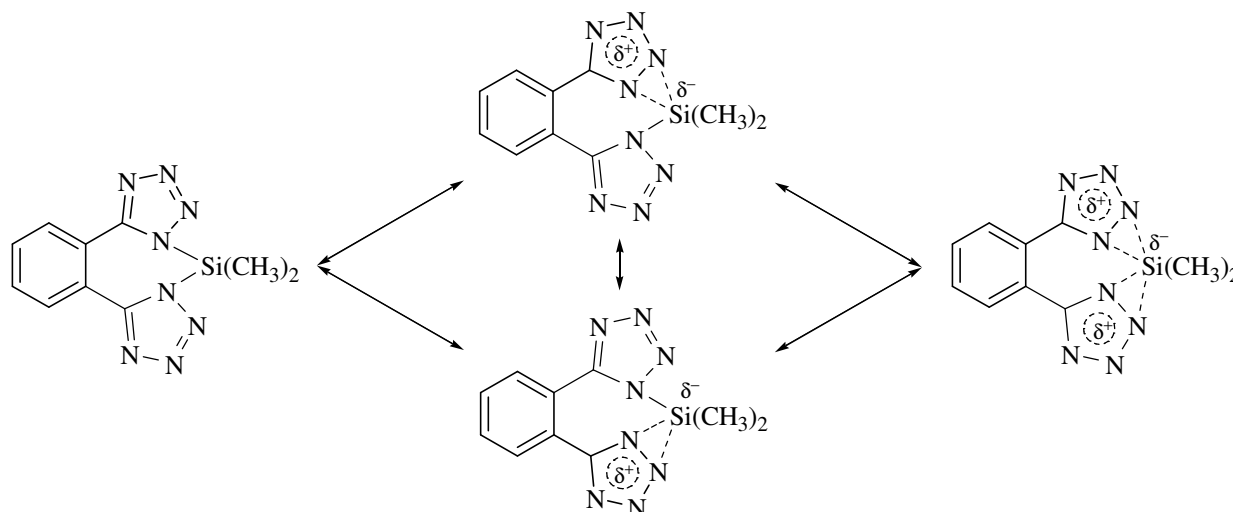
Abbildung 2-7: Die von R. K. Harris, J. Jones und S. Ng untersuchten Silane

Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen B. J. Helmer und R. West bei ihren Untersuchungen zum Übergang von vierfach zu fünffach koordiniertem Silicium^[92]. Dabei verglichen sie Phenylsilane mit Arylsilanen, die in *ortho*-Position einen $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten besitzen, und die Temperaturabhängigkeit eines möglichen Gleichgewichtes zwischen offener vierfachkoordinierter und geschlossener fünffachkoordinierter Form (Schema 2-6). Bei mono- bis trisubstituierten Halogensilanen fanden sie zum einen signifikante Verschiebungen zu hohem Feld für die ^{29}Si -NMR-Resonanzen bei Einführung des $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten in *ortho*-Position und zum anderen eine merkliche Temperaturabhängigkeit dieser Resonanzen. Daraus schlossen sie, dass es unter diesen Bedingungen zu einem Gleichgewicht zwischen der offenen tetrakoordinierten und der geschlossenen pentakoordinierten Form kommt, das sich bei

einer Temperaturniedrigung weiter auf die Seite des fünffachkoordinierten Silans verschiebt. Die Differenzen zwischen der offenen vierfachkoordinierten und der fünffachkoordinierten Form bestimmten sie zu 20 bis 68 ppm, je nach Anzahl und Art der Substituenten. Dabei lagen die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen der von ihnen untersuchten pentakoordinierten Silane im Bereich von -5 bis -103 ppm. Sie fanden weiterhin heraus, dass die Einführung des $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten keinen signifikanten Einfluss auf die ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung bei Alkoxysilanen, mit $\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{CH}_3$ oder OR hatte. Für dieses Ergebnis machten sie einerseits die Unfähigkeit der Si-O-Bindung sich aufzuweiten und andererseits die Möglichkeit einer Rückbindung verantwortlich.

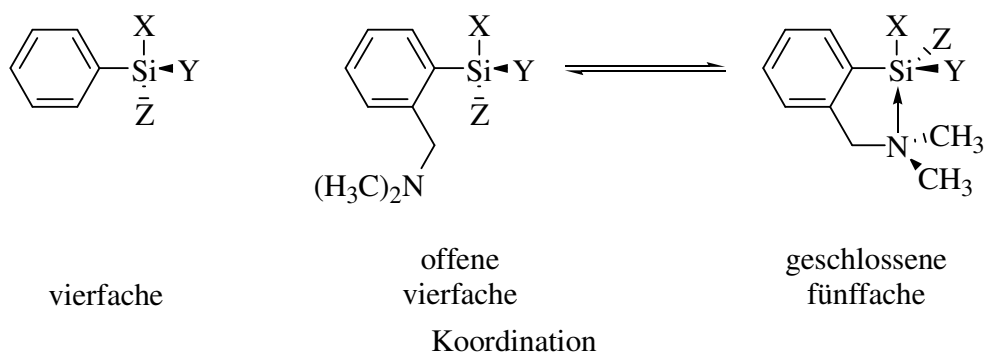
Gerade auf Grund der Möglichkeit zur Ausbildung tautomerer, intramolekularer Gleichgewichte bietet sich der Bis(tetrazol-5-yl)benzolligand an, mit Silicium Verbindungen höherer Koordination auszubilden. Auch sind aus der Übergangsmetallchemie bereits Azolverbindungen höherer Koordination bekannt und für Tetrazole zeigen MO-Rechnungen, dass die η^2 -Koordination bei Modellverbindungen um ca. 10 kJmol^{-1} günstiger ist als die η^1 -Koordination^[93].

Gleichzeitig mit der Ausbildung einer zusätzlichen Koordination eines Tetrazolrings zum Silicium würde eine Schwächung der Si-C-Bindung zu den Methylgruppen einhergehen, und damit eine Entschirmung der Methylgruppe. Genau dies wird in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren beobachtet. Wie hoch der mesomere Anteil der hypervalenten Siliciumverbindung an der wirklichen Struktur in Lösung ist, lässt sich aber nicht genau feststellen (Schema 2-7).



Schema 2-7: Gleichgewicht zwischen tetra-, penta- und hexakoordiniertem Silicium bei **4**

Somit dürfte die ungewöhnliche ^{29}Si -NMR-Verschiebung sowohl auf eine erhöhte Koordination, als auch auf die beidseitige sterische Abschirmung durch die beiden Tetrazolringe zurückzuführen sein. Folglich sollte **4** in Lösung in einem tautomeren Gleichgewicht zwischen tetra- und pentakoordiniertem Silicium vorliegen, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des pentakoordinierten Siliciums liegen sollte, ein Tetrazolring daher η^2 -gebunden ist.

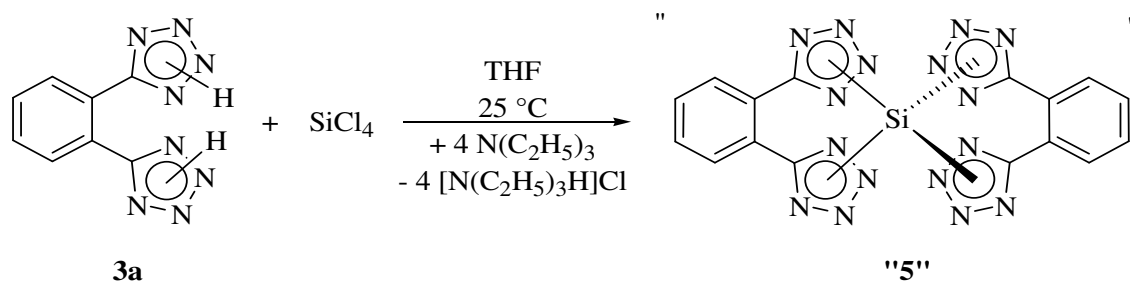


Schema 2-6: Phenylsilan und Gleichgewicht des untersuchten Arylsilans

Die Frage, welchen Anteil die sterische Abschirmung der beiden Tetrazolringe an der ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung hat, sollte sich durch den Austausch der beiden Methylgruppen durch eine weitere Bis(tetrazol-5-yl)benzolgruppe zeigen. Bei einer tetraedrischen Anordnung der Tetrazolringe um das Siliciumatom sollte dies sterisch vollkommen abgeschirmt sein und Verschiebungen im Bereich des SiBr_4 bzw. SiI_4 zeigen. Daher wurde im Folgenden die Darstellung des homoleptischen Silans $\text{Si}(\text{BTB})_2$ durch die Reaktion von SiCl_4 mit dem intermediär hergestellten 1,2-BTB-Dianion untersucht.

2.1.3.0 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzol (3a) und Triethylamin

Bei der Reaktion des Bis(tetrazol-5-yl)benzoldianions, das in THF in situ dargestellt wird, und einer SiCl_4 -THF-Lösung fällt augenblicklich ein äußerst voluminöser, gummiartiger, weißer Feststoff aus. Dieser ließ sich im Gegensatz zu den in Kapitel 2.1.1.0 und 2.1.2.0 besprochenen Reaktionsprodukten nicht sauber erhalten, sondern enthielt immer Verunreinigungen an Triethylammoniumchlorid.



Schema 2-8: Reaktion von 3a mit Triethylamin und Siliciumtetrachlorid

Daher erschien es sinnvoll, eine Probe des Feststoffgemisches vollständig in einem geeigneten Lösungsmittel aufzunehmen und ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR spektroskopisch zu untersuchen. Mittels des stark koordinierenden Lösungsmittels DMF ließen sich geeignete, dunkelbraune Lösungen des Gemisches erhalten.

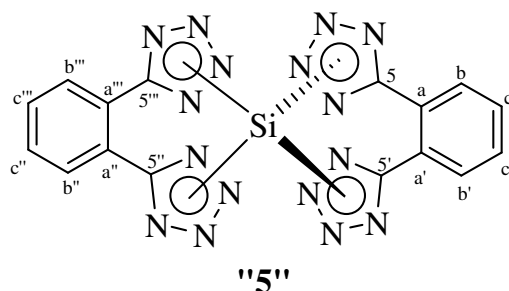


Abbildung 2-8: Mögliche Struktur des Reaktionsproduktes von **3a** mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und SiCl_4

Im ^1H -NMR-Spektrum der dunkelbraunen DMF-Lösung werden lediglich die dominanten Resonanzen des $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]^+$ detektiert. Dies bestätigt aber lediglich die erwartete Neutralisation von **3a** mit Triethylamin. Rückschlüsse auf eine mögliche Reaktion des gebildeten BTB-Dianions mit SiCl_4 , können nicht gezogen werden. Mögliche Resonanzen für Phenylprotonen eines BTB-Fragments können aber durch das Lösungsmittelsignal des DMF bei 8,01 ppm überlagert sein. Bereits im ^1H -NMR-Spektrum von **4** in DMF waren die Resonanzen der Phenylgruppe zum Teil überlagert.

Im Gegensatz zu dem ^1H -NMR-Spektrum in DMF werden im ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die für das BTB-Fragment charakteristischen Verschiebungen gefunden. Hierbei wird bei 157,0 ppm ein Singulett für die vier Tetrazolkohlenstoffatome, bei 125,2 ppm ein schmales Multiplett für die zu den Tetrazolringen α -ständigen Phenylkohlenstoffatome $\text{C}_{\text{a},\text{a}',\text{a}'',\text{a}'''}$, sowie bei 130,8 und 130,5 ppm zwei Dubletts mit $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von jeweils ~ 164 Hz bzw. ~ 162 Hz für die Phenylkohlenstoffatome $\text{C}_{\text{b},\text{b}',\text{b}'',\text{b}'''}$ und $\text{C}_{\text{c},\text{c}',\text{c}'',\text{c}'''}$ detektiert. Hieraus kann geschlossen werden, dass unter den gewählten Messbedingungen alle vier Tetrazole und folglich die beiden Phenylringe NMR-spektroskopisch äquivalent sind.

Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten mit den in 2.1.1.0 und 2.1.2.0 dargestellten Bis(tetrazol-5-yl)benzolsilanen **2a** und **4** zeigt, dass die hier gefundene ^{13}C -Resonanz des C5-Kohlenstoffs von "5" näher an der des **4** als an der des **2a** liegt. Die ^{13}C -NMR-Resonanz für die C_α -Kohlenstoffe der BTB-Fragmente von "5" stimmen sogar exakt mit der von **4** überein (Tabelle 2-6).

Tabelle 2-6: Übersicht über die ^{13}C -NMR-Daten der dargestellten 1,2-BTB-Silane

Molekül	LM	^{13}C -chemische Verschiebungen [ppm] [*]			
		C5	C _a	C _b	C _c
2a	DME	160,5	127,0	130,7	130,6
4	DMF	156,0	125,2	131,2	130,8
	DMSO	154,1	123,7	130,3	129,7
”5”	DMF	157,0	125,2	130,8	130,5
3a	DMF	156,0	125,5	131,7	131,4

^{*}Diese Arbeit

Ausgehend von diesen Ergebnissen scheinen die Bindungsverhältnisse des Siliciums in **4** und „**5**“ sehr ähnlich zu sein und die Substitution der Tetrazolringe weitestgehend über die Position N1 zu erfolgen. Wahrscheinlich ist, dass auch „**5**“ in einem Gleichgewicht zwischen verschiedenen Regioisomeren vorliegt, ähnlich wie in Schema 2-7 für **4** beschrieben, nur dass im Falle des „**5**“ vier statt zwei Tetrazolringe die Möglichkeit besitzen, η^2 - bzw. η^1 -Bindungen einzugehen.

Und ebenso besteht auch bei „**5**“ wiederum die Möglichkeit, dass das BTB-Fragment nicht chelatisierend sondern als Brückenligand fungiert (Abbildung 2-9). Einen Hinweis auf die Bindungsverhältnisse sollte eine ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches liefern.

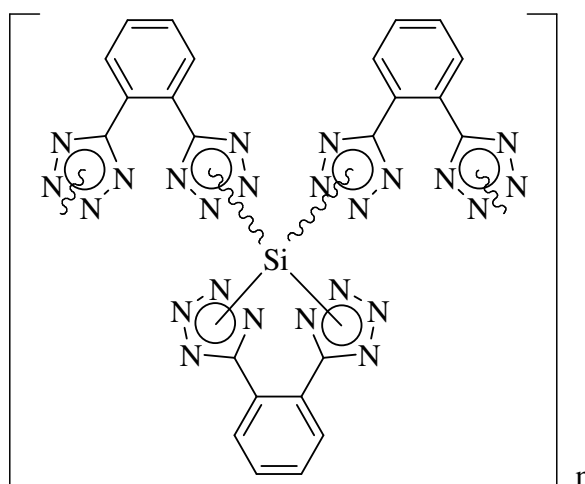


Abbildung 2-9: Mögliche oligomere bzw. polymere Struktur von „**5**“, mit chelatisierenden (unten) bzw. verbrückenden (oben) BTB-Liganden

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird auf Grund der geringen Löslichkeit nur ein schwaches Signal bei -73 ppm detektiert. Diese chemische Verschiebung ist im Vergleich zur Resonanz von **4** nur um etwa 3 ppm zu höherem Feld verschoben.

Daher scheint die in 2.1.2.0 diskutierte Beteiligung der sterischen Abschirmung durch das BTB-Fragment an der Hochfeldverschiebung der $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz beim Chelatkomplex gering zu sein. Auf Grund der zu erwartenden Tetraedersymmetrie eines homoleptischen $\text{Si}(\text{BTB})_2$ -Moleküls und einer damit einhergehenden vollkommenen Abschirmung des Siliciumatoms sollte eine wesentlich stärkere Hochfeldverschiebung als 3 ppm im Vergleich zu **4** beobachtet werden.

Für die Hochfeldverschiebung der $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -chemischen Verschiebungen von **4** und **5** scheint also weitestgehend die Erhöhung der Koordination am Silicium von vier, wie im Falle von **2**, auf fünf zurückzuführen zu sein. Eine Hexakoordination am Silicium ist unwahrscheinlich, da in diesem Fall die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebung weiter zu höherem Feld verschoben sein sollte.

2.1.4.0 Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktionen von Bis(tetrazol-5-yl)-benzol-Derivaten mit Chlorsilanen

Auf der Grundlage der unter 2.1.0.0 diskutierten Reaktionen wird deutlich, dass Bis(tetrazol-5-yl)silane durch nucleophile Substitution an Chlorsilanen darstellbar sind.

Dabei entstehen bei den Reaktionen des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit den Isomeren **1** die Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzole **2** in hohen Ausbeuten. Diese lassen sich als weiße Pulver isolieren, sind äußerst hydrolyseempfindlich, und ihre thermische Stabilität nimmt in der Reihenfolge *ortho* \ll *meta* $<$ *para* zu.

Bei der Reaktion des $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit **1a** entsteht in 35%iger Ausbeute das N,N'-Silacyclophan **4**, das ebenso wie die Isomere **2** als weißes, feines Pulver isoliert werden kann und sehr hydrolyseempfindlich ist. Mit einem Zersetzungspunkt von 148 °C ist **4** thermisch merklich stabiler als die Isomere **2**.

Wird SiCl_4 als Chlorsilan mit dem in situ dargestellten 1,2-BTB-Dianion umgesetzt, kann NMR-spektroskopisch das Silyltetrazol **5** nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den unter 2.1.1.0 und 2.1.2.0 dargestellten Silyltetrazolen **1** und **2** kann **5** bislang nicht analysenrein isoliert werden, sondern wurde mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]\text{Cl}$ verunreinigt als zäher, weißer Feststoff erhalten.

Die 5 hergestellten Silane, **2a-c**, **4** und **5**, unterscheiden sich merklich in ihren Löslichkeiten. **2a** löst sich am besten in wenig polaren Lösungsmitteln wie THF oder DME. Die Isomere **2b-c** lösen sich zwar auch noch gut in DME, aber bereits besser in den polarerer Lösungsmitteln DMF und DMSO. **4** ist bereits schwerlöslich in Ethern und **5** unlöslich. Letzteres ließ sich nur noch in den polaren, stark koordinierenden Lösungsmitteln DMF und DMSO lösen.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Bis(tetrazol-5-yl)benzolsilane ergab, dass sie in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen und dieses, im Falle der Isomere **2**, weitestgehend auf der Seite der 2,2'-Regioisomere liegt. Die Siliciumatome der Isomere **2** sind NSiC_3 tetrakoordiniert. Im Gegensatz dazu deuten die signifikanten Verschiebungen der $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen von **4** und **5** zu höherem Feld darauf hin, dass sie hypervalente Verbindungen darstellen, in denen die Siliciumatome pentakoordiniert vorliegen, so dass hier an den N-Si-Bindungen die Positionen N1 und N2 gleichzeitig beteiligt sind.

Insgesamt passen sich die hier gefundenen Ergebnisse gut in die Reihe der bekannten 5-Aryltetrazole ein, zu denen es zahlreiche Untersuchungen gibt.

Von **2a** konnte ein Kristall für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Diese zeigte, dass **2a** im Festkörper nicht als 2,2'-Regioisomer vorliegt, sondern die Tetrazolringe je einmal über Position N1 und N2 trimethylsilyliert sind. Dabei dreht sich der N1-substituierte Tetrazolring zum Abbau sterischer Wechselwirkungen um ca. 87° aus der Molekülebene heraus, der 2-substituierte Tetrazolring nur um ca. 8° . In der Sekundärstruktur von **2a** lagern sich die Moleküle paarweise zusammen und zwar derart, dass die Phenylringe nahezu parallel zueinander sind. Dabei weisen die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen voneinander weg und der kürzeste Abstand zwischen den beiden Molekülen ist mit 370,1(1) ppm deutlich zu lang für eine intermolekulare Wechselwirkung. In der Tertiärstruktur besetzen vier dieser Molekülepaare

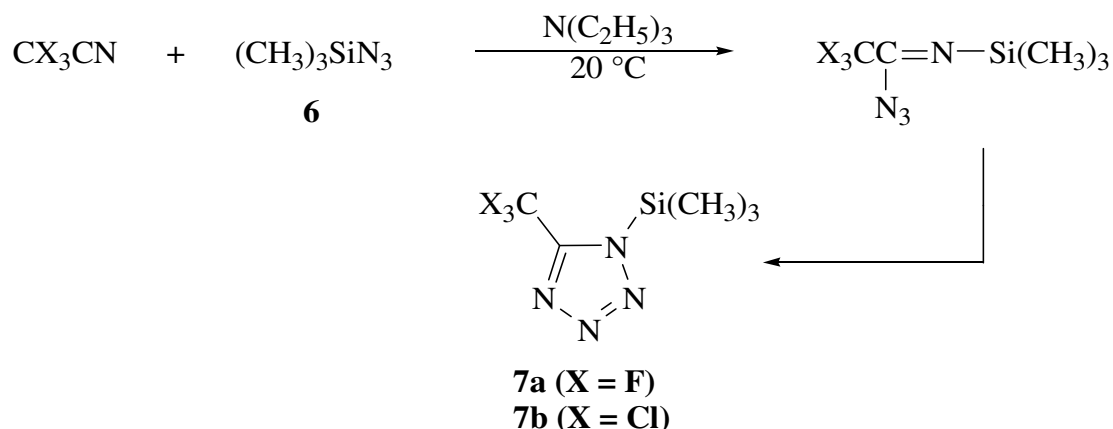
die vier der acht Ecken eines Würfels. Zwischen den Molekülpaaren besteht auf Grund des großen Abstandes von über 500 pm keine Wechselwirkung.

Unbekannt in der Reihe der 5-Aryltetrazole sind bisher allerdings das 5-Pentafluorphenyltetrazol bzw. dessen Derivate. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Synthese eines 5-Pentafluorphenyltetrazols untersucht. Im Rahmen dieser Umsetzung eines elektronenarmen Nitrils wurde zusätzlich die Reaktion des Tricyano-s-triazins untersucht, da bisher kein homoleptisches Tetrazol-5-yltriazin bekannt ist und Triazine wie Tetrazole als geeignete Kandidaten zur Ausbildung supramolekularer Systeme bzw. leitfähiger Polymere gelten.

2.2.0.0 Synthesewege zur Darstellung neuartiger bifunktioneller 5-substituierter N-Trialkylelementtetrazole

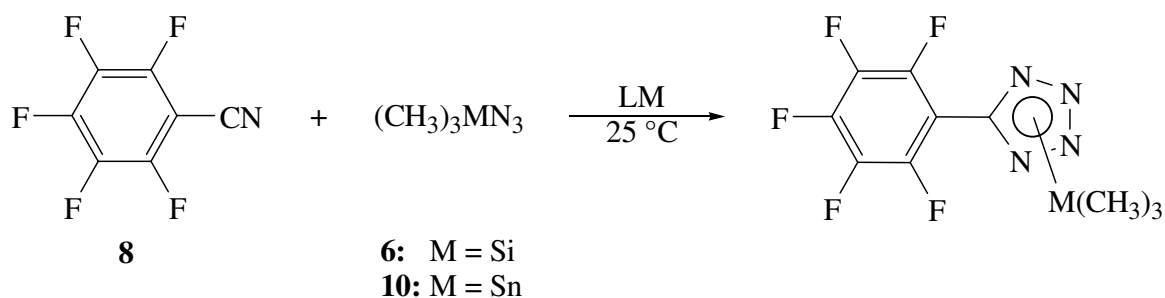
5-Pentafluorphenyltetrazole sind über den heute gängigen Syntheseweg zur Darstellung von Tetrazolen, über die Reaktion anorganischer Azide mit organischen Nitrilen (Schema 1-4 (c)), nicht zugänglich. A. J. Miller und J. Parker konnten in ihren Untersuchungen zum Einfluss dipolarer aprotischer Lösungsmittel auf die nucleophile aromatische Substitution zeigen, dass durch Substituenten mit negativem induktivem und mesomerem Effekt die *para*-ständige C-F-Bindungen des Phenylrings aktiviert wird und es in Abhängigkeit des Nucleophils zu Substitutionen dieses Fluoratoms in *para*-Position kommt^[94]. Bei den von ihnen untersuchten Reaktionen des 4-Fluornitrobenzols mit Natriumazid und Tetraethylammoniumazid in verschiedenen Lösungsmitteln reichte die Nucleophilie des Azidions aus, um 4-Azidonitrobenzol zu bilden.

Alternativ dazu bietet sich die Reaktion entsprechend Schema 1-4 (a) an, bei der Pentafluorbenzonnitril mit einem Organoelementazid umgesetzt wird. In der analogen Reaktion konnten 1979 L. A. Lazukina und V. P. Kukhar die elektronenarmen Nitrile, Trifluor- und Trichloracetonnitril, durch die Reaktion des Azidotrimethylsilans **6** zu den entsprechenden 5-Trihalogenmethyl-1-trimethylsilyltetrazolen **7** umsetzen (Schema 2-9)^[95].



Schema 2-9: Darstellung der 5-Trihalomethyl-1-trimethylsilyltetrazole **7** aus Trihalomethylnitrilen und Trimethylazidosilan **6**^[95].

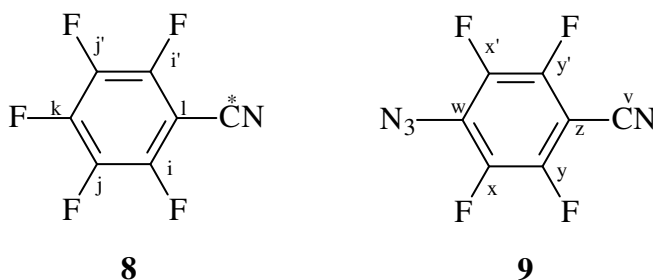
Ausgehend von L. A. Lazukinas und V. P. Kukhars Untersuchung wurde in dieser Arbeit die Reaktion des Pentafluorbenzonnitrils **8** mit den Trimethylelementaziden $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ **6** und $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ **10** untersucht (Schema 2-10).



Schema 2-10: Untersucher Syntheseweg zur Darstellung des Trialkylelement-5-pentafluorphenyltetrazols

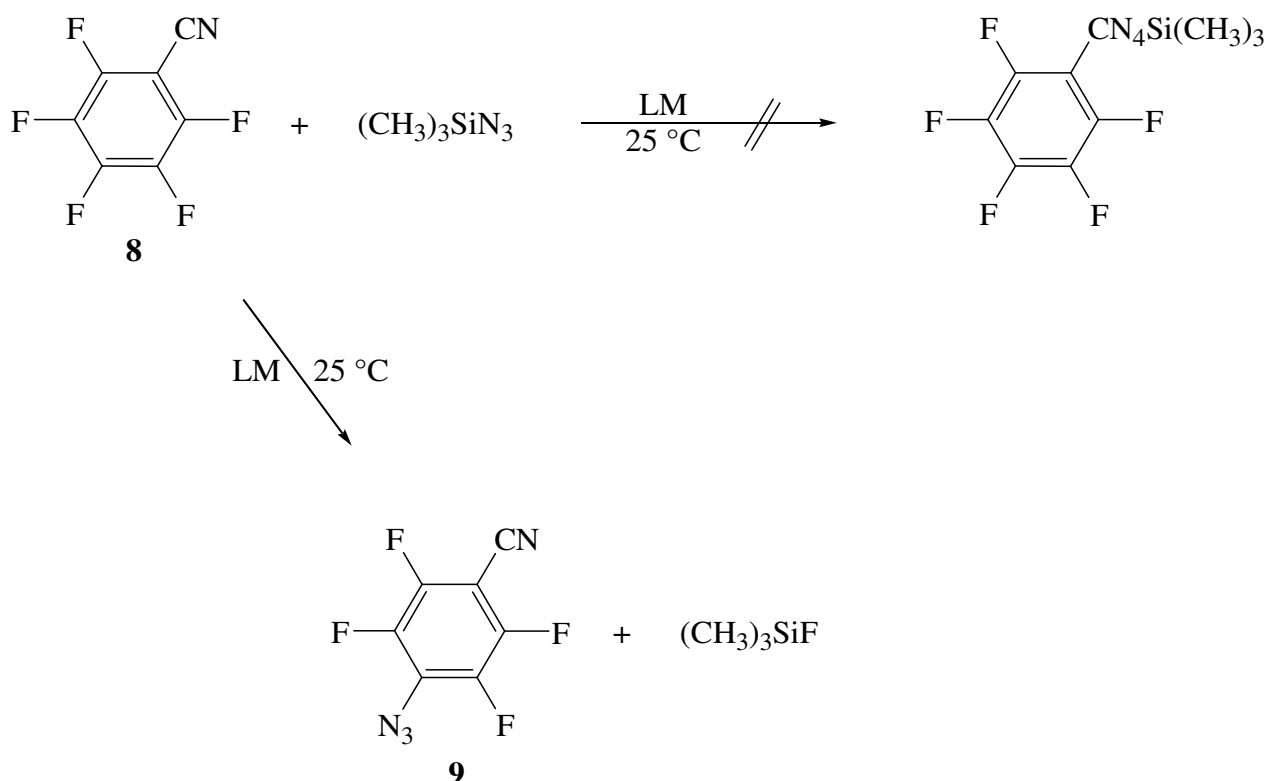
2.2.1.0 Versuche zur Darstellung des N-Trimethylsilyl-5-pentafluorphenyltetrazols durch Cycloaddition des Pentafluorbenzonitrils (8) mit Azido-trimethylsilan (6)

Die Reaktion von **6** mit **8** wurde sowohl in DMF als auch in Acetonitril untersucht. Dabei wurden klare farblose Lösungen von **6** und **8** unter Rühren bei 25 °C vereinigt. Augenblicklich färben sich die jeweiligen Reaktionsansätze braun und werden nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.



Dabei wird sowohl im ^{19}F -NMR-Spektrum des Ansatzes in DMF als auch in CH_3CN als Hauptsignal kein für C_6F_5 -Verbindung typisches Spektrum beobachtet. Bei -135,5 ppm und -150,4 ppm werden stattdessen zwei Multipletts detektiert, die zu *para*-Azidotetrafluorbenzonitril gehören^[96]. In DMF sind die Signale des Eduktes **8** nur noch ansatzweise zu erkennen. An Hand des Verhältnisses der Integrale über die Resonanzen der *ortho*-Fluoratome $\text{F}_{y(y')}$ und $\text{F}_{i(i')}$ wird der Reaktionsumsatz in DMF zu ca. 98 % und in CH_3CN zu ca. 78 % bestimmt. Zusätzlich wird in beiden Spektren bei -157,1 ppm ein Dezett für Fluorotrimethylsilan detektiert. Die Bildung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ zeigt, dass $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ nicht mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagiert, sondern dass eine nucleophile Substitution des *para*-

Fluoratoms des C_6F_5CN unter Bildung des *para*-Azidotetrafluorbenzonitrils **9** stattfindet (Schema 2-11), analog der Reaktion von NaN_3 mit C_6F_5CN in Aceton^[96] bzw. der Reaktion des NaN_3 mit *para*-Fluornitrobenzol in DMF^[94]. Dazu passt auch die augenblickliche Braunfärbung der Reaktionsansätze, die ebenfalls bei der Reaktion des NaN_3 mit 4-Fluornitrobenzol beobachtet wird.



Schema 2-11: Reaktionsweg des Azidotrimethylsilans mit Pentafluorbenzonitril zu *para*-Azidotetrafluorbenzonitril in DMF und CH_3CN

In DMF werden zwischen -135 und -161 ppm und in CH_3CN zwischen -133 und -151,2 ppm weitere Signale geringer Intensität beobachtet, die entsprechend ihres Verschiebungsbereiches und ihrer Aufspaltungsmuster Polyfluorbenzolen zugeordnet werden können. Die Struktur dieser Polyfluorbenzole wird auf Grund der geringen Intensität der Signale nicht eingehender untersucht.

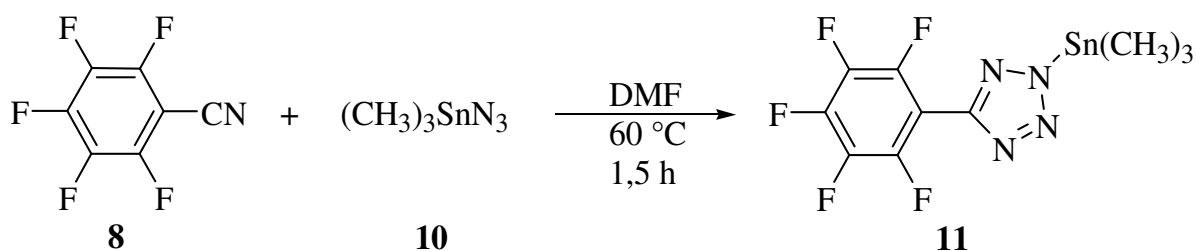
Ein Vergleich der integralen Verhältnisse der Resonanzen von **8** und **9** und denen der entstandenen Polyfluorbenzole zeigt, dass die Reaktion in DMF zwar schneller abläuft, sie in CH_3CN dagegen selektiver ist und weniger Nebenprodukte entstehen.

Zusätzlich zu den Polyfluorbenzolen ist in DMF eine nicht zu vernachlässigende Menge HF entstanden. Dies scheint aus einer Reaktion mit dem aciden Proton des DMF zu stammen, da in Acetonitril kein HF gebildet wird.

Insgesamt wird deutlich, dass die Reaktion von **6** mit **8** nicht zur Bildung eines Pentafluorphenyltetrazols geeignet ist. Die hohe Fluorophilie des Siliciums, die zur Bildung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ führt, dessen Bildungsenergie mit ca. 600 kJ/mol eine nicht zu vernachlässigende zusätzliche Triebkraft darstellt, begünstigt die nucleophile Substitution des Fluors in *para*-Position zur Nitrilfunktion der Benzonnitrile, so dass keine 1,3-dipolare Cycloaddition beobachtet wird. Daher sollte die Substitution durch den Einsatz eines Organoelementazids mit einer geringeren Fluorophilie unterdrückt werden können. Unter ähnlichen milden Bedingungen wie die Trialkylsilane reagieren die entsprechenden Stannane. Die Azidotrialkylstannane wurden bereits in zahlreichen Tetrazolsynthesen erfolgreich eingesetzt^[75,88,97,98]. Gemäß dem HSAB-Prinzip von R. G. Pearson stellen die Trialkylstannane im Vergleich zu den analogen Trialkylsilanen viel weichere Lewis-Säuren dar. Die damit einhergehende geringere Fluorophilie der Stannane ließ es daher sinnvoll erscheinen, die Reaktion des Pentafluorbenzonnitrils mit Azidotrimethylstannan **10** zu untersuchen.

2.2.2.0 Darstellung des 2-Trimethylstannyl-5-pentafluorphenyltetrazols (**11**) durch Cycloaddition des Pentafluorbenzonnitrils (**8**) mit Azidotrimethylstannan (**10**)

Die Reaktion konzentrierter Lösungen von Azidotrimethylstannan **10** und Pentafluorbenzonnitril **8** in DMF verläuft bei 25 °C langsam. Daher wird die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht. Die Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ **11** aus **8** und **10** verläuft unter diesen Bedingungen schnell und selektiv. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und Reinigung des erhaltenen Feststoffs wird $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ als feines, hellbraunes, elementaranalytisch reines Pulver erhalten. Mit 94 % wird **11**, bezogen auf **8**, in hoher Ausbeute erhalten.

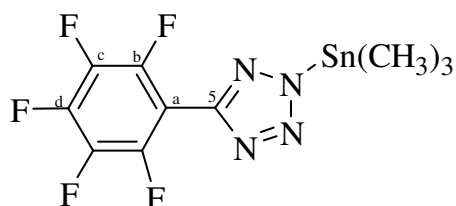


Schema 2-12: Darstellung des 5-Pentafluorphenyl-2-trimethylstannyltetrazols **11**

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.1.0.0 besprochenen Silyltetrazolen zeichnet sich **11** durch eine wesentlich höhere Beständigkeit gegenüber Hydrolyse aus, so dass es als Feststoff kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden.

11 zersetzt sich an der Luft bei 142 °C langsam unter Braunfärbung. Sein Zersetzungspunkt liegt damit deutlich über dem der in Kapitel 2.1.0.0 behandelten Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzole.

11 löst sich schlecht in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether und THF und ist mäßig in Acetonitril und Aceton löslich. Mit polareren, stark koordinierenden Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO lassen sich konzentrierte, intensiv braune Lösungen herstellen, die sich für NMR-spektroskopische Untersuchungen eignen. Für diese Untersuchungen wurden gesättigte DMF-Lösungen verwendet.



11

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein einziges Singulett bei 0,70 ppm mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 130,7 Hz sowie einer $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 69,8 Hz. Dies würde für die ^{117}Sn -Satelliten eine Größe von 67 Hz und für die ^{119}Sn -Satelliten eine Größe von 71 Hz bedeuten. Damit ist die Resonanz im Vergleich zu der des $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ um ca. 0,22 ppm zu höherer Frequenz verschoben. Ferner ist ein Vergleich mit den beiden elektronenarmen 5-Aryltetrazolen, dem von K. Sisido et al. dargestellten 2-Trimethylstannyl-5-(*p*-nitrophenyl)tetrazol-Monohydrat^[97] **MSNT** und dem von K. C. Molloy et al. dargestellten 1,3,5-Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)benzol-Hexahydrat **TSTB**^[98] von Interesse (Tabelle 2-7).

Die ^1H -NMR-Verschiebungen der Methylprotonen der drei Verbindungen sind identisch und die $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten sind es nahezu. Daher ist anzunehmen, dass die Geometrie der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe bei allen drei Verbindungen sehr ähnlich ist. Für **MSNT** und

Tabelle 2-7: Vergleichende Übersicht über die ^1H -NMR-Resonanzen und die $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Methylprotonen der Stannyltetrazole

Verbindung	LM	$\delta(\text{H}_{\text{Me}})$	$^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$
11 ^{*1}	DMF	0,70 (s)	69,8 ^{*2}
MSNT ^[97]	MeOH	0,70 (s)	67/71
TSTB ^[98]	DMSO-d ₆	0,70 (s)	69,1 ^{*2}

^{*1}Diese Arbeit. ^{*2}Die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten konnten nicht getrennt voneinander beobachtet werden. Die Kopplung stellt den Mittelwert zwischen beiden dar.

TSTB wird in Lösung eine Pentakoordination des Zinns angenommen, die durch die gefundenen $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten bestätigt wird. T. P. Lockhart und W. F. Manders fanden 1985 und 1986 bei ihren Untersuchungen zur Strukturermittlung mittels NMR-Spektroskopie Korrelationen zwischen den Größe der $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ - bzw. $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten und dem Winkel θ zwischen den Methylgruppen in Di- und Trimethylzinn(IV)-Verbindungen^[99]. Sie untersuchten dabei u. a. Tetramethylzinn, Di- und Trimethylzinnhalogenide in verschiedenen Lösungsmitteln sowie Di- und Trimethylzinnverbindungen chelatisierender Liganden. So zeigten gerade die Kopplungskonstanten der Halogenide signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel. In stark koordinierenden Lösungsmitteln waren diese deutlich größer als in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie z. B. CH_2Cl_2 oder CCl_4 , was auf die Bildung von Lösungsmitteladdukten hindeutet und damit auf eine Erweiterung der Koordination am Zinn. Zusätzlich verglichen sie ^{13}C -Festkörper-NMR-Daten mit bekannten Kristallstrukturen der Methylzinnverbindungen. Auf diese Art konnten sie für tetra-, penta- und hexakoordinierte Di- und Trimethylstannane die folgenden Korrelationen ableiten (Gl. 2-1 und Gl. 2-2, wobei θ den Me-Sn-Me-Winkel [$^\circ$] und $|^n\text{J}(^{119}\text{Sn}-^x\text{Y})|$ die jeweiligen Kopplungskonstante [Hz] darstellt).

$$|^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})| = 11,4 \cdot \theta - 875 \quad (\text{Gl. 2-1})$$

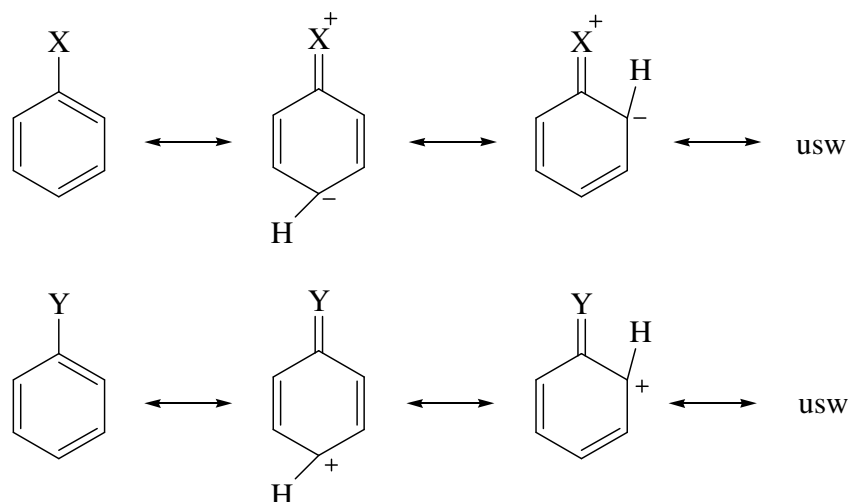
$$\theta = 0,0161 \cdot |^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})|^2 - 1,32 \cdot |^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})| + 133,4 \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Mittels dieser Untersuchungen konnten sie die Abhängigkeit der $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ - und $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante der Methylstannane von dem Me-Sn-Me-Winkel und damit von der Koordination am Zinnatom nachweisen und diese als Sonde zur Ermittlung der Strukturen der Zinnverbindungen in Lösung nutzen. Sie erhielten für vierfach koordinierte $(\text{CH}_3)_n\text{Sn}$ -Verbindungen $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten kleiner als 59 Hz, für fünffach koordinierte

Werte zwischen 64 und 79 Hz und für sechsfach koordinierte $(\text{CH}_3)_n\text{Sn}$ -Verbindungen $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten größer 83 Hz (für $n = 2,3$). Auf Grund dieser Untersuchungen ergibt sich für **11** ein Winkel zwischen den Methylgruppen am Zinn von $120,8^\circ$ und damit eine trigonale Anordnung der Methylgruppen und insgesamt eine Pentakoordination am Zinnatom. Dies stimmt mit dem Trend überein, dass Trialkylstannyltetrazole in Lösung ähnlich wie im Festkörper pentakoordiniert vorliegen. Im Falle einer N_2SnC_3 -Koordination werden dabei zwei Tetrazolringe mittels einer planaren R_3Sn -Gruppe miteinander verbrückt. Auf diese Weise lassen sich supramolekulare Netzwerke aufbauen^[98], die meist nur noch durch stark koordinierende Lösungsmittel wieder in Lösung gebracht werden können. Verbrückende R_3Sn -Gruppen werden ebenso bei Imidazol- und Triazoltrialkylstannanen gefunden^[100]. In Lösung dürfte **11** daher entweder als DMF-Addukt vorliegen, das Zinnatom also NOSnC_3 koordiniert sein oder als Oligomer mit verbrückenden N_2SnC_3 -koordinierten Trimethylstannylgruppen vorliegen. In Analogie zu den Untersuchungen von K. C. Molloy et al. sollte beide Koordinationen zu ^{13}C -NMR-Resonanzen um 0 ppm und zu ^{119}Sn -NMR-Resonanzen um -35 ppm für die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe führen^[98].

Die Resonanz der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei -1,7 ppm beobachtet und liegt damit im erwarteten Bereich. Des Weiteren deuten verbreiterte Lösungsmittelsignale, auf die Bildung eines Lösemitteladduktes hin. Daneben werden fünf weitere Resonanzen für die Phenylgruppe und das Tetrazolkohlenstoffatom gefunden. Dies deutet wiederum darauf hin, dass in Lösung entweder nur ein Regioisomer vorliegt, oder im Falle eines dynamischen Gleichgewichtes ein Regioisomer dominiert. Das Tetrazolkohlenstoffatom C5 zeigt als breites Singulett Resonanz bei 151,6 ppm und unterscheidet sich damit deutlich vom Nitrilkohlenstoff von **8**, der bei 108,0 ppm detektiert wird. Die Resonanz des Kohlenstoffs C_a ist zu einem Triplett von Triplets aufgespalten und zeigt Resonanz bei 107,2 ppm und ist im Vergleich zu **8** ebenfalls zu tieferem Feld verschoben. Im Gegensatz dazu sind insbesondere die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Phenylkohlenstoffe C_b und C_d von **11** um 5,3 ppm bzw. 6,0 ppm zu höherem Feld verschoben und zeigen bei 144,9 ppm ein breites Dublett für C_b und bei 141,5 ppm ein Triplett von Triplets von Dubletts für C_d. Die Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **8** ist für C_c erwartungsgemäß mit 2,0 ppm am niedrigsten und C_c zeigt bei 138,2 ppm ein Dublett. Zudem zeigen C_b und C_c auf Grund weiterreichender $^nJ(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen noch zusätzliche Multiplettaufspaltungen. Die beobachteten Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Resonanzen des Pentafluorphenylrings lassen sich mit den unterschiedlichen Substituenteneffekten des

Tetrazolrings und der Nitrilgruppe erläutern. Die Nitrilgruppe hat sowohl einen negativen induktiven als auch einen negativen mesomeren Effekt^[101]. Der Feldeffekt f beträgt nach C. G. Swain und E. C. Lupton jr. 0,847 und der Resonanzeffekt R beträgt 0,184. Der Tetrazolring hingegen hat nach J. Kaczmarek, H. Smagowski und Z. Grzonka einen f von 1,17 und einen R von -0,13^[87]. Damit ist der negative induktive Effekt des Tetrazolrings stärker ausgeprägt als der der Nitrilgruppe, auf der anderen Seite besitzt der Tetrazolring aber einen merklich positiven mesomeren Effekt statt eines signifikant negativen wie die Nitrilgruppe. Die Änderung des induktiven Effekts bewirkt eine Tieffeldverschiebung der ¹³C-NMR-Resonanzen des Phenylrings, hat aber nur eine kurze Reichweite, so dass sich der verstärkte induktive Effekt merklich nur in direkter Nachbarschaft zum Tetrazolring bemerkbar macht. Die Änderung des mesomeren Effekts bewirkt hingegen eine deutliche Hochfeldverschiebung der Resonanzen der Phenylkohlenstoffatome in Position 2 und 4 und beeinflusst den Kohlenstoff in Position 3 erwartungsgemäß am wenigsten (Schema 2-13)^[102].

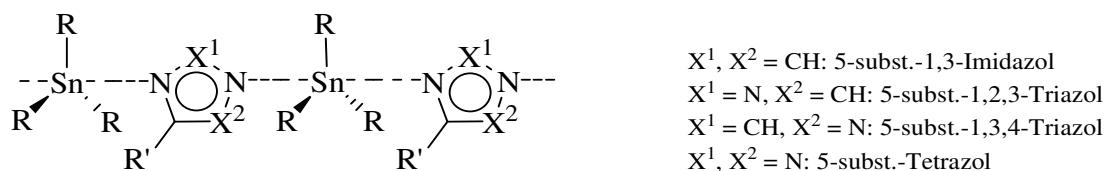


Schema 2-13: Mesomerer Einfluss eines elektronschiebenden (X) bzw. -ziehenden Substituenten (Y)^[102]

Ebenso signifikant ist der Einfluss der C₆F₅-Gruppe auf die ¹³C-NMR-chemische Verschiebung des Tetrazolkohlenstoffatoms C5. Bei den vorherigen Diskussionen zur Position der (CH₃)₃Si-Gruppe an 5-Aryltetrazolverbindungen (siehe 2.1.1.0 bis 2.1.3.0) wurde der deutliche Unterschied der ¹³C-NMR-chemischen-Verschiebung von C5 genutzt^[75,79-82]. Im Allgemeinen gilt, dass Substituenten am Arylring nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Resonanz haben. So unterscheiden sich die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen des C5 des 5-(*p*-Toluoyl)-2-methyl- und des 5-(*p*-Nitrophenyl)-2-methyltetrazols gerade einmal um 2 ppm. Der Einfluss von Substituenten in *ortho*-Position ist etwas größer. So ist die Resonanz des C5 im 5-(*o*-Nitrophenyl)-2-methyltetrazol im Vergleich zu dem *para*-substituierten

Isomer zusätzlich um 1,8 ppm zu höherem Feld verschoben. Im Falle des 5-(*o*-Chlorphenyl)-2-methyltetrazols, $\delta(\text{C5}) = 162,4$ ppm, und des 5-(*p*-Chlorphenyl)-2-methyltetrazols, $\delta(\text{C5}) = 163,3$ ppm, beträgt der Unterschied gerade noch 0,9 ppm. Ein zusätzlicher Substituent in *ortho*-Position bewirkt hingegen einen merklich stärkeren Shift zu höherem Feld. So zeigt 5-(*o,o*-Dichlorphenyl)-2-methyltetrazol Resonanz bei 159,9 ppm für C5. Der Einfluss eines Substituenten ist also vernachlässigbar. Fünf Fluorsubstituenten sollten dagegen einen beträchtlichen Einfluss haben, so dass keine direkte Aussage über die Position der Trimethylstannylgruppe am Tetrazolring an Hand der ^{13}C -chemischen Verschiebung des C5 getroffen werden kann. In Analogie zu den bekannten Trialkylstannyltetrazolen ist die Bindung der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe an N2 allerdings am wahrscheinlichsten.

Im Falle eines oligomeren bzw. polymeren Vorliegens von **11** bei einer Verbrückung über die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe wäre der Tetrazolring in Analogie zu den bekannten polymeren Azolen α,γ -verbrückt^[97,100] (Schema 2-14). Im Falle der Tetrazole bedeutet das, dass die N-Sn-Bindungen sowohl über einen Stickstoff in Position N1 als auch N2 erfolgt, da bei 5-substituierten Tetrazolen N1 gleich N4 und N2 gleich N3 ist. Hilfreich bei der Klärung, ob eine monomere, oligomere bzw. polymere Konstitution oder ein Lösungsmitteladdukt in Lösung vorliegt, sollte ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum sein.



Schema 2-14: Über R_3Sn -Gruppen α,γ -verbrückte Azole mit mindestens zwei N-Atomen in Position 1,3

Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei -32 ppm ein breiter Berg beobachtet und passt damit gut in den Verschiebungsbereich der bisher bekannten 2-Trimethylstannyltetrazole. Diese $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung bestätigt die Annahme, dass **11** ebenso wie **10** und andere Trimethylzinnpseudohalogenide sowie die bereits erwähnten 2-Trimethylstannyltetrazole in Lösung pentakoordiniert vorliegt^[97,98,100]. Das breite Signal der $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz, und die hohe Linienbreite der Lösungsmittelsignale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum deuten darauf hin, dass **11** in Lösung wohl ein pentakoordiniertes Lösungsmitteladdukt darstellt. Analog zur N_2SnC_3 -Koordination sollten die Methylgruppen bei **11** in Lösung äquatorial stehen und die beiden N- und O-Liganden sollten entsprechend der Bent'schen Regel die axialen Positionen der trigonalen Bipyramide einnehmen.

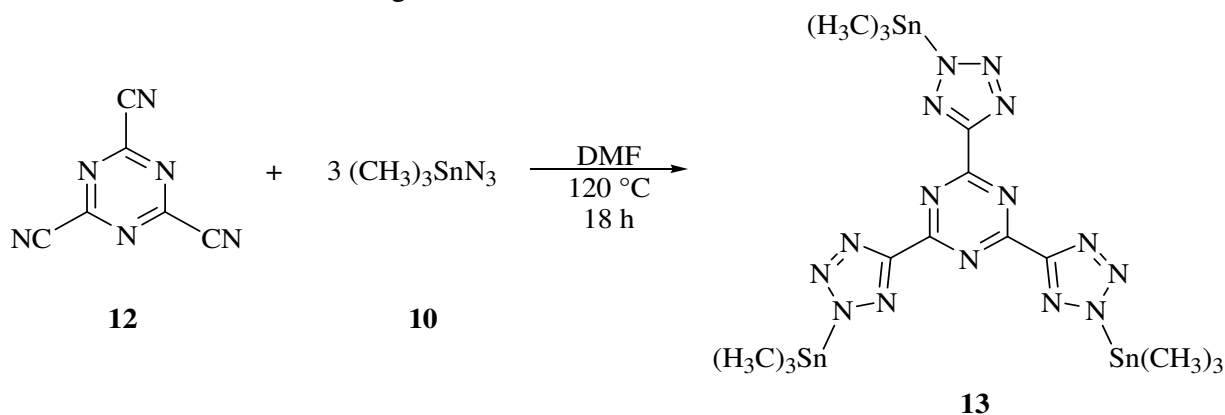
Die abschließende Betrachtung des ^{19}F -NMR-Spektrums von **11** bestätigt die Reinheit der erhaltenen Substanz, da ausschließlich die für C_6F_5 -Gruppen typischen drei Multipletts im Verhältnis 2:1:2 detektiert werden. Für **11** werden bei -140,5 ppm, -155,0 ppm und bei -163,3 ppm Multipletts für die *ortho*-, *para*- und *meta*-Fluoratome detektiert. Dabei sind alle Resonanzen zu höherem Feld im Vergleich zu **8** verschoben, was wiederum mit den veränderten Substituenteneffekten des Tetrazolrings gegenüber der Nitrilgruppe erklärt werden kann.

Analog zu den Untersuchungen K. C. Molloy et al. zum Aufbau supramolekularer Strukturen, wäre es von Interesse, $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ mit Tricyano-s-triazin umzusetzen, und das potentielle Tris(trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazin mit dem von K. C. Molloy et al. dargestellten 1,3,5-Tri(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)benzol **TSTB**^[98] zu vergleichen.

2.2.3.0 Darstellung des Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazin-DMF-Adduktes (**13**·DMF) durch Cycloaddition des Tricyano-s-triazins (**12**) mit Azidotrimethylstannan (**10**) in DMF

In einer weiteren Untersuchung zum Reaktionsverhalten elektronenarmer Nitrile mit Azidotrimethylstannan **10** wurde die Reaktion des Tricyano-s-triazin **12** in DMF untersucht. Dabei konnte Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazin **13** als erstes homoleptisches Tetrazolyltriazin erhalten werden.

Die Reaktion wurde erst analog zur Reaktion von **8** mit **10** geführt. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden, so dass die Reaktionstemperatur auf 120 °C erhöht und die Reaktionszeit merklich verlängert wurde (Schema 2-15). Daraufhin konnte ein orangefarbenes, feines Pulver erhalten werden, dessen C,H,N-Elementaranalyse ergab, dass die Verbindung der Zusammensetzung $((\text{CH}_3)_3\text{SnN}_4\text{C})_3\text{C}_3\text{N}_3\cdot\text{DMF}$ entspricht. **13**·DMF wurde bezogen auf **12** in einer Ausbeute von 82% erhalten.

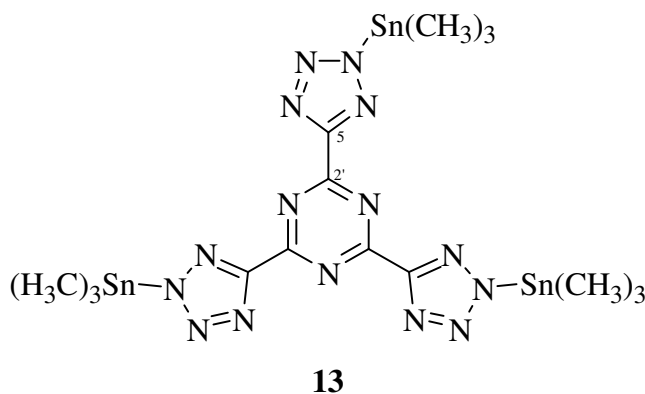


Schema 2-15: Darstellung des Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazins 13

Auf Grund der geringeren Oxophilie der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe gegenüber der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe ist **13·DMF** analog zu **11** merklich resistenter gegenüber Hydrolyse als vergleichbare Silyltetrazolylderivate, so dass es kurzfristig an der Luft gehandhabt werden kann. Im Gegensatz dazu kann das von K. C. Molloy et al. dargestellte **TSTB** aus wässrigem Methanol umkristallisiert werden, ohne dass Hydrolyse eintritt. Auf diese Art gelang es K. C. Molloy et al., **TSTB** als Hexahydrat kristallin zu erhalten.

Ebenso verhält es sich mit der thermischen Stabilität im Vergleich der Stannyltetrazole mit den Silyltetrazolen. **13·DMF** zersetzt sich ab 146 °C unter Braunfärbung und ist damit ebenso wie **11** um mindestens 20 °C stabiler als die unter 2.1.1.0 beschriebenen Trimethylsilyltetrazole **2**. **TSTB·6H₂O** hingegen lässt sich als Feststoff bis mindestens 240 °C unzersetzt erhitzen.

Das Löslichkeitsverhalten von **13·DMF** ist dem des **11** sehr ähnlich. So ist **13·DMF** in unpolaren oder schwach koordinierenden Lösungsmitteln schlecht löslich bis unlöslich, in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie DMF und DMSO ist die Löslichkeit gut. Daher wurden für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen gesättigte DMSO-Lösungen verwendet.



Im ^1H -NMR-Spektrum des **13·DMF** in DMSO zeigen die Trimethylstannylgruppen ein Singulett bei 0,61 ppm mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 130,8 Hz. Die $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante hat den zu **11** nahezu identischen Wert von 69,3 Hz. Dies würde für die ^{117}Sn -Satelliten einen Wert von 66,5 Hz und für die ^{119}Sn -Satelliten einen Wert von 70,5 Hz bedeuten. In Analogie zu **11** ergibt sich daraus wiederum eine Pentakoordination des Sn-Atoms der Trimethylstannylgruppe und ein Winkel zwischen den Methylgruppen von $120,4^\circ$. Mit $\delta = 0,70$ (s) und einer $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 69,1 Hz ist die ^1H -NMR-Resonanz des **TSTB·6H₂O** ähnlich zu der von **13·DMF** (Tabelle 2-8).

Tabelle 2-8: Vergleichende Übersicht über die ^1H -NMR-Resonanzen und die $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Methylprotonen der Stannyltetrazole

Verbindung	LM	$\delta(\text{H}_{\text{Me}})$	$^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H})$
11 *	DMF	0,70 (s)	69,8
13·DMF *	DMSO	0,61 (s)	69,3
TSTB ^[98]	DMSO-d ₆	0,70 (s)	69,1

*Diese Arbeit

Die Ergebnisse der C,H,N-elementaranalytischen Untersuchung werden durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in DMSO bestätigt. Neben der Resonanz der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe werden für **13·DMF** drei Singulett des komplexgebundenen DMF bei 7,87 ppm, 2,82 ppm und 2,64 ppm beobachtet. Das integrale Verhältnis der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Protonen zu den $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen ist mit 4,9 statt 4,5 lediglich 9% zu groß. Im ^{13}C -NMR-Spektrum in DMSO werden für das komplexgebundene DMF ein Dublett bei 162,5 ppm sowie zwei Quartetts bei 35,4 ppm und 30,2 ppm detektiert.

Des Weiteren werden für **13·DMF** die erwarteten drei Resonanzen des $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}_9$ -Spinsystems beobachtet. Für den Triazinkohlenstoff C2' wird bei 168,0 ppm ein Singulett beobachtet und bei 158,2 ppm ein Singulett für den Tetrazolkohlenstoff C5. Bei 0,2 ppm zeigen die Methylgruppen Resonanz mit einer Quartettaufspaltung von 130,9 Hz. Die Resonanz der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe und die Kopplungskonstante liegen im für sie erwarteten Bereich und belegen wiederum eine Pentakoordination des Zinns in Lösung.

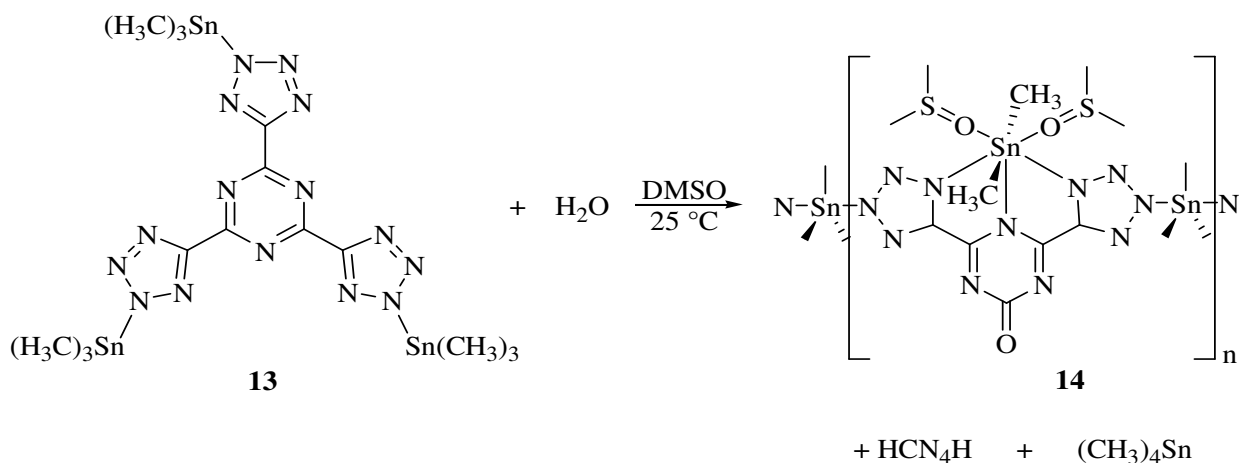
Dass nur jeweils eine Resonanz für die drei C5-Atome und C2'-Atome detektiert wird, zeigt, dass diese auf der NMR-Zeitskala chemisch und magnetisch äquivalent sind. Die C5-Resonanz des **13·DMF** bei 158,2 ppm liegt im Vergleich zu **TSTB·6H₂O** in DMSO um

knapp 4 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies lässt sich mit dem stärker elektronenziehenden Effekt des Triazinrings im Vergleich zum Phenylring bei **TSTB·6H₂O** erklären. Analog den Diskussionen unter 2.1.1.0 und 2.1.2.0 deutet die ¹³C-chemische Verschiebung des C5 darauf hin, dass wie bei den Trimethylsilyltetrazolen **2** und **4** ein schnelles tautomeres Gleichgewicht bezogen auf die NMR-Zeitskala möglich und wahrscheinlich ist. Unter Berücksichtigung des an C5-gebundenen stark elektronenziehenden Substituenten deutet die ¹³C-NMR-chemische Resonanz des Tetrazolkohlenstoffatoms auf eine in Position N2-gebundene (CH₃)₃Sn-Gruppe bzw. auf ein dynamisches Gleichgewicht hin, das weit auf der Seite des 2-Regioisomers liegt. Im Falle eines dynamischen Gleichgewichts besteht neben der Möglichkeit zur Ausbildung des 1- und 2-Regioisomers für die (CH₃)₃Sn-Gruppe auch die Möglichkeit zur Koordination mit den Triazin-N-Atomen. Damit würde insgesamt eine geringere Beteiligung des 2-Regioisomers am tautomeren Gleichgewicht einhergehen, was auch mit der leicht zu höherem Feld verschobenen ¹³C-NMR-Resonanz des C5-Atoms zusammenpassen würde.

In jedem Fall sollte die ¹¹⁹Sn-NMR-chemische Verschiebung der (CH₃)₃Sn-Gruppe auf Grund der Pentakoordination des Zinns deutlich im negativem Bereich liegen. Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum des **13·DMF** in DMSO wird für die (CH₃)₃Sn-Gruppen ein breiter Berg bei -26 ppm beobachtet. Damit ist die Resonanz im Vergleich zu **TSTB·6H₂O** und **11** zu tieferem Feld verschoben, deren ¹¹⁹Sn{¹H}-Resonanzen bei -37,3 ppm in DMSO bzw. -32 ppm in DMF beobachtet werden. Ausgehend von diesem Ergebnis und den vorhergehenden Überlegungen scheint bei **13·DMF** in Lösung keine zusätzliche Koordination zu dem Triazinstickstoff gegeben zu sein. Die starke Linienverbreiterung der ¹¹⁹Sn{¹H}-Resonanz deutet darauf hin, dass in Lösung keine starre Anordnung der (CH₃)₃Sn-Gruppe vorliegt, also eine stete Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen am Zinn stattfindet, oder dass oligomere Strukturen analog den in Kapitel 2.3.1.0 diskutierten N-Trialkylstannylazolen vorliegen. Die Art der Pentakoordination des Zinns in Lösung, N₂SnC₃ oder NOSnC₃, lässt sich nicht abschließend klären. Auf Grund der Zusammensetzung des erhaltenen Feststoffs und der beobachteten Linienverbreiterung der DMF-Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum in DMSO scheint aber eine Beteiligung der DMF-Moleküle an der Pentakoordination des Sn-Atoms wahrscheinlich.

Die Versuche, Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazin zu kristallisieren, blieben bis jetzt erfolglos. Jedoch konnten bei Versuchen zur Hydrolyse des **13·DMF** in DMSO für eine

Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des polydentalen 4,6-Bis(2-trimethylstannyl-tetrazol-5-yl)-1,3,5-triazin-2-ons **13**·H₂O erhalten werden, die sowohl die höhere Koordination des Zinns, als auch Wechselwirkungen der Trimethylstannylgruppe mit dem Tetrazol- und dem Triazinring im Festkörper durch die Kristallstruktur bestätigen. Dabei fiel **13**·H₂O in Form kleiner gelber Quader an (Schema 2-16).



Schema 2-16: Bildung von 14 durch partielle Hydrolyse des 13 in DMSO

Hierbei kristallisierte **14**·H₂O in der Raumgruppe Pmnb (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten a = 1335,6(2) pm, b = 1434,0(2) pm, c = 1737,7(3) pm und Z = 8. Die Primärstruktur wird in Abbildung 2-19 gezeigt, Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 5-46 sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5-47 aufgeführt.

In der Primärstruktur von **14**·H₂O liegen zwei verschiedene Typen hypervalenter Zinnatome vor. Da durch die (CH₃)₂Sn-Gruppe, Sn4, C41 und C42, sowie N4, C1 und O1 eine Spiegelebene verläuft, sind die Sn-Atome der (CH₃)₃Sn-Gruppen, die beiden Tetrazolringe und die DMSO-Moleküle äquivalent. Das heptakoordinierte Sn4-Atom der Bis(dimethylsulfoxyl)dimethylstannylgruppe besitzt eine verzerrte pentagonal-bipyramidale Geometrie, in der die beiden Methylgruppen die axialen Positionen einnehmen. Die Atome N4, N35, N35(i), O4 und O4(i) bilden die äquatoriale Ebene um Sn4, und die 4,6-Bis(tetrazol-5-yl)-1,3,5-triazin-2-on-Gruppe beweist ihre Fähigkeit, als tridentaler Ligand Zinn zu koordinieren. Die größte Verzerrung der pentagonalen-bipyramidalen Anordnung wird bei dem Winkel N4-Sn4-N35 beobachtet. Dieser ist mit 64,8(4)° um ca. 7° kleiner als der ideale Winkel für eine pentagonale Bipyramide von 72,0°. Mit 78,3(5)° ist der Winkel N35-Sn4-O4 etwa um 6° größer als der ideale Winkel. Der Winkel zwischen den axialen Methylgruppen beträgt

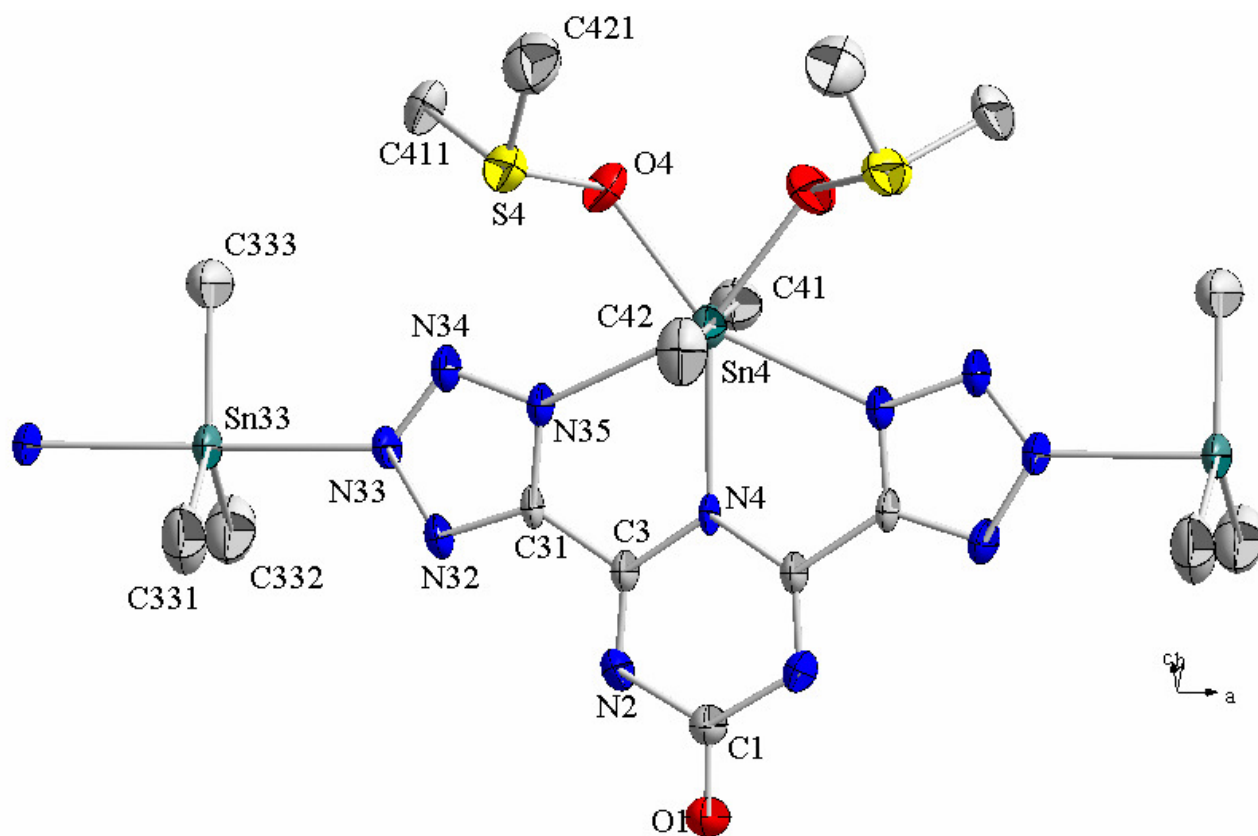


Abbildung 2-19: Primärstruktur von $14 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Schwingungsellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

$178,8(5)^\circ$, die beiden Gruppen bilden daher eine nahezu lineare Einheit. Die Sn4-N-Bindungen sind alle nahezu gleich lang, die Sn4-N35-Bindung ist mit $248,5(3)$ pm gegenüber der Sn4-N4-Bindung mit $246,3(3)$ pm lediglich 2,2 pm länger. Damit sind die Sn-N-Bindungen deutlich länger im Vergleich zu der von G. F. de Sousa et al. dargestellten heptakoordinierten Zinnverbindung $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{dapsc})][\text{Me}_2\text{SnCl}_4]$, mit $\text{H}_2\text{dapsc} = 2,6$ -Diacetylpyridin-bis(semicarbazon)^[103]. Diese Verbindung ist ebenfalls äquatorial N_3SnO_2 -koordiniert und die Sn-N-Bindungen sind mit Längen von $236,5(7)$ bis $238,3(8)$ pm um 10 pm kürzer. Im Gegenzug sind die Sn-O-Bindungen von $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{dapsc})][\text{Me}_2\text{SnCl}_4]$ mit $231,4(6)$ und $233,0(6)$ pm deutlich länger als die Sn4-O4-Bindung in $14 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $226,9(2)$ pm. Die deutlichen Unterschiede zu den Sn-N- und Sn-O-Bindungen von $14 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dürften aber auf die vorgegebene Struktur des pentadentalen Liganden H_2dapsc zurückgehen.

Das pentakoordinierte Sn33-Atom besitzt eine trigonal-bipyramidale Struktur, in der die drei Methylgruppen in der äquatorialen Ebene liegen. Die N33-Sn33-N33(i)-Brücke spannt einen Winkel von $177,9(7)^\circ$ auf und ist damit ebenfalls nahezu linear. Mit $238,2(3)$ pm ist die Bindung erwartungsgemäß deutlich kürzer als die Sn-N-Bindungen des heptakoordinierten

Zinns zu den 3 N-Atomen der 4,6-Bis(tetrazol-5-yl)-1,3,5-triazin-2-on-Einheit. Vergleicht man diese Sn-N-Bindung mit der bekannter pentakoordinierter Trialkylstannyl-tetrazolderivate^[76,98], so zeigt sich, dass die Sn33-N33-Bindung lediglich geringfügig länger ist als typische intramolekulare Sn-N-Bindungen, die etwa 235 bis 236 pm lang sind, und deutlich kürzer ist als intermolekulare Sn-N-Bindungen, die in einer Größenordnung von 245 bis 256 pm liegen.

Zusätzlich liegt in der Elementarzelle noch ein nicht-kordinierendes Wassermolekül vor.

Durch die verbrückenden Trimethylstannylgruppen bilden sich in der a-Achse polymere Bänder aus. Diese Bänder lagern sich wiederum in der bc-Ebene in Zick-Zack-Ketten mit abwechselnden Winkeln von $\sim 81^\circ$ und $\sim 99^\circ$ zueinander an (Abbildung 2-20). Bei dieser Struktur liegen die Triazinon-O-Atome O1 zwischen den Methylgruppen der benachbarten DMSO-Moleküle des nächsten senkrecht stehenden Bandes.

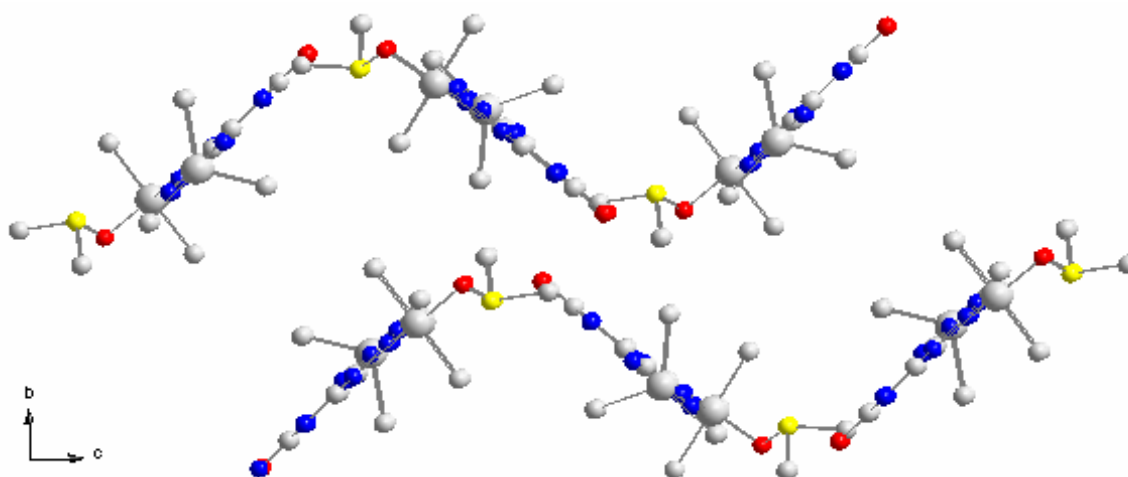


Abbildung 3-20: Anordnung der polymeren Bänder von $14 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu Zick-Zack-Ketten in der bc-Ebene. H-Atome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

2.2.4.0 Zusammenfassung der Reaktionen von elektronenarmen Nitrilen mit Azido-trimethylstannan (10)

Die Reaktion der elektronenarmen Nitrile $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ **8** und $s\text{-C}_3\text{N}_3(\text{CN})_3$ **12** in DMF liefert im Falle von **8** bei Raumtemperatur rasch das entsprechende Tetrazol **11** in hohen Ausbeuten. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen konnte bei der Reaktion von **12** keine Reaktion

nachgewiesen werden. Daher ist eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C nötig. Nach 16 Stunden bei dieser Temperatur wird **13·DMF** ebenfalls in hohen Ausbeuten erhalten.

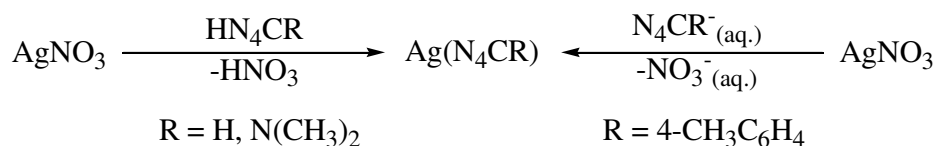
Beide Stannyltetrazole sind wesentlich stabiler gegenüber Hydrolyse als die in Kapitel 2.1.0.0 diskutierten Silyltetrazole. Mit Zersetzungspunkten von 142,0 °C und 146,0 °C sind beide aber thermisch labiler als die von K. C. Molloy et al. dargestellten Trialkylstannyltetrazole, die sich z. T. bis 240 °C unzersetzt erhitzen lassen^[98]. Im Gegensatz zu den Silyltetrazolen **2** sind die beiden Stannyltetrazole in unpolaren Lösungsmitteln weitestgehend unlöslich.

¹H- und ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass bei beiden Stannyltetrazolen die Sn-Atome in Lösung pentakoordiniert vorliegen. An Hand ihrer ²J(¹¹⁹Sn-¹H)-Kopplungskonstante von ca. 71,0 Hz bzw. 70,5 Hz ergeben sich die für eine trigonale Anordnung der Methylgruppen charakteristischen Winkel von 120,8° bzw. 120,4°. Die Hypervalenz der Sn-Atome konnte durch die ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen bestätigt werden.

Die Pentakoordination des Zinns findet sich auch in der Festkörperstruktur von **14·H₂O** wieder, dem partiellen Hydrolyseprodukt des Tetrazol-5-yltriazins **13·DMF**. Neben einem pentakoordinierten Sn-Atom enthalten die polymeren Bänder des **14·H₂O** zusätzlich heptakoordinierte Sn-Atome, die tridentat von der Bis(tetrazol-5-yl)triazinon-Einheit und zusätzlich von zwei Methylgruppen und zwei DMSO-Molekülen koordiniert werden.

2.3.0.0 Darstellung neuartiger Tetrazolatokomplexe der Übergangsmetalle

Übergangsmetallkomplexe der Tetrazole und Tetrazolate sind bereits seit über 100 Jahren bekannt. Angefangen mit dem Silberkomplex des 1*H*-Tetrazolats, das 1892 von J. A. Bladin erstmals synthetisiert werden konnte^[22] und dem von J. Thiele im selben Jahr dargestellten Silberkomplex des 5-N,N-Dimethylaminotetrazolats^[23]. 1897 gelang es W. Lossen und J. Colman, den ersten Silberkomplex eines 5-Aryltetrazols, das Silber-5-(4-toluoyl)tetrazolat, zu isolieren^[27]. Dabei wurden die Komplexe durch Reaktion von Silbernitrat direkt mit der freien Säure oder mit einem Alkalimetallsalz der Tetrazolate dargestellt (Schema 2-20).

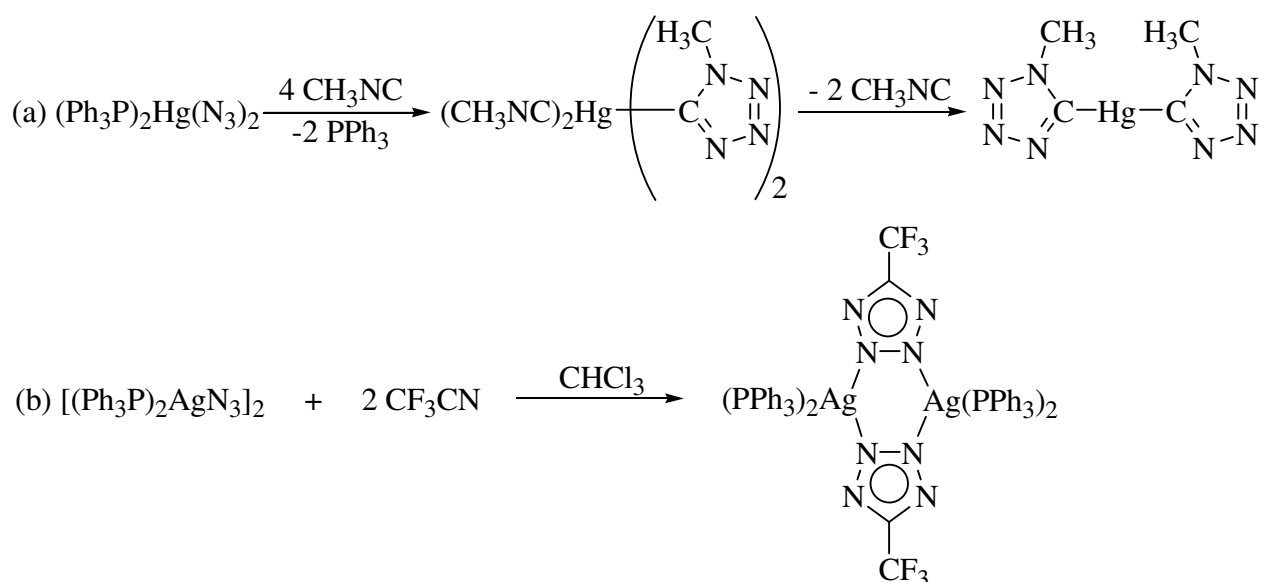


Schema 2-20: Darstellung der Silbertetrazolate

Auf diese Weise ließen sich bis in die 50er Jahre zahlreiche weitere Silber- und Quecksilberkomplexe 5-substituierter Tetrazole darstellen. Eine gemeinsame Eigenschaft dieser Komplexe ist, dass sie sich ausnahmslos schlecht in Wasser und Alkoholen lösen lassen. Sie sind zum Teil löslich in Mineralsäuren oder stark koordinierenden Lösungsmitteln. Auf Grund der schlechten Löslichkeit wurde in Analogie zu Silber- und Quecksilbercyanid häufig eine polymere Struktur der Tetrazolkomplexe postuliert. Die meisten Silberkomplexe der Tetrazole sind lichtunempfindlich und meistens unempfindlich gegenüber Stoß bzw. Reibung, aber alle zersetzen sich mehr oder minder heftig beim Versuch, sie auf einem Metallspatel zu erhitzen^[104]. Auf Grund dieser Eigenschaften wurden die Sekundärsprengstoffe Silber-5-nitrotetrazolat und Quecksilber-bis(5-nitrotetrazolat) als Ersatz für Bleiazid gehandelt^[105].

In den 70er Jahren konnten durch die Reaktionen von Übergangsmetallaziden mit Nitrilen bzw. Isonitrilen z. B. das Bis(1-methyltetrazolato)quecksilber^[106] (a) oder das dimere (5-Tri-fluormethyltetrazolato)bis(triphenylphosphin)silber (b) dargestellt werden^[107] (Schema 2-21).

Dabei wird für die Quecksilberverbindung eine polymere Struktur ähnlich der des Hg(CN)₂ postuliert, bei dem Silberkomplex werden die beiden Ag-Atome durch die beiden Tetrazol-

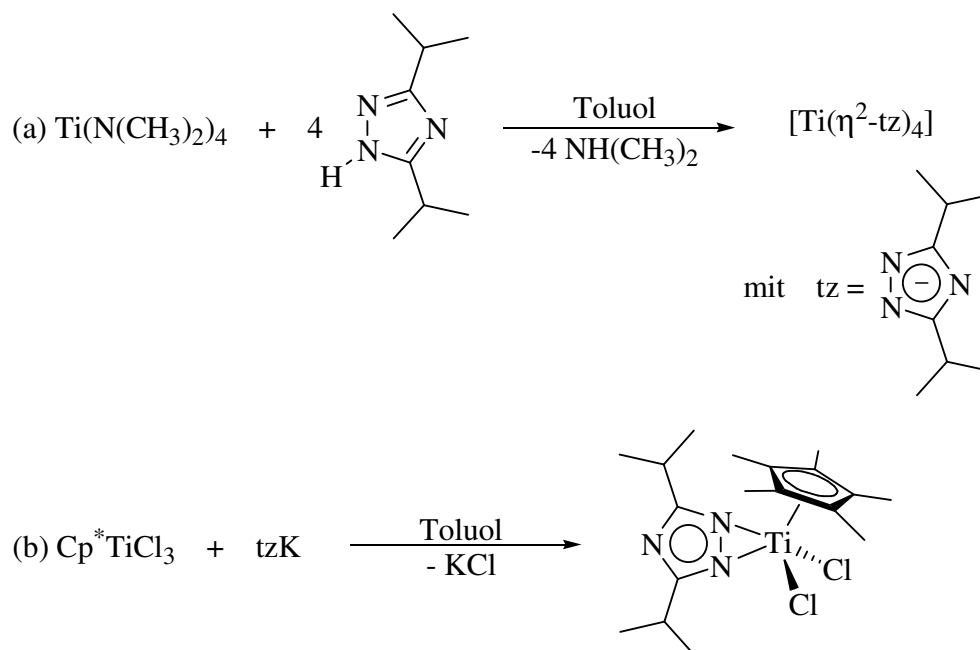


Schema 2-21: Reaktionen der Übergangsmetallazide der 11. und 12. Gruppe

ringe jeweils über die Positionen 2 und 3 verbrückt. Die polymere Struktur des von J. A. Bladin dargestellten $[\text{Ag}(\text{N}_4\text{CH})]_\infty$ konnte 1999 bewiesen werden^[108]. Der Komplex besitzt zwei sich durchdringende dreidimensionale Polymergerüste und beinhaltet zum einen dreifach- und vierfachkoordinierende Silberatome und zum anderen *exo*-dreizählige Tetrazolliganden, die über N1, N2 und N4 binden, und *exo*-vierzählige Tetrazolliganden, die über alle Stickstoffatome binden.

Azolkomplexe der frühen Übergangsmetalle, wie z. B. des Titans, wurden bis jetzt einerseits durch Salzeliminierungsreaktionen oder durch Kondensationsreaktionen dargestellt. Ein Beispiel stellen die Arbeiten der Arbeitsgruppe um N. C. Mösch-Zanetti zur Darstellung von chelatisierenden 1,2,4-Triazolkomplexen des Titans dar (Schema 2-22)^[50]. Dabei untersuchten sie zum einen die Reaktionen von $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ mit tzH unter Freisetzung von Dimethylamin (a) bzw. der Titan(IV)chloride, wie z. B. Cp^*TiCl_3 und CpTiCl_3 , mit tzK unter Fällung von KCl (b).

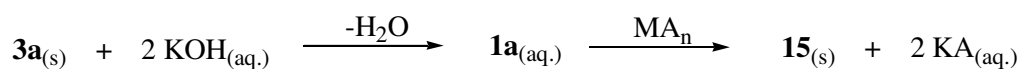
Ausgehend von diesen Arbeiten schien es von Interesse zu sein, die Reaktionen von **1a** mit wasserlöslichen Salzen der 11. und 12. Gruppe zu untersuchen. Da dieser Reaktionsweg auf Grund der hohen Oxophilie des Titans nicht zur Darstellung eines Tetrazolatotitankomplexes geeignet ist, sollten Reaktionen der Tetrazole und Tetrazolate analog zu denen in Schema 2-22 sowie Reaktionswege über die Cycloaddition von Nitrilen mit Hexaazidotitanat(IV) (Schema 1-4) oder über die nucleophile Substitution von Trimethylsilyltetrazolen an Titan(IV)fluoriden (Schema 1-6) untersucht werden.



Schema 2-22: Reaktionen zur Darstellung von Titantriazolkomplexen

2.3.1.0 Darstellung der BTB-Komplexe des Silbers (15a) und Quecksilbers (15b)

Analog zu der seit über 100 Jahren bekannten Reaktionsführung wird zu einer wässrigen, in situ dargestellten Lösung von **1a** langsam unter Rühren bei 25 °C eine wässrige AgNO_3 - bzw. $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Lösung getropft. Dabei bilden sich augenblicklich voluminöse weiße Niederschläge der Silber- **15a** und Quecksilberkomplexe **15b** des 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)-benzoldianions (Schema 2-23).



15a: $[\text{Ag}_2\text{BTB}]$, $\text{M} = \text{Ag}^+$, $\text{A} = \text{NO}_3^-$, $n = 1$;

15b: $[\text{HgBTB}]$, $\text{M} = \text{Hg}^{2+}$, $\text{A} = \text{OAc}^-$, $n = 2$

Schema 2-23: Darstellung der Silber- und Quecksilberkomplexe des BTB-Dianions **15**

Nach der Aufarbeitung werden beide Komplexe als feine weiße Pulver erhalten. Die C,H,N-Elementaranalysen bestätigen die Zusammensetzungen $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_8\text{Ag}_2$ für **15a** und $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_8\text{Hg}$ für **15b**. Mit Ausbeuten von 70% für **15a** und 76% für **15b** lassen sich beide Komplexe schnell und einfach darstellen. Beide Komplexe sind als Feststoffe lichtunempfindlich und stabil gegenüber Hydrolyse. Ihre wässrigen Suspensionen zersetzen

sich allerdings über Wochen langsam unter Abscheidung grauer Metallschwämme. In offenen Glaskapillaren lassen sie sich bis zu ihren Zersetzungspunkten bei 220 °C für **15a** bzw. 163 °C für **15b** erhitzen ohne zu explodieren. Hingegen zersetzte sich **15b** bei der massenspektrometrischen Analyse bei 198 °C explosionsartig. Damit sind ihre Zersetzungspunkte erwartungsgemäß niedriger als die des Alkalimetallsalzes **1a**. Ein Vergleich der Tetrazolate mit den bioisosteren Carboxylaten zeigt, dass sich im Unterschied zu **15a** Silberphthalat erst bei 275 °C und im Unterschied zu **15b** Quecksilber(II)phthalat bis 300 °C unzersetzt erhitzen lässt^[109,110].

Wie die meisten Tetrazolatokomplexe des Silbers und Quecksilbers sind auch **15a/b** in Alkoholen und Ether unlöslich. In Wasser muss eine gewisse Löslichkeit bestehen, da mit einer wässrigen Natriumsulfidlösung sowohl schwarzbraunes Silbersulfid als auch schwarzes Quecksilbersulfid gefällt werden kann. In dem stark koordinierenden Lösungsmittel DMSO ist die Löslichkeit ausreichend, um die beiden späten Übergangsmetallkomplexe ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **15a** in DMSO werden für die Phenylprotonen gemäß dem Vorliegen eines A,A',B,B'-Spinsystems zwei Multipletts detektiert. Die zu den Tetrazolringen *ortho*-ständigen Protonen zeigen Resonanz bei 8,09 ppm, die *meta*-ständigen bei 7,70 ppm. Mit nahezu 0,4 ppm fällt die Differenz der beiden Resonanzen besonders deutlich aus. Im Gegensatz dazu fallen die beiden Multipletts der Phenylprotonen im Falle von **15b** zusammen, so dass bei 7,6 ppm nur ein breites Multiplett beobachtet wird.

Tabelle 2-9: Vergleich der ¹H-NMR-Resonanzen der Phenylprotonen in DMSO

Verbindung	$\delta(H_o)$ [ppm] ^{*1}	$\delta(H_m)$ [ppm] ^{*1}	$\Delta\delta$ [ppm] ^{*2}
15a	8,09 (m)	7,70 (m)	0,39
15b	7,6 (m, breit)		-
1a	7,74 (m)	7,40 (m)	0,34
3a [#]	7,90 (m)	7,81 (m)	0,09

^{*1}Diese Arbeit, ^{*2} $\Delta\delta = \delta(H_o) - \delta(H_m)$, [#]in DMF.

Deutlichere Unterschiede zwischen **15a** und **15b** werden in den ¹³C-NMR-Spektren sichtbar. Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Resonanzen sind die ¹³C-NMR-Resonanzen des Tetrazolkohlenstoffatoms C5 und des α -ständigen Phenylkohlenstoffatoms C_a bei **15a** fast

identisch mit den Resonanzen des **3a** in DMF. Beide ^{13}C -NMR-Resonanzen sind bei **15b** im Vergleich zu **15a** deutlich zu tieferem Feld verschoben.

Tabelle 2-10: ^{13}C -NMR-Resonanzen der Phenylprotonen in DMSO

Verbindung	$\delta(\text{C5})$ [ppm] ^{*1}	$\delta(\text{C}_a)$ [ppm] ^{*1}	$\delta(\text{C}_o)$ [ppm] ^{*1}	$\delta(\text{C}_m)$ [ppm] ^{*1}	$\Delta\delta$ [ppm] ^{*2}
15a	156,4	125,4	131,9	131,3	0,6
15b	160,6	128,2	132,2	130,4	1,8
1a	160,1	130,0	129,4	127,0	2,4
3a [#]	156,0	125,5	131,7	131,4	0,3

^{*1}Diese Arbeit, ^{*2} $\Delta\delta = \delta(\text{C}_o) - \delta(\text{C}_m)$, [#] in DMF

Somit ähnelt das ^{13}C -NMR-Spektren von **15a** in DMSO eher dem des Tetrazols **3a** während das ^{13}C -NMR-Spektrum von **15b** eher dem des ionisch aufgebauten Kaliumsalzes **1a** ähnelt.

Deutliche Unterschiede werden auch bei den massenspektrometrischen Untersuchungen der beiden Übergangsmetalltetrazolate **15** gefunden. Der Hauptpeak im Falle von **15a** ist der von $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^+$ (100%), bei **15b** hingegen Hg^+ (100%) und $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^+$ wird lediglich zu 13% gefunden. Hier werden die Kationen $[\text{HgN}_3]^+$ und $[\text{Hg}(\text{N}_3)_2]^+$ zu 4% bzw. 10 % gefunden. $[\text{AgN}_3]^+$ wird bei **15a** nicht beobachtet. Bei beiden Verbindungen wird etwas $[\text{HN}_3]^+$ detektiert, 4% bei **15b** und 3% bei **15a**. Ebenso lassen sich bei beiden Verbindungen keine Molekülpeaks beobachten. Unter den Bedingungen der massenspektroskopischen Untersuchung zersetzt sich **15b** bei 198 °C explosionsartig.

In Bezug auf thermisches Verhalten und Löslichkeit reihen sich das hier dargestellte Silber-**15a** und Quecksilbertetrazolat **15b** in die Reihe der bekannten Tetrazolatokomplexe der beiden späten Übergangsmetalle ein.

Bei den frühen Übergangsmetallkomplexen ist auf Grund der hohen Oxophilie der Metalle in hohen Oxidationsstufen die Syntheseroute über die wässrigen Lösungen nicht möglich. Daher musste bei den Untersuchungen zur Darstellung einer Titan(IV)-Tetrazolverbindung mit trockenen und aprotischen Lösungsmitteln gearbeitet werden. Ebenso war die strikte Einhaltung inerter Bedingungen unerlässlich. Untersucht wurden die Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)titan mit Tetrazolen sowie der Titanocendichloride Cp_2TiCl_2 und

$\text{Cp}^* \text{TiCl}_2$ mit Kaliumtetrazolaten. Ferner wurde die Cycloaddition des in situ dargestellten $\text{Ti}(\text{N}_3)_6^{2-}$ mit CF_3CN sowie die nucleophile Substitution des Hexafluorotitanats(IV) mit dem Silyltetrazol **2a** untersucht.

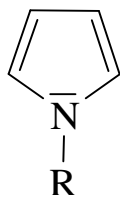
2.3.2.0 Versuche zur Darstellung neuartiger Tetrazolatotitankomplexe durch Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)titan, des Bis(cyclopentadienyl)-titandichlorids und des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorids

Aufbauend auf den Arbeiten von N. C. Mösch-Zanetti et al. zur Reaktion des Tetrakis(dimethylamino)titan mit 3,5-Bis(isopropyl)-1,2,4-triazol bzw. der Titan(IV)chloride $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$, $\text{Cp}' \text{TiCl}_3$, mit $\text{Cp}' = (\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^-$, und CpTiCl_3 mit Kalium-3,5-bis(isopropyl)-1,2,4-triazolat^[50] wurden im Folgenden die Darstellung von Tetrazolatotitankomplexen untersucht.

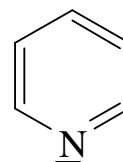
Bei den von N. C. Mösch-Zanetti erhaltenen Titantriazolen handelt es sich um monomere, in Kohlenwasserstoffen gut lösliche Verbindungen. Dabei konnte sie durch Extraktion mit Hexan und anschließende Tieftemperaturkristallisation das homoleptische $[\text{Ti}(\eta^2\text{-tz})_4]$ bzw. die Titanocene $\text{Cp}^* \text{TiCl}_2(\text{tz})$, $\text{Cp}' \text{TiCl}_2(\text{tz})$, $\text{CpTiCl}_2(\text{tz})$ bzw. $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{tz})_3$, mit $\text{tz} = 3,5\text{-Bis(isopropyl)-1,2,4-triazolat}$, erhalten.

In ihrer Arbeit zur Darstellung von 1,2,4-Triazolotokomplexen der frühen Übergangsmetalle beschreibt N. C. Mösch-Zanetti den idealen Liganden für Komplexe früher Übergangsmetalle in hohen Oxidationstufen als sterisch anspruchsvoll, um Oligomerisation zu verhindern, und/oder als guten Elektronendonator um das elektrophile Metallzentrum zu stabilisieren.

In der Reihe der Azole folgen die Tetrazole auf die Triazole. Sie unterscheiden sich durch den Austausch einer sp^2 -hybridisierten CH-Gruppe durch einen isolobalen Imino-Stickstoff. Bei den Azolen werden zwei Typen von Stickstoffatomen unterschieden. Die Amino-N-Ring-atome, wie z. B. im Pyrrol, erhöhen die Elektronendichte im Ring, da ihr freies Elektronenpaar senkrecht auf der Ringebene steht. Im Gegensatz dazu erniedrigen Imino-N-Ring-atome, wie z. B. im Pyridin, die Elektronendichte im Ring, weil ihr freies Elektronenpaar in der Ringebene liegt, und somit nicht mit der π -Elektronenwolke des Aromaten wechselwirkt^[51,53].



Amino-N-Ringatom



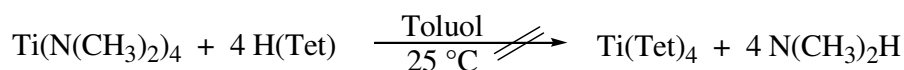
Imino-N-Ringatom

Triazole bestehen demnach aus einem Amino- und zwei Imino-N-Ringatomen, Tetrazole besitzen ein zusätzliches Imino-N-Ringatom. Die lokale Elektronendichteverteilung im Ring ändert sich zudem in Abhängigkeit von den das N-Atom flankierenden Nachbaratomen: So nimmt die Elektronendichte der Stickstoffatome in der Reihe C-N-C > C-N-N > N-N-N ab^[74]. Daher sind Triazole und Tetrazole meist elektronenarme Aromaten, die deaktiviert sind gegenüber elektrophilen Angriffen^[53]. Erst die monoanionischen Triazolate und Tetrazolate reagieren wieder bereitwillig mit Elektrophilen.

Daher werden im Folgenden in Anlehnung an die Untersuchungen von N. C. Mösch-Zanetti et al. die Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)titan mit 1*H*-Tetrazol und mit 5-(4-Dimethylaminophenyl)tetrazol in Toluol sowie die entsprechende Reaktion der Titan(IV)-chloride Cp₂TiCl₂ bzw. Cp^{*}₂TiCl₂ in Toluol bzw. DMF untersucht.

2.3.2.1 Reaktionen von Tetrakis(dimethylamino)titan mit 1*H*-Tetrazol und 5-(*p*-Aminophenyl)tetrazol in Toluol

Bei den Reaktionen des Ti(N(CH₃)₂)₄ mit HN₄CH und *p*-HN₄CC₆H₄NH₂ in Toluol werden keine isolierbaren Tetrazolatotitankomplexe erhalten.



mit Tet = -N₄CH, -N₄CC₆H₄NH₂

Nach Ablauf der Reaktionen kann in den beiden Reaktionslösungen ¹³C-NMR-spektroskopisch weder das Edukt Ti(N(CH₃)₂)₄ noch eine Tetrazolverbindung nachgewiesen werden. ¹H-NMR-spektroskopisch werden lediglich Spuren von Ti(N(CH₃)₂)₄ sowie Spuren weiterer

$N(CH_3)_2$ -Gruppen gefunden, die zu $N(CH_3)_2H$ oder gemischt substituierten $Ti(N(CH_3)_2)_nX_{4-n}$ gehören könnten.

Beide Ansätze werden filtriert, die Reaktionslösungen verworfen und die erhaltenen Reaktionsrückstände mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Nach der Aufarbeitung des Ansatzes mit HN_4CH wird ein gelbbrauner Feststoff erhalten, im Falle des Ansatzes mit $p\text{-}HN_4CC_6H_4NH_2$ ein oranger Feststoff. Die erhaltenen Feststoffe sind hygroskopisch und entfärben sich rasch an der Luft.

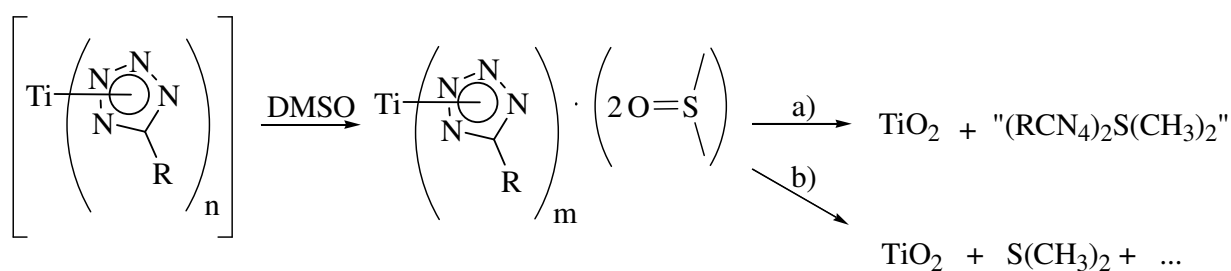
Die C,H,N-Elementaranalysen der Feststoffe zeigen, dass es sich nicht um die erwarteten Reaktionsprodukte handelt, da in beiden Fällen die N-Gehalte deutlich zu niedrig sind.

Die Aufklärung der Reaktion wird durch die sehr geringe Löslichkeit der beiden Feststoffe in gängigen organischen Lösemitteln erschwert. Die Konzentrationen der erhaltenen Lösungen waren in allen Fällen zu gering für eine vollständige NMR-spektroskopische Analyse, so dass wiederum lediglich Resonanzen im Bereich der $N(CH_3)_2$ -Gruppe detektiert werden konnten.

Lediglich in DMSO sind die Feststoffe gut löslich. Jedoch fällt aus den erhaltenen Lösungen nach kurzer Zeit ein weißer Feststoff aus. Die C,H,N-Elementaranalyse der isolierten Feststoffe legt den Schluss nahe, dass es sich bei den Feststoffen um TiO_2 handelt, da weder Kohlenstoff, Wasserstoff noch Stickstoff nachweisbar war.

In den DMSO-Lösungen werden NMR-spektroskopisch Resonanzen für Tetrazolverbindungen gefunden, die im Vergleich zu den Edukten in DMSO zu tieferem Feld verschoben sind. So wird in der DMSO-Lösung des aus der Reaktion mit HN_4CH erhaltenen Feststoffs bei 143,8 ppm ein Dublett für C5 gefunden, HN_4CH zeigt in DMSO Resonanz bei 142,3 ppm. In der entsprechenden DMSO-Lösung des Ansatzes mit $p\text{-}HN_4CC_6H_4NH_2$ wird für C5 ein Triplet bei 157,0 ppm detektiert, der α -ständige C_a zeigt Resonanz bei 114,0 ppm. Im Vergleich dazu zeigt das Edukt Resonanz bei 154,2 ppm bzw. 109,5 ppm. So kann auf Grund der Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen zumindest im letzten Fall davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Feststoff nicht um das Edukt handelt.

In DMSO sind die beiden Substanzen wie oben beschrieben nicht lange stabil. Möglicherweise bildet sich zuerst ein Lösungsmitteladdukt, das sich anschließend unter TiO_2 -Bildung zersetzt. Dabei scheint DMSO als Sauerstoffdonator zu dienen. Ein potentieller Mechanismus könnte dabei die Bildung des Titandioxids durch nucleophile Substitution der Tetrazolatoliganden durch den DMSO-Sauerstoff unter Ausbildung einer Schwefel(IV)tetrazolverbindung darstellen (Schema 2-14). Ein alternativer Reaktionsweg wäre die Sauerstoffübertragung unter Reduktion des DMSO zu Dimethylsulfan, ein Mechanismus der z. B. bei der Molybdän-katalysierten Oxotransferase beobachtet wird^[111](Schema 2-14).



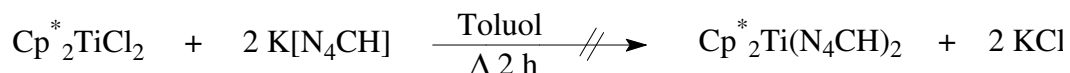
Schema 2-14: Potentielle Mechanismen der Zersetzung der postulierten Titan-tetrazol-Verbindung zu TiO_2 und Schwefelverbindungen: a) unter Bildung einer S(IV)-Tetrazol-Verbindung; b) unter Bildung von $\text{S(CH}_3\text{)}_2$

Es werden jedoch NMR-spektroskopisch weder eindeutige Hinweise für die Bildung einer Schwefeltetrazol-Verbindung noch für die Bildung von Dimethylsulfan oder eines Oxidationsproduktes gefunden.

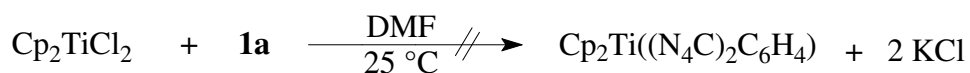
Die Ergebnisse zeigen, dass diese Syntheseroute prinzipiell dazu geeignet ist, Titan-tetrazole darzustellen; jedoch erschwert deren offensichtliche schlechte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln die Isolierung. Auch die Größe des Substituenten an C5 ist von Bedeutung, wie die Reaktion des 1*H*-Tetrazols in 2.3.2.1 zeigt, bei der anscheinend eine Polymerisation eingetreten ist. Die Reaktionen der bei den Umsetzungen gebildeten Titan-Verbindungen mit DMSO zeigen, dass das Zentralatom noch sehr elektrophil ist und die Fähigkeit der Tetrazolringe, als Elektronenpaardonator zu fungieren, nicht ausreicht, um den Komplex zu stabilisieren. Daher erscheint es ratsam, die Reaktionen der Titanocene mit Tetrazolaten zu untersuchen, da bei ihnen durch den elektronenschiebenden Effekt der Cyclopentadienylliganden die Elektronendichte des Titans bereits erhöht ist. Außerdem eignen sich die Cyclopentadienylliganden sehr gut als Sonde für die NMR-Spektroskopie.

2.3.2.2 Reaktionen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titan dichlorid mit Kalium-tetrazolat in Toluol und von Bis(cyclopentadienyl)titan dichlorid mit **1a** in DMF

Bei der Reaktion des $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ und $\text{K}[\text{N}_4\text{CH}]$ in Toluol wird keine isolierbare Titan-tetrazol-Verbindung erhalten.



Auf Grund der geringen Löslichkeit des erhaltenen Reaktionsproduktes ist wiederum keine vollständige Analyse des erhaltenen Feststoffs möglich. Versuche, den erhaltenen Feststoff in gängigen organischen Lösungsmitteln zu extrahieren, blieben erfolglos, da die Konzentration der Substanz in den erhaltenen Lösungen zu gering ist. So wird ^1H -NMR-spektroskopisch in den Lösungen jeweils ein Gemisch verschiedener Titanocene detektiert. Lediglich in der DMSO-Extraktionslösung wird bei 8,41 ppm ein Singulett detektiert, das aufgrund seines Verschiebungsbereichs einem Tetrazol zugeordnet wird. Allerdings ist auch in dieser Lösung die Konzentration zu gering, um die bei dem eingesetzten Tetrazol erwartete $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante zu beobachten. In dieser Lösung wird im Bereich der Cp^* -Methylgruppen bei 1,64 ein Singulett detektiert. Das Verhältnis der Resonanzintegrale ist mit 1 : 2,3 jedoch viel zu klein, als dass beide Resonanzen zu einer Verbindung gehören könnten. Auf Grund der unerwartet schlechten Löslichkeit der erhaltenen Titanocenverbindungen wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Stattdessen wird die Reaktion des Cp_2TiCl_2 mit **1a** eingehender untersucht. Auf Grund der besseren Löslichkeit der Edukte, insbesondere des Kaliumsalzes **1a**, wird die Reaktion in DMF durchgeführt.



Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung nach 16 Stunden zeigt, dass die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen ist, da die Resonanz des Eduktes Cp_2TiCl_2 weiterhin detektiert wird. Außerdem werden im für Titanocene typischen Bereich von 6 - 7 ppm zahlreiche breite Signale beobachtet. Im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen wird in dieser Reaktionslösung bei 7,6 ppm ein für BTB-Protonen typisches

breites Multiplett detektiert. Die zweite Resonanz des erwarteten A,A',B,B'-Spinsystems der BTB-Protonen scheint durch das Lösungsmittelsignal bei 8,01 ppm überlagert zu werden. Auf Grund der Breite des Multipletts und der Überlagerung durch die Lösungsmittelresonanz lässt sich keine Aussage über die Anzahl der BTB-Verbindungen treffen.

Eine qualitative Analyse des isolierten hellen Feststoffs bestätigt die Annahme, dass es sich bei ihm um KCl handelt. Es hat folglich eine nucleophile Substitution des Chlorids am Titan stattgefunden.

Nach der Aufarbeitung des Feststoffgemisches durch mehrmalige Extraktion mit CH₂Cl₂ wird eine Probe des orangen Feststoffs in DMSO gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum der Lösung werden zwei breite Multipletts im typischen Bereich der BTB-Resonanzen detektiert. Dabei können diese Resonanzen nicht zu dem Edukt **1a** gehören, da dieses in CH₂Cl₂ nahezu unlöslich ist. Im Bereich von 6,6 von 6,1 ppm werden weiterhin zahlreiche Resonanzen im Cp-Bereich detektiert, aus denen drei Resonanzen bei 6,4, 6,3 und 6,1 ppm deutlich herausragen. Dass es mehr als zwei Resonanzen im Cp-Bereich gibt, deutet darauf hin, dass es sich bei dem Feststoff weiterhin um ein Gemisch verschiedener Titanocene handeln muss, und nicht um eine Verbindung mit magnetisch inäquivalenten Cp-Liganden.

In dem dazugehörigen ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum werden bei 129,7 ppm sowie 116,6 und 116,2 ppm drei Resonanzen für Cp-Liganden detektiert. Außerdem werden bei 155,0 ppm und 123,8 ppm die für den BTB-Liganden typischen Resonanzen für den Tetrazol- und den α -ständigen Kohlenstoff, C₅ und C_a, detektiert, sowie bei 132,5 und 131,4 ppm die Resonanzen der Phenylkohlenstoffatome C_b und C_c. Auch hier zeigt es sich wieder, dass die BTB-Resonanzen nicht vom Edukt stammen können, da die charakteristischen Resonanzen gegenüber dem Edukt um 3 bis 5 ppm zu höherem Feld verschoben sind, die Resonanzen der Kohlenstoffatome C_b und C_c zeigen hingegen eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld um 1 bis 2 ppm.

Insgesamt zeigt diese Reaktion, dass ein Tetrazolatotitankomplex prinzipiell über diesen Reaktionsweg zugänglich ist, jedoch scheint auch bei dieser Reaktionsführung die Reaktion nicht einheitlich einem Reaktionsweg zu folgen, sondern stattdessen ein Reaktionsgemisch zu liefern, dessen Trennung sehr aufwendig ist.

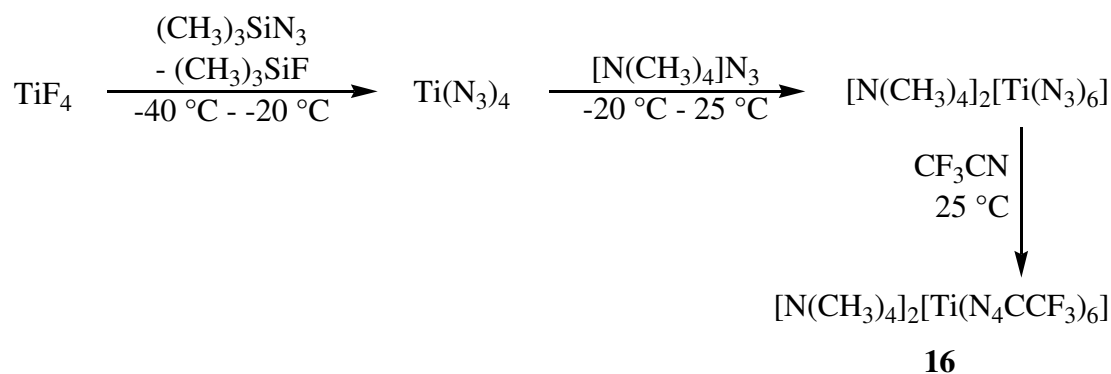
Da Voruntersuchungen zur Reaktion von Übergangsmetallfluoriden mit verschiedenen Trimethylsilanen ergaben, dass diese Reaktionen sehr selektiv, in kurzer Zeit und bei niedrigen Reaktionstemperaturen verlaufen, werden im weiteren die Reaktionen des Titanetrafluorids und des Bis(tetramethylammonium)hexafluorotitanats mit Trimethylsilanen untersucht.

2.3.3.0 Reaktionen von Titan(IV)fluoriden zur Darstellung neuartiger homoleptischer Tetrazolatotitankomplexe

2.3.3.1 Darstellung des Bis(tetramethylammonium)-hexakis(5-trifluormethyltetrazolato)titanats(IV) (**16**) durch Cycloaddition des Hexaazidotitanats(IV) mit Trifluoracetonitril

Aufbauend auf der Untersuchung von R. Haiges et al. zur Darstellung der binären Azide der Elemente der Gruppe 4^[60] und den bekannten Reaktionen der späten Übergangsmetallazide mit Nitrilen^[83,107] wird die Reaktion des in situ dargestellten $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ mit einem Überschuss an CF_3CN untersucht.

Konzentrierte Lösungen von TiF_4 und **6** in Acetonitril werden bei -40 °C vereinigt und unter Rühren auf -20 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird zu der intensiv gelben Lösung des $\text{Ti}(\text{N}_3)_4$ eine Suspension von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{N}_3^-$ in Acetonitril hinzugefügt und der Reaktionsansatz langsam auf 25 °C erwärmt. In die abermals auf -20 °C gekühlte Lösung wird langsam unter Rühren ein Überschuss an CF_3CN eingeleitet. Dabei bildet sich eine orange Lösung. Bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Nach abschließender Aufarbeitung wird **16** als leuchtend gelbes, feines Pulver erhalten (Schema 2-24).



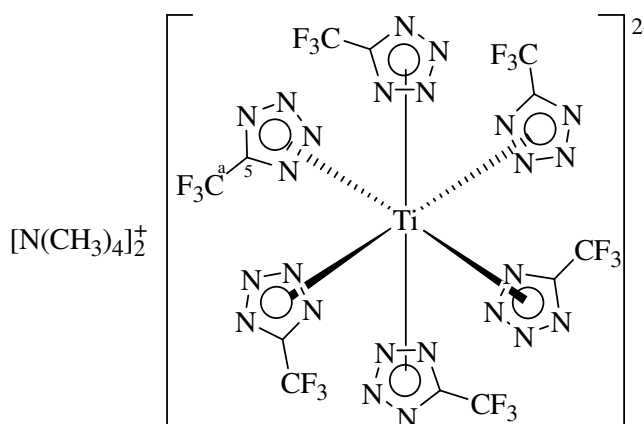
Schema 2-24: Dreistufenreaktion zur Darstellung des ersten homoleptischen Tetrazolatotitanats **16**

Die Ausbeute, bezogen auf TiF_4 , beträgt 65%. Die C,H,N-Elementanalyse des leuchtend gelben Feststoffs bestätigt die erwartete Zusammensetzung von **16**.

16 löst sich schlecht in Ethern, gut in Dichlormethan, sehr gut in Acetonitril und DMSO. **16** hydrolysiert, ähnlich anderen Titan-Stickstoff-Verbindungen, sowohl als Feststoff, als auch in Lösung rasch. Die gelben Lösungen entfärben sich dabei augenblicklich, und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Dessen C,H,N-elementaranalytische Untersuchung legt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Hydrolyseprodukt von **16** um TiO_2 handelt, da keines der drei untersuchten Elemente im Feststoff nachweisbar ist. Daher muss bei den Analysen, ebenso wie bei den Silyltetrazolen in Kapitel 2.1.0.0, strikt auf inerte Bedingungen geachtet werden.

Das thermische Verhalten von **16** wurde in einer abgeschmolzenen Glaskapillare untersucht. Bei 119,5 °C zersetzt sich **16** langsam unter Braunfärbung.

Auf Grund der sehr guten Löslichkeit wird **16** bei 25 °C ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch in Dimethylsulfoxid charakterisiert.



16

Im ^1H -NMR-Spektrum wird neben der dominanten Lösungsmittelresonanz des Dimethylsulfoxids ein Singulett bei 3,09 ppm mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 143,3 Hz für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ detektiert.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden neben dem Lösungsmittel die drei erwarteten Resonanzen mit den Intensitäten 6 : 6 : 8 für **16** detektiert. Die Tetrazolkohlenstoffatome zeigen Resonanz bei 154,3 ppm mit einer Quartettaufspaltung auf Grund der $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von

33,6 Hz. Diese Verschiebung bestätigt eindeutig die Tetrazolbildung durch die 1,3-dipolare Cycloaddition des CF_3CN an die Azidofunktionen des $\text{Ti}(\text{N}_3)_6^{2-}$. Die Trifluormethylgruppen zeigen ein Quartett bei 123,5 ppm mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 268,0 Hz. Das Quartett der Methylgruppen des Kations wird bei 55,1 ppm detektiert mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 143,6 Hz. Dass für die Tetrazole und die Trifluormethylgruppen nur jeweils eine ^{13}C -NMR-Resonanz gefunden wird, spricht in Kombination mit den Intensitäten der Resonanzen dafür, dass die sechs Trifluormethylgruppen jeweils chemisch und magnetisch äquivalent sind. Das entstandene Titanat ist daher oktaedrisch aufgebaut.

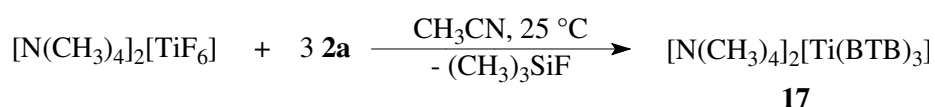
Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Dimethylsulfoxidlösung wird erwartungsgemäß nur ein Singulett für die CF_3 -Gruppen bei -59,2 ppm mit einer $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 267,0 Hz beobachtet.

Versuche, von **16** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, blieben bislang erfolglos. So bildeten sich zwar in einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung bei -78 °C feine gelbe Nadeln, diese zersetzten sich jedoch oberhalb von ca. -55 °C unter Gasentwicklung bei dem Versuch sie zu isolieren. Ebenfalls erfolglos blieben bis jetzt die Versuche, geeignete Kristalle durch langsames Einengen wenig konzentrierter CH_2Cl_2 - bzw. DMSO-Lösungen bei 25 °C zu erhalten.

Die wie erwartet rasche und selektive Reaktion des Azidotrimethylsilans mit Titanetrafluorid lassen es interessant erscheinen, die Titanfluoride direkt mit Silyltetrazolen umzusetzen, da bei dieser Reaktionsführung die Darstellung der z. T. brisanten Titanazide entfällt und insgesamt zwei Reaktionsschritte gespart werden.

2.3.3.2 Darstellung des $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}(\text{BTB})_3]$ (**17**) durch nucleophile Substitution des Bis(tetramethylammonium)-hexafluorotitanats mit 1,2-Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol (**2a**) in Acetonitril

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **2a** gegenüber Hydrolyse wird die Reaktion in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zu einer Suspension aus $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$ in Acetonitril wird portionsweise eine Lösung aus **2a** in Acetonitril getropft. Die Suspension klärt augenblicklich auf und wird gelb. Nach 10 Minuten hat sich $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$ quantitativ umgesetzt. Bei 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsansatzes entfernt. **17** wird als feines, gelbgrünes Pulver erhalten.



Schema 2-15: Darstellung des **17** durch nucleophile Substitution des $[\text{TiF}_6]^{2-}$ mit **2a**

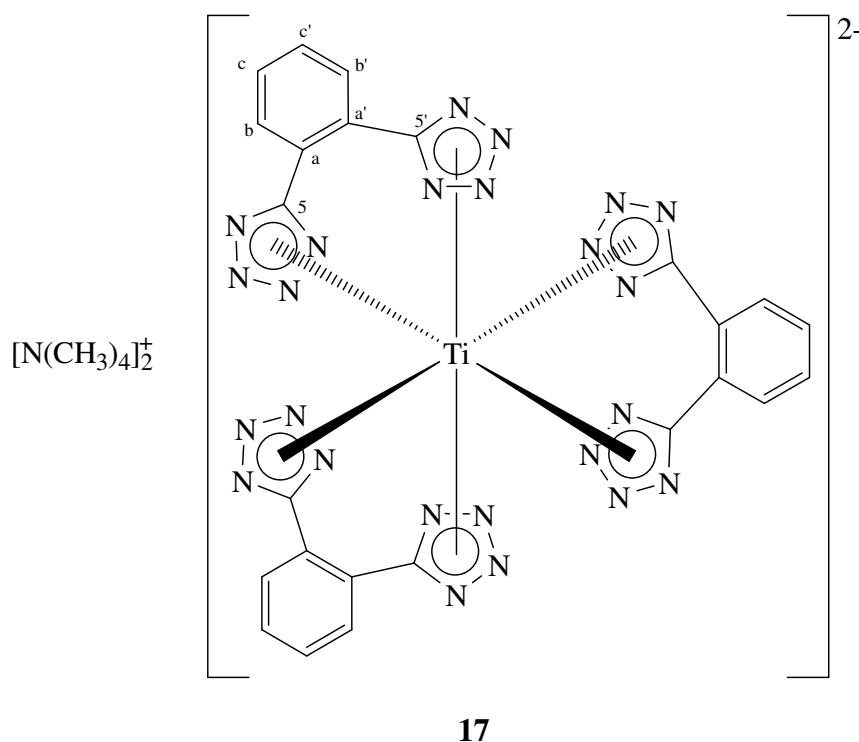
Eine Probe des gelbgrünen Feststoffs wird für 16 h der Luft ausgesetzt. Dabei wird anfänglich keine Veränderung der Farbe beobachtet, erst nach einigen Stunden ist die Probe vollständig weiß. Dies deutet darauf hin, dass das erhaltene Tetrazolatotitanat(IV) **17** stabiler gegenüber Hydrolyse ist als **16** sowie die postulierten Titan-tetrazole unter 2.3.2.1 und 2.3.2.2.

Daher wird die Bestimmung der Schmelztemperatur der Verbindung auch nicht in einer abgeschmolzenen Glaskapillare untersucht wie unter 2.3.3.1, sondern in einer offenen. Bis zu einer Temperatur von 145 °C tritt dabei keine Veränderung der Probe auf, danach wird eine langsame Braunfärbung beobachtet, und ein für Amine typischer Fischgeruch tritt auf.

Eine C,H,N-Elementaranalyse des gelbgrünen Feststoffs deutet allerdings auf eine leichte Verunreinigung hin. Damit beträgt die Ausbeute bezogen auf $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$ etwas weniger als 91%.

Die geringen Abweichungen dürften von Spuren an unvollständig substituiertem Fluorotitanaten stammen, da ^{19}F -NMR-spektroskopisch noch Signale geringer Intensität im Bereich der Fluorotitanate(IV) beobachtet werden. So wird bei 192,3 ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 37,5 ppm detektiert und bei 141,5 ppm ein triplettiertes

Dublett mit einer großen Dublettaufspaltung von 113,7 Hz und einer kleineren Triplettaufspaltung von 37,5 Hz.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **17** in CH_3CN wird das erwartete A,A',B,B'-Spektrum für die Phenylprotonen detektiert, bei 7,76 ppm und 7,40 ppm jeweils ein Multiplett, und zusätzlich das Singulett für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ bei 3,09 ppm. Dabei stimmt das Verhältnis der Integrale über die Resonanzen der Phenylprotonen und der Ammoniumprotonen mit 1,0 : 2,1 nahezu exakt mit dem theoretischen überein. Entsprechend einer quantitativen Umsetzung von **2a** werden keine Resonanzen im Bereich der Trimethylsilylverbindungen detektiert.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **17** werden daher 5 Resonanzen detektiert. Bei 156,1 ppm und 124,9 ppm die Resonanzen für die C5- und C_a-Kohlenstoffatome, bei 131,5 ppm ein breites Dublett für die C_b- und C_c-Kohlenstoffatome des BTB-Liganden, deren Resonanzen hier derart zusammenfallen, dass sie nicht mehr getrennt voneinander beobachtet werden können. Dabei beträgt die $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante ca. 165 Hz. Die Methylgruppen des Kations zeigen Resonanz bei 55,4 ppm mit einer $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 144 Hz.

Dass für die BTB-Kohlenstoffatome jeweils nur eine Resonanz detektiert wird, spricht dafür, dass die Tetrazolringe alle chemisch und magnetisch äquivalent sind. Das Titanat **17** weist

daher eine hohe Symmetrie auf, und folglich müssen die Tetrazolringe oktaedrisch um das Titanzentrum koordiniert sein.

Alle Versuche, von **17** für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Bislang konnte **17** jeweils nur als amorphes Pulver erhalten werden. Ein Grund dafür könnte die hohe Symmetrie sowohl des Anions als auch des Kations sein.

Insgesamt zeigt die Reaktion von **2a** mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$, dass das dargestellte Silyltetrazol **2a** zur Übertragung von Tetrazolen auf frühe Übergangsmetalle durch nucleophile Substitution an d-Element-Fluoriden geeignet ist.

2.3.4.0 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Darstellung neuartiger d-Element-Tetrazolatokomplexe

Die unter 2.3.1.0 beschriebenen Reaktionen zeigen, dass sich die gegen Hydrolyse unempfindlichen Tetrazolatokomplexe der späten Übergangsmetalle durch die Fällung der schwerlöslichen Übergangsmetalltetrazolate aus wässrigen Lösungen darstellen lassen. Das dabei entstehende Silber- **15a** bzw. Quecksilbertetrazolat **15b** fällt ähnlich anderen Silber- bzw. Quecksilbertetrazolaten als voluminöser, weißer Feststoff aus. Beide Verbindungen sind als Feststoffe lichtunempfindlich, ihre wässrigen Suspensionen zersetzen sich allerdings langsam innerhalb mehrerer Wochen. Beide zeigen die typische Eigenschaft, in den meisten organischen Lösemitteln wie Alkoholen und Ethern schlecht löslich zu sein.

Beim Übergang von den späten zu den frühen d-Elementen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Triazolen und den Tetrazolen. So scheinen zwar prinzipiell Tetrazolatotitankomplexe in Analogie zu den bekannten Reaktionen zur Darstellung von Titantriazolatokomplexen darstellbar zu sein, jedoch zeigen die unter 2.3.2.0 untersuchten Reaktionen, dass die elektronischen und sterischen Einflüsse der an den Tetrazolring gebundenen Substituenten für den Verlauf der Reaktion und die Isolierung möglicher Produkte von besonderer Bedeutung sind. Dass sowohl bei den Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)titan als auch bei der Reaktion des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titan-dichlorids keine Reinstoffe isoliert werden konnten oder zumindest gesicherte Hinweise auf Tetrazolatotitankomplexe erhalten wurden, geht auf die ausnahmslos schlechte Löslichkeit

aller erhaltenen Feststoffe in gängigen organischen Lösungsmitteln zurück. Im Vergleich dazu sind die erwähnten Titantriazolatokomplexe allesamt gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan löslich. Die Trennung der erhaltenen Produktgemische scheint zusätzlich durch sehr ähnliche Lösungseigenschaften der jeweiligen Verbindungen erschwert zu werden.

Diese Schwierigkeiten bei der Isolierung möglicher Reaktionsprodukte, ihre geringe Löslichkeit und/oder die Bildung von Produktgemischen, traten bei den unter 2.3.3.0 beschriebenen Reaktionen der Titanfluoride nicht auf, so dass die ersten homoleptischen Tetrazolatotitankomplexe in guten Ausbeuten erhalten werden konnten.

Bei diesen beiden Reaktionen stellt sich heraus, dass die hohe aufzubringende Titan-Fluor-Bindungsdissoziationsenthalpie kein Hindernis für die Umsetzung darstellt, und die Reaktionen gemäß Schema 1-6 schnell und unter milden Bedingungen selektiv verlaufen.

Die Reaktion des in situ dargestellten Hexaazidotitanats, Kapitel 2.3.3.1, lieferte das erste homoleptische Hexakis(tetrazolato)titanat(IV). Dies bestätigte die Annahme, dass die Cycloaddition von Nitrilen an Azidokomplexe, analog zu den Reaktionen der Azide der späten Übergangsmetalle^[56,107] auch im Falle der binären Azide der frühen d-Elemente möglich ist. Bei dieser Reaktion ließ sich **16** als feiner gelber Feststoff in insgesamt guter Ausbeute isolieren. **16** konnte ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Wohl auf Grund der hohen Symmetrie der Verbindung blieben sämtliche Versuche, Einkristalle von **16** für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, bislang erfolglos.

Einen einfacheren Zugang zu homoleptischen Tetrazolatotitankomplexen eröffnet die direkte Umsetzung des Hexafluorotitanats(IV) mit Silyltetrazolen, wie sie unter 2.3.3.2 beschrieben wird. Bei diesem Syntheseweg lässt sich die Generierung der z. T. brisanten binären d-Elementazide vermeiden und die Anzahl der Reaktionsschritte wird reduziert. So liefert die Reaktion des $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$ mit 3 Äquivalenten **2a** das homoleptische $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}(\text{BTB})_3]$ **17** in hoher Ausbeute. Die Verbindung ist ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch rein, ¹⁹F-NMR-spektroskopisch werden lediglich Spuren von Verunreinigungen an Titanfluoriden unbekannter Konstitution detektiert. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **17** zeigen weiterhin, dass die drei BTB-Liganden auf der NMR-Zeitskala magnetisch äquivalent sind und das Zentralatom oktaedrisch koordinieren.

Auch im Falle von **17** konnten bislang keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden.

3.0.0.0 Ausgangsverbindungen

Alle Umsetzungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit Standardvakuum-Techniken und unter Argonatmosphäre. Es wurde Argon 5.0, Linde AG, verwendet, das durch einen mit Sicapent gefüllten Trockenturm geleitet wurde. Sämtliche Lösungsmittel wurden über Phosphor(V)oxid, Natrium oder Natriumhydrid getrocknet und destilliert. Die Aufbewahrung erfolgte unter Argonatmosphäre. Alle käuflich erworbenen Substanzen wurden ohne weitere Überprüfung eingesetzt. Die Herkunft der kommerziell erworbenen Chemikalien ist in Tabelle 3-1, die Literaturstellen zur Synthese der angegebenen Edukte in Tabelle 3-2 aufgelistet.

Tabelle 3-1: Herkunftsverzeichnis der kommerziell erworbenen Chemikalien

Substanz	Herkunft
Dichlordimethylsilan	Aldrich, Steinheim
Chlortrimethylsilan	Aldrich, Steinheim
Siliciumtetrachlorid	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Azidotrimethylsilan	ABCR, Karlsruhe
Azidotrimethylstannan	Aldrich, Steinheim
Pentafluorbenzonnitril	Merck, Darmstadt
Trifluoracetonitril	ABCR, Karlsruhe
Tetrakis(dimethylamino)titan	Acros
Titantetrafluorid	Acros
Silbernitrat	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Quecksilber(II)acetat	Merck, Darmstadt
Kaliumhydroxid	Merck, Darmstadt
Triethylamin	Sigma-Aldrich, Taufkirchen

Tabelle 3-2: Literaturverweise zu den Synthesen der entsprechenden Edukte

Substanz	Literatur
Bis(tetrazol-5-yl)benzol	[72]
Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid	[112]
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid	[113]
Tricyano-s-triazin	[114]
Tetramethylammoniumfluorid	[115]

3.1.0.0 Darstellung der Dikaliumsalze der Bis(tetrazol-5-yl)benzole (1)

Tabelle 3-3: Reaktionsansatz zur Darstellung der Isomere 1

Verbindung	M _r [g/mol]	Einwaage
3	214,19	5,00 g (23,3 mmol)
KOH	56,10	2,62 g (46,7 mmol)

Unter Rühren werden die Tetrazole **3a-c** jeweils in einem Becherglas in 100ml Wasser suspendiert und mit 10 ml einer wässrigen KOH-Lösung versetzt. Das Lösemittel wird jeweils am Rotationsverdampfer entfernt, worauf die erhaltenen Rohprodukte bei 50 °C und 10⁻³ mbar getrocknet wurden.

Tabelle 3-4: C,H,N-Elementaranalysen und Ausbeute für die Isomere 1

		Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a
		N	C	H	
	berechnet	38,6	33,1	1,4	
1a	gefunden	38,6	33,6	2,5	6,6 g (97 %)
1b	gefunden	39,1	33,5	1,7	6,5 g (95 %)
1c	gefunden	37,9	33,3	1,5	6,2 g (91 %)

^aAusbeute bezogen auf **3**.

3.2.0.0 Darstellung des Kaliumtetrazolats**Tabelle 3-5: Reaktionsansatz zur Darstellung des Kaliumtetrazolats**

Verbindung	M _r [g/mol]	Einwaage
HN ₄ CH	70,05	5,00 g (71,4 mmol)
KOH	56,10	4,00 g (71,4 mmol)

Unter Rühren wird in einem Becherglas HN₄CH in 100ml Wasser suspendiert und mit 10 ml einer wässrigen KOH-Lösung versetzt. Am Rotationsverdampfer wird das Lösemittel entfernt und das erhaltene Rohprodukt bei 50 °C und 10⁻³ mbar getrocknet.

3.3.0.0 Darstellung des 5-(4-Aminophenyl)tetrazols

5-(4-Aminophenyl)tetrazol wird in Anlehnung an [87] aus 4-Aminobenzonitril, Natriumazid und Ammoniumchlorid dargestellt.

3.4.0.0 Darstellung des Tetramethylammoniumazids**Tabelle 3-6: Reaktionsansatz zur Darstellung des Tetramethylammoniumazids**

Verbindung	M _r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
[N(CH ₃) ₄]F	93,14		9,90 g (106,3 mmol)
(CH ₃) ₃ SiN ₃	115,21	14,0	12,25 g (106,3 mmol)

[N(CH₃)₄]F wird unter kräftigem Rühren bei -25 °C in 150 ml Acetonitril suspendiert und mit (CH₃)₃SiN₃ versetzt. Die Suspension wird langsam auf 25 °C erwärmt und für drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anfangs bei 25 °C und 10⁻³ mbar, nach einem Tag bei 80 °C und 10⁻³ mbar entfernt.

3.5.0.0 Darstellung des Bis(tetramethylammonium)hexafluorotitanats

Tabelle 3-7: Reaktionsansatz zur Darstellung des Bis(tetramethylammonium)hexafluorotitanats

Verbindung	M _r [g/mol]	Einwaage
[N(CH ₃) ₄]F	93,14	3,57 g (38,3 mmol)
TiF ₄	123,89	2,38 g (19,2 mmol)

[N(CH₃)₄]F und TiF₄ werden unter kräftigem Rühren bei -25 °C in 50 ml Acetonitril suspendiert. Die Suspension wird langsam auf 25 °C erwärmt und drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 25 °C und 10⁻³ mbar entfernt.

Tabelle 3-8: C,H,N-Elementaranalysen und Ausbeute für [N(CH₃)₄]₂[TiF₆]

	Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a
	N	C	H	
berechnet	9,0	31,0	7,8	
gefunden	8,4	31,0	8,1	5,5 g (46%)

^aAusbeute bezogen auf [N(CH₃)₄]F.

4.0.0.0 Analyse- und Messmethoden

4.1.0.0 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren sind mit den Spektrometern AC 200 und Avance 400 der Firma Bruker, Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe aufgenommen worden. Die Messfrequenzen und Standardsubstanzen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativem Vorzeichen relativ zum entsprechenden externen Standard angegeben. Alle Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung der Vorzeichen angegeben. Die Resonanzen der Lösungsmittelmoleküle sind in den Tabellen in Kapitel 5.0.0.0 generell nicht aufgeführt.

Tabelle 4-1: Messfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Kern	Messgerät	Messfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
^1H	AC 200	200,13	TMS
^{13}C	AC 200	50,32	TMS
^{19}F	AC 200	188,31	CCl_3F
^{13}C	Avance 400	100,61	TMS
^1H	Avance 400	400,13	TMS
^{19}F	Avance 400	376,50	CCl_3F
^{29}Si	Avance 400	79,50	TMS
^{119}Sn	Avance 400	149,21	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$
^{199}Hg	Avance 400	71,67	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

4.2.0.0 Massenspektren

Die Massenspektren wurden dem Massenspektrometer MAT 95 der Firma Finnigan MAT, Bremen aufgenommen. Für alle Massenspektren wurde das Elektronenstoßionisationsverfahren mit 20 eV verwendet. Die Quelltemperatur betrug 200° C.

4.3.0.0 Elementaranalyse

Die C,H,N-Elementaranalysen wurden mit einem Gerät vom Typ CHNS Euro Elementanalysator der Firma Hekatech durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit Helium als Trägergas.

4.4.0.0 Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden geeignete Einkristalle in ein Markröhrchen überführt. Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer der Marke IPDS I der Firma Stoe & Cie. (Mo K_{α} , $\lambda = 0,71$ nm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator [002]).

5.0.0.0 Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit Standardvakuum-Techniken und unter Argonatmosphäre. Es wurde Argon 5.0, Linde AG, verwendet, das durch einen mit Sicapent gefüllten Trockenturm geleitet wurde. Sämtliche Lösungsmittel wurden über Phosphor(V)oxid, Natrium oder Natriumhydrid getrocknet und destilliert. Die Aufbewahrung erfolgte unter Argonatmosphäre.

5.1.0.0 Darstellung neuer N-silylierter Tetrazole

5.1.1.0 Darstellung von Bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzol-Derivaten (2)

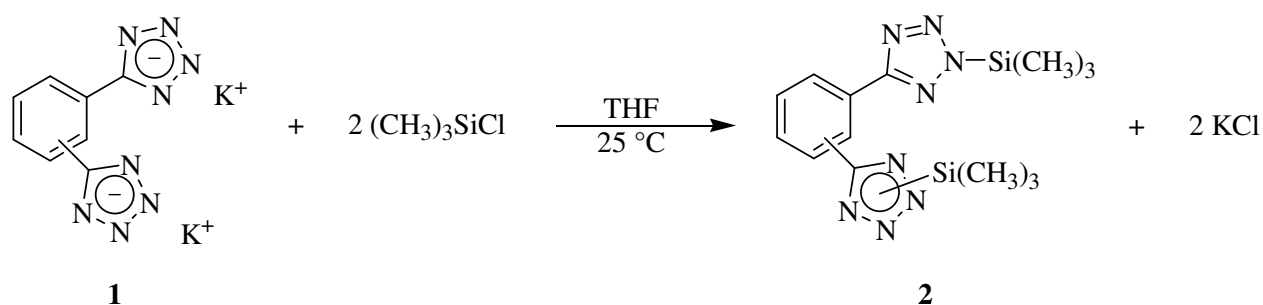


Tabelle 5-1: Reaktionsansatz zur Darstellung der Isomere 2

Verbindung	M_r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
1	290,37		29,0 g (99,8 mmol)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	108,64	0,86	21,7 g (199,7 mmol) 25,2 ml
THF			250 ml
Pentan			100 ml

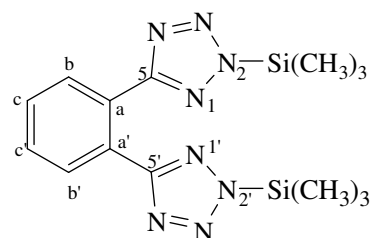
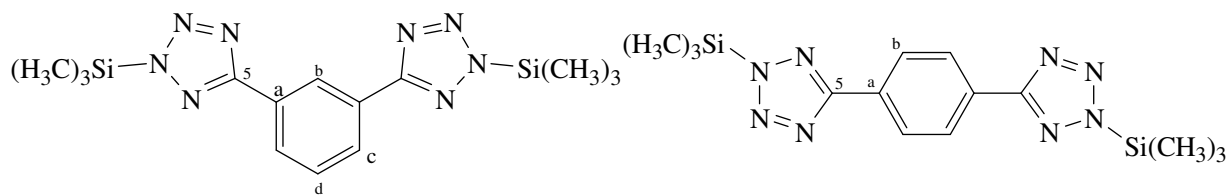
In einem Handschuhkasten wird **1** in 200 ml THF suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung aus frisch destilliertem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 50 ml THF zugetropft. Dabei färbt sich die weiße Suspension leicht gelb. Nach 16 Stunden wird die Suspension über eine G3-Glasfritte filtriert und der auf der Fritte verbleibende weiße Feststoff mit 2 Portionen à 50 ml THF gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum bei 10^{-3} mbar und $25\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Das dabei anfallende hellgelbe, hochviskose Rohprodukt wird fünfmal mit 20 ml Pentan gewaschen. Die Pentanphasen werden verworfen, der erhaltene feine, weiße Feststoff wird bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-3} mbar getrocknet.

Tabelle 5-2: C,H,N-Elementaranalysen, Ausbeuten und Zersetzungspunkte für 2a-c

		Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a	Fp. [°C]
		N	C	H		
	berechnet	31,3	46,9	6,2		
2a	gefunden	31,2	45,7	6,0	30,2 g (85 %)	94,2 (Zers.)
2b	gefunden	31,2	46,2	6,2	32,2 g (91 %)	119,0 (Zers.)
2c	gefunden	31,5	46,6	6,2	32,6 g (91 %)	124,0 (Zers.)

^aAusbeute bezogen auf **1**.

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurden gesättigte Lösungen in DME bzw. DMF hergestellt.

**2a****2b****2c**Tabelle 5-3: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von 2a in DME bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
0,25	s (d)	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 121,5	Si(CH ₃) ₃
7,60	m		H _{b,b'}
7,80	m		H _{c,c'}

Tabelle 5-4: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 2b in DME bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
0,43	s (d)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 120,4$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
7,36	t	$^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,8$	H_d
7,98	d	$^3\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,8$	H_c
8,68	s		H_b

Tabelle 5-5: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 2c in DME bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
0,42	s (d)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 122,1$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
8,05	s		H_b

Tabelle 5-6: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von 2a in DME bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
160,5	s		C5
130,7	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 163,2$	$\text{C}_{b,b'}$
130,6	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 163,2$	$\text{C}_{c,c'}$
127,0	m		$\text{C}_{a,a'}$
-1,5	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 121,5$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Tabelle 5-7: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von 2c in DME bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
161,1	s		C5
128,7	m		C_a
127,9	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 164,8$	C_b
-1,5	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 121,7$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Tabelle 5-8: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von 2a in DME bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
26,7	s		Si

Tabelle 5-9: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **2b** in DMF bei 25 °C

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
24,9	s		Si

Tabelle 5-10: Raman-Daten von **2a** [cm^{-1}] (Intensität):

3070 (32), 2977 (43), 2904 (100), 2561 (32), 2470 (24), 1609 (74), 1591 (34), 1581 (34), 1536 (33), 1522 (32), 1505 (21), 1477 (7), 1448 (14), 1435 (17), 1424 (17), 1408 (15), 1349 (12), 1253 (12), 1187 (11), 1168 (11), 1109 (10), 1051 (9), 1019 (16), 857 (4), 773 (7), 729 (6), 656 (14), 637 (32), 560 (4), 525 (4), 486 (4), 415 (10), 390 (11), 369 (8), 343 (10), 262 (11), 216 (15), 170 (20), 114 (38), 94 (55)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten für **2a** aus gesättigten DME-Lösungen bei -30 °C erhalten werden. **2a** fällt dabei in Form kleiner, farbloser Säulen an. Das überstehende Lösungsmittel wird abpipettiert, die Kristalle werden mit Pentan gewaschen.

Tabelle 5-11: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **2a**

Summenformel	$\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_{32}\text{Si}_8$
Gitterparameter a (pm)	1162,3(1)
b (pm)	1996,7(3)
c (pm)	853,8(2)
β (°)	99,1(2)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	1956,8(7)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^a	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Kristallform	Säule
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0.751 / 0.946
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$	2,6 / 28,2
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-11 / 11
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-26 / 26
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-15 / 15
F(000)	760
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0,19
Dichte ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,217
R_{int}	0,1558
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 ^[116] /ShellXL-97 ^[117]
gemessene Reflexe	18678
unabhängige Reflexe	4740
beobachtete Reflexe	1637

Tabelle 5-11 (Fortsetzung): Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von 2a

σ -Schranke	$I > 2\sigma(I)$
S_2 (beob./sämtl. Daten)	0,821 / 0,821
R_1 (beob./sämtl. Daten)	0,069 / 0,170
wR_2 (beob./sämtl. Daten)	0,174 / 0,221
$\Delta\rho_{\min/\max}$ (10^6 e \cdot pm $^{-3}$)	-0,28 / 0,18

^aHermann-Mauguin-Symbole

H-Atome wurden entsprechend der Hybridisierung der jeweiligen C-Atome, an die sie gebunden sind, anisotrop berechnet.

Tabelle 5-12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 2a.

Si12-N12	181,1(2)	N24-N23-Si23	126,2(2)	N12-Si12-C123	105,8(2)
Si12-C123	182,2(5)	N22-N23-Si23	122,1(2)	N12-Si12-C122	104,3(2)
Si12-C122	182,8(5)	N23-N24-N25	107,5(3)	C123-Si12-C122	113,9(4)
Si12-C121	183,1(4)	N24-N25-C21	106,2(3)	N12-Si12-C121	108,1(2)
Si23-C232	181,4(5)	C6-C1-C2	119,5(3)	C12-Si12-C121	111,3(3)
Si23-N23	182,1(3)	C6-C1-C11	117,8(3)	C122-Si12-C121	112,8(3)
Si23-C231	183,2(4)	C2-C1-C11	122,7(2)	C232-Si23-N23	104,1(2)
Si23-C233	184,4(5)	C1-C2-C3	119,2(3)	C232-Si23-C231	114,2(3)
N12-C11	134,6(3)	C1-C2-C21	123,1(2)	N23-Si23-C231	105,9(2)
N12-N13	137,7(3)	C3-C2-C21	117,8(3)	C232-Si23-C233	113,6(4)
N13-N14	128,2(3)	C4-C3-C2	120,2(3)	N23-Si23-C233	104,7(3)
N14-N15	136,5(3)	C5-C4-C3	120,2(3)	C231-Si23-C233	113,0(3)
N15-C11	130,9(4)	C4-C5-C6	120,5(3)	C11-N12-N13	106,0(2)
N22-C21	131,3(3)	C5-C6-C1	120,5(3)	C11-N12-Si12	135,6(2)
N22-N23	134,3(3)	N15-C11-N12	110,2(2)	N13-N12-Si12	118,3(2)
N23-N24	130,4(3)	N15-C11-C1	124,8(3)	N14-N13-N12	107,3(2)
N24-N25	131,3(4)	N12-C11-C1	125,0(3)	N13-N14-N15	110,8(2)
N25-C21	134,5(4)	N22-C21-N25	111,4(3)	C11-N15-N14	105,6(3)
C1-C6	138,6(4)	N22-C21-C2	125,9(3)	C21-N22-N23	103,1(2)
C1-C2	139,2(4)	N25-C21-C2	122,7(3)	N24-N23-N22	111,8(2)
C1-C11	147,9(4)				
C2-C3	140,0(4)				

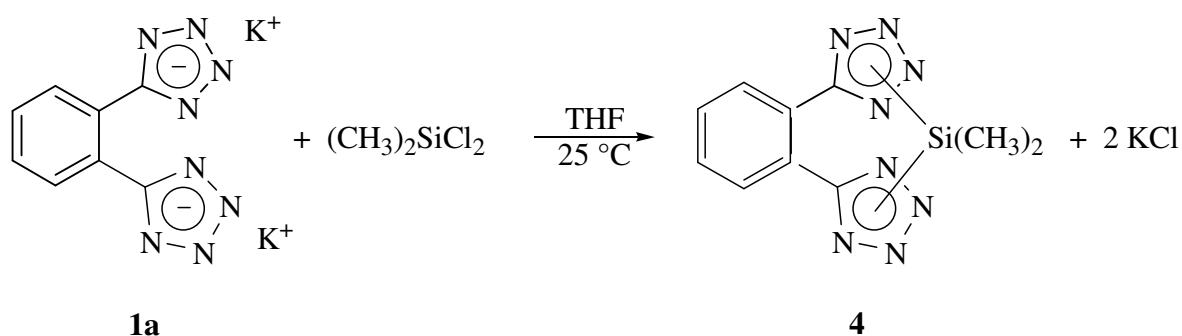
Tabelle 5-12 (Fortsetzung): Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2a**.

C2-C21	147,3(4)
C3-C4	138,4(4)
C4-C5	135,9(5)
C5-C6	138,2(4)
C1-C13(i)	370,1(1)

(i) x, 0,5-y, -0,5+z

Die Versuche, geeignete Kristalle von **2b** und **2c** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos.

5.1.2.0 Darstellung des N1,N1'-Silacyclophans (**4**) durch nucleophile Substitution am Dichlordimethylsilan mit Dikalium-1,2-(bistetrazol-5-yl)benzoldianion (**1a**)

Tabelle 5-13: Reaktionsansatz zur Darstellung von **4**

Verbindung	M_r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
1a	290,37		14,5 g (49,9 mmol)
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	129,06	1,07	7,4 g (57,3 mmol) 6,9 ml
THF			225 ml
Pentan			100 ml

Eine Lösung aus $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in 5 ml THF wird bei 25 °C zu einer Suspension aus **1a** in 120 ml THF getropft. Der Reaktionsansatz wird bei 25 °C für 16 h gerührt. Anschließend werden bei 25 °C und 10^{-3} mbar alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das erhaltene weiße, feine Rohprodukt wird mit viermal 25 ml THF extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, das Lösungsmittel bei 25 °C und 10^{-3} mbar im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene

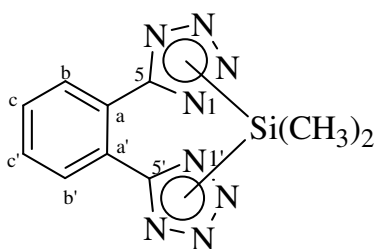
viskose Rückstand wird mit 5 Portionen à 20 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen bei 25 °C und 10^{-3} mbar wird ein feiner weißer Feststoff erhalten.

Tabelle 5-14: C,H,N-Elementaranalyse, Ausbeute und Zersetzungspunkt von 4

	Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a	Fp. [°C]
	N	C	H		
berechnet	41,5	44,4	3,6		
gefunden	41,8	43,8	3,5	4,7 g (35 %)	148,0 (Zers.)

^aAusbeute bezogen auf **1**.

Auf Grund der guten Löslichkeit in aprotisch, polaren Lösungsmitteln werden gesättigte Lösungen von **4** in DMF und DMSO hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht.



4

Tabelle 5-15: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von 4 in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
0,80	s		Si(CH ₃) ₂
7,76	m		H _{c,c'}
7,89	s (breit)		H _{b,b'}

Tabelle 5-16: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von 4 in DMF bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
0,98	s		Si(CH ₃) ₂
7,81	s (breit)		H _{c,c'}

Die Signale der Phenylprotonen H_b, H_{b'} werden nicht beobachtet. Sie werden wahrscheinlich von der Lösungsmittelresonanz bei $\delta = 8,01$ verdeckt.

Tabelle 5-17: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **4 in DMSO bei 25 °C:**

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
154,1	s		C5
130,3	m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 165$	C _{c,c'}
129,7	m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 165$	C _{b,b'}
123,7	s		C _{a,a'}
0,1	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 118,1$	Si(CH ₃) ₂

Tabelle 5-18: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **4 in DMF bei 25 °C:**

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
156,0	s		C5
131,2	m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 164$	C _{c,c'}
130,8	m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 164$	C _{b,b'}
125,2	s		C _{a,a'}
2,5	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 122,6$	Si(CH ₃) ₂

Tabelle 5-19: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **4 in DMSO bei 25 °C:**

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
-65,4	s		Si

Tabelle 5-20: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **4 in DMF bei 25 °C:**

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
-69,6	s		Si

Tabelle 5-21: Raman-Daten von **4 [cm⁻¹] (Intensität):**

3687 (2), 3510 (2), 3542 (2), 3297 (2), 3080 (39), 3064 (35), 2988 (23), 2959 (17), 2915 (21), 2895 (31), 2740 (4), 2571 (4), 2455 (2), 2329 (2), 2229 (5), 1848 (3), 1604 (91), 1598 (89), 1581 (74), 1564 (25), 1524 (48), 1491 (36), 1427 (49), 1408 (37), 1364 (19), 1284 (14), 1262 (35), 1241 (13), 1168 (20), 1106 (10), 1093 (13), 1072 (10), 1049 (13), 1011 (51), 992 (23), 964 (4), 914 (4), 885 (6), 769 (8), 706 (6), 653 (25), 529 (13), 472 87)427 (28), 343 (16), 325 (10), 299 (13), 283 (12), 249 (21), 210 (17), 186 (34), 145 (41), 116 (100), 93 (91), 69 (42)

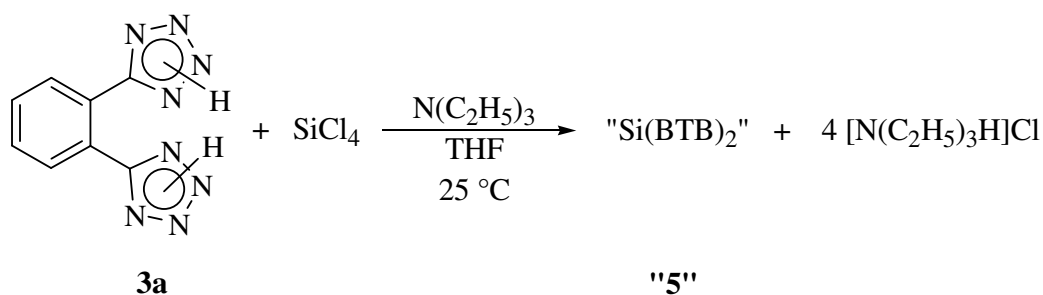
Die Versuche, geeignete Kristalle von **4** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos.

Die Hydrolyse des Feststoffs in Wasser ergibt eine klare, farblose Flüssigkeit über einem weißen Feststoff. Der Feststoff wird abfiltriert, mit 2 Portionen Wasser à 10 ml gewaschen und bei 25 °C und 10^{-3} mbar getrocknet. An Hand der Elementaranalyse des nach der Hydrolyse erhaltenen weißen Feststoffs wird die Summenformel $C_8H_6N_8 \cdot 0,5H_2O$ berechnet.

Tabelle 5-22: Elementaranalyse des Hydrolyseproduktes von 4

		Elementaranalyse [%]		
		N	C	H
3a	berechnet	52,3	44,9	2,8
3a·0,5H₂O	berechnet	50,2	43,1	3,1
	gefunden	49,5	44,3	3,1

5.1.3.0 Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzol (3a) und Triethylamin

Tabelle 5-23: Ansatz der Reaktion von 3a mit SiCl₄ und N(C₂H₅)₃ in THF

Verbindung	M _r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
3a	214,19		2,20 g (10,27 mmol)
SiCl ₄	169,90	1,48	1,04 g (6,12 mmol) 0,70 ml
N(C ₂ H ₅) ₃	101,19	0,73	2,26 g (22,33 mmol) 3,10 ml
THF			310 ml

Eine Lösung aus $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 20 ml THF wird zu einer Suspension aus **3a** in 120 ml THF getropft. Dabei bildet sich eine leicht trübe, blassgelbe Suspension, zu der eine Lösung aus SiCl_4 in 20 ml THF unter Rühren langsam getropft wird. Augenblicklich bildet sich ein voluminöser, weißer Niederschlag. Der Reaktionsansatz wird für 16 Stunden bei 25 °C kräftig gerührt. Bei 25 °C und 10^{-3} mbar werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und der erhaltene blassgelbe Feststoff wird mit drei Portionen THF à 50 ml gewaschen. Der verbliebene Feststoff wird bei 10^{-3} mbar und 25 °C getrocknet. Eine Probe dieses Feststoffs wird in DMF gelöst. Die klare braune Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

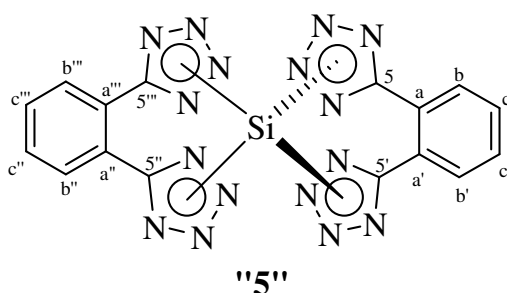


Tabelle 5-24: ^1H -NMR-spektroskopische Daten der klaren braunen DMF-Lösung bei 25 °C

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
10,8	s (breit)	--	$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]\text{Cl}$
3,15	q	$^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7,2$	$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]\text{Cl}$
1,29	t	$^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7,2$	$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]\text{Cl}$

Die Signale der Phenylprotonen werden nicht beobachtet. Sie werden sehr wahrscheinlich durch die dominante Lösungsmittelresonanz bei $\delta = 8,01$ ppm verdeckt.

Tabelle 5-25: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der klaren braunen DMF-Lösung bei 25 °C

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
157,0	s	--	C5
130,8	d	$^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) \approx 164$	C _b
130,5	d	$^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) \approx 162$	C _c
125,2	m	--	C _a
47,0	t	$^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 141,1$	$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]\text{Cl}$
9,5	q	$^1\text{J}(\text{C}-\text{H}) = 128,1$	$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]\text{Cl}$

Tabelle 5-26: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der braunen klaren DMF-Lösung bei 25 °C

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
-73.0	s, breit		Si

Die Versuche, geeignete Kristalle von „5“ für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos. Stattdessen kristallisiert aus einer gesättigten DMSO-Lösung nach 4 Wochen bei 25 °C $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{H}]\text{Cl}$ in großen, klaren, farblosen Quadern aus.

5.2.0.0 Synthesewege zur Darstellung neuartiger bifunktionaler 5-substituierter N-Trialkylelementtetrazole

5.2.1.0 Versuche zur Darstellung des N-Trimethylsilyl-5-pentafluorphenyl-tetrazols durch Cycloaddition des Pentafluorbenzonitrils (8) mit Azidotrimethylsilan (6)

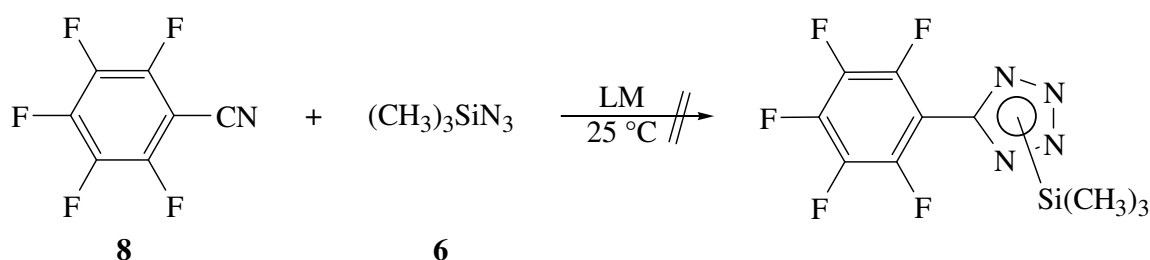


Tabelle 5-27: Reaktionsansatz in DMF

Verbindung	M_r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
8	193,08	1,53	3,06 g (15,84 mmol) 2,00 ml
6	115,21	0,88	2,02 g (17,53 mmol) 2,30 ml
DMF			50 ml

Tabelle 5-28: Reaktionsansatz in CH_3CN

Verbindung	M_r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
8	193,08	1,53	2,30 g (11,91 mmol) 1,50 ml
6	115,21	0,88	1,41 g (12,24 mmol) 1,60 ml
CH_3CN			50 ml

Lösungen von **8** und **6** in jeweils 25 ml des jeweiligen Lösungsmittels werden bei 25 °C unter Rühren vereinigt. Die Reaktionslösung färbt sich augenblicklich braun. Für weitere 60 Minuten wird sie bei 25 °C gerührt. Die DMF-Reaktionslösung wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht, die CH_3CN -Reaktionslösung wird zusätzlich ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

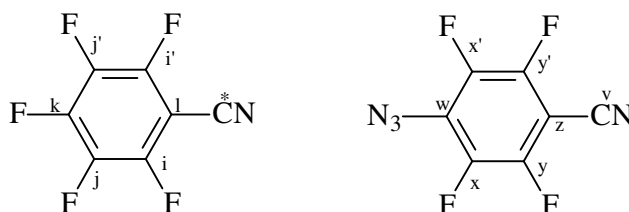


Tabelle 5-29: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der DMF-Reaktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-135,5	m (d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) \approx 262$	44,7	$\text{F}_{y,y'}^{*1}$
-150,4	m (d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) \approx 261$	45,0	$\text{F}_{x,x'}^{*1}$
-133,7	m		1,0	$\text{F}_{i,i'}^{*1}$
-144,3	t,t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20,3$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 5,5$	0,2	F_k^{*1}
-160,0	m		0,8	$\text{F}_{j,j'}^{*1}$
-157,1	dez (d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 7,5$ $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 272,3$	10,1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
-182,2	d	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 422,2$	10,6	HF
-135,8	t ?	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 10,2$	2,3	
-138,8	d	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 10,2$	2,4	
-146,8	t,d	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20,3$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 5,5$	0,5	
-149,9	d	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20,4$	2,8	
-159,8	t	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20,4$	0,8	
-161,3	d	$^n\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 15,3$	0,2	

*Lit. [96]: $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]: $\text{F}_{y(y')}$ -133,6, $\text{F}_{x(x')}$ -149,6, $\text{F}_{i(i')}$ -131,9, $\text{F}_{j(j')}$ -163,5, F_k -143,3 (beide in CDCl_3)

Nach der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung wurde der Reaktionsansatz in DMF abgebrochen und die Reaktion in CH_3CN untersucht.

Tabelle 5-30: ^1H -NMR-spektroskopische Daten der CH_3CN -Reaktionslösung:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
0,23	s		1,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$
0,18	d (d)	$^3\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 7,32$ $^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 119,1$	3,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

Tabelle 5-31: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der CH_3CN -Reaktionslösung:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
148,5	m		$\text{C}_{y,y'}$
141,4	m		$\text{C}_{x,x'}$
128,0	t	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 11,8$	C_w
108,4	s		C_v
89,5	t	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 17,7$	C_z
148,7	m		$\text{C}_{i,i'}$
146,2	m		C_k
138,9	m		$\text{C}_{j,j'}$
107,9	s		C^*
91,0	t	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 15,5$	C_l
-0,2	q,d	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 118,9$ $^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 15,2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
-1,2	q	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 119,0$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$

Tabelle 5-32: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der CH_3CN -Reaktionslösung:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
-135,9	m (d)	$^1\text{J} = 253,9$	3,5	$\text{F}_{y,y'}^{*1}$
-150,8	m	$^1\text{J} = 252,5$	3,5	$\text{F}_{x,x'}^{*1}$
-133,6	m		1,0	$\text{F}_{i,i'}^{*1}$
-144,3	t,t	$^3\text{J} = 20,1$ $^4\text{J} = 5,5$	0,6	F_k^{*1}
-160,0	m		1,0	$\text{F}_{j,j'}^{*1}$
-157,1	dez (d)	$^3\text{J} = 7,7$ $^1\text{J} = 273,3$	1,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$
-133,1	m		0,1	
-139,4	m		<0,1	

Tabelle 5-32 (Fortsetzung) : ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der CH_3CN -Reaktionslösung

-146,5	t,d	$^n\text{J} = 18,7$ $^n\text{J} = 6,9$	0,1
-150,2	m		0,1

*Lit. [96]: $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]: $F_{y,y'}$ -133,6, $F_{x,x'}$ -149,6, $F_{i,i'}$ -131,9, $F_{j,j'}$ -163,5, F_k -143,3 (beide in CDCl_3)

Versuche, das Substanzgemisch destillativ aufzutrennen, blieben bislang erfolglos.

5.2.2.0 Darstellung des 2-Trimethylstannyl-5-pentafluorphenyltetrazols (11) durch Cycloaddition des Pentafluorbenzonitrils (8) mit Azidotrimethylstannan (10)

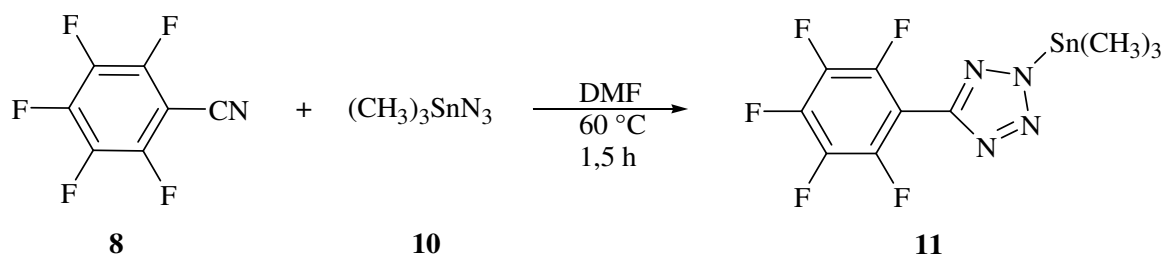


Tabelle 5-33: Reaktionsansatz zur Darstellung von 11

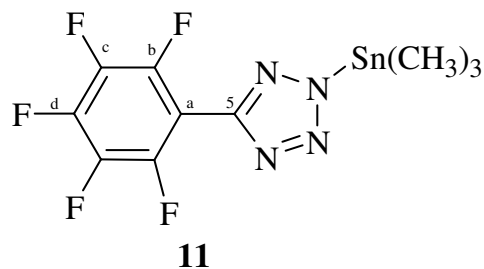
Verbindung	M_r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
8	193,08	1,53	1,68 g (8,70 mmol) 1,10 ml
10	206,98		2,00 g (9,90 mmol)
DMF			50 ml

Zu einer Lösung von **10** in 15 ml DMF wird unter Rühren bei 25 °C eine Lösung von **8** in 35 ml DMF getropft. Der Reaktionsansatz wird auf 60 °C erwärmt und für 1,5 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei scheidet sich ein brauner Feststoff ab, und die überstehende Lösung färbt sich dunkelbraun. Bei 25 °C und 10^{-3} mbar werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der erhaltene braune Feststoff wird mit jeweils drei Portionen Pentan à 10 ml und drei Portionen Diethylether à 10 ml gewaschen und nochmals bei 10^{-3} mbar 25 °C getrocknet. **11** wird als hellbraunes, feines Pulver erhalten.

Tabelle 5-34: C,H,N-Elementaranalyse, Ausbeute und Zersetzungspunkt für 11

	Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a	Fp. [°C]
	N	C	H		
berechnet	14,0	30,1	2,3		
gefunden	13,3	29,8	2,5	3,20 g (94 %)	142,0 (Zers.)

^aAusbeute bezogen auf 8.

Tabelle 5-35: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von 11 in DMF bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
0,70	s (d,d)	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 130,7 ² J(^{117/119} Sn- ¹ H) = 69,8 ^a	Sn(CH ₃) ₃

^aIm Spektrum konnten die ^{117/119}Sn-Satelliten nicht getrennt voneinander beobachtet werden. Die Kopplung stellt den Mittelwert zwischen beiden dar.

Tabelle 5-36: ¹³C-NMR-spektroskopische Daten von 11 in DMF bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
151,6	s (breit)		C ₅
144,9	d	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 249,3	C _{b,b'}
141,5	d,t,t	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 252,5 ² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 13,6 ³ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 4,7	C _d
138,2	d	¹ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 245,7	C _{c,c'}
107,2	t,t	² J(¹⁹ F- ¹³ C) = 17,1 ³ J(¹⁹ F- ¹³ C) = 3,6	C _a
-1,7	q	¹ J(¹³ C- ¹ H) = 131,0	Sn(CH ₃) ₃

Tabelle 5-37: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten 11 in DMF bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
-140,5	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20,7$	$\text{F}_{\text{b,b}'}$
-155,0	t		F_{d}
-163,3	m		$\text{F}_{\text{c,c}'}$

Tabelle 5-38: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von 11 in DMF bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
-32	s (breiter Berg)		Sn

Tabelle 5-39: Raman-Daten von 11 [cm^{-1}] (Intensität):

3011 (26), 2929 (54), 2821 (5), 2542 (2), 2207 (2), 2111 (2), 1933 (2), 1661 (26), 15387 (39), 1481 (45), 1424 (17), 1380 (9), 1282 (5), 1205 (20), 1168 (4), 1152 (4), 1106 (13), 1089 (14), 1034 (10), 868 (6), 832 (6), 767 (4), 674 (4), 583 (15), 556 (31), 521 (100), 503 (23), 445 (12), 419 (9),

5.2.3.0 Darstellung des Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-s-triazin-DMF-Adduktes (13·DMF) durch Cycloaddition des Tricyano-s-triazins (12) mit Azido-trimethylstannan (10)

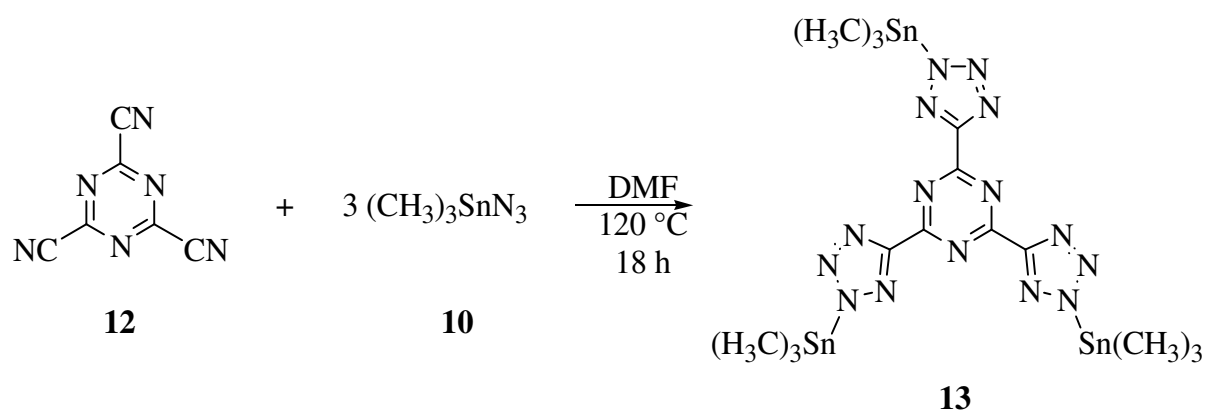


Tabelle 5-40: Reaktionsansatz zur Darstellung von 13

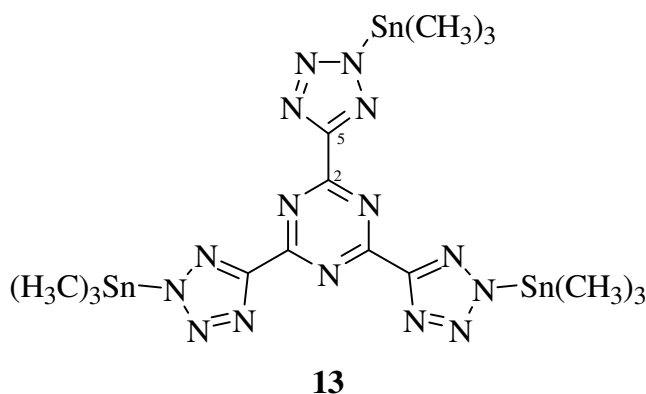
Verbindung	M_r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
12	156,11		0,25 g (1,60 mmol)
10	206,98		1,00 g (4,83 mmol)
DMF			25 ml

Eine Lösung aus **10** in 5 ml DMF wird unter Rühren bei 25 °C zu einer Lösung aus **12** in 20 ml DMF getropft. Die gelbe Lösung wird für 16 h bei 120 °C gerührt. Während dieser Zeit färbt sich der Reaktionsansatz rotbraun, und es scheidet sich ein heller Feststoff ab. Bei 25 °C und 10^{-3} mbar werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der verbliebene hellorange Feststoff wird mit zwei Portionen CH_2Cl_2 à 10 ml gewaschen und bei 25 °C und 10^{-3} mbar getrocknet. **13**·DMF wird als hellorange Pulver erhalten.

Tabelle 5-41: C,H,N-Elementaranalyse, Ausbeute und Zersetzungspunkt für **13**·DMF

		Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a	Fp. [°C]
		N	C	H		
13	berechnet	27,2	23,3	3,5		
13 ·DMF	berechnet	26,5	25,5	4,0		
	gefunden	26,8	25,9	4,0	1,11 g (82 %)	146,0 (Zers.)

^aAusbeute bezogen auf **12**.

Tabelle 5-42: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von **13**·DMF in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integrale	Zuordnung
0,61	s (d,d)	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 130,8$ $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 69,3^a$	32,7	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$
7,87	s		1,0	DMF
2,82	s		} 6,7	DMF
2,64	s			DMF

^aDie $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten konnten nicht getrennt voneinander beobachtet werden. Die Kopplungskonstante stellt den Mittelwert zwischen beiden dar.

Tabelle 5-43: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **13**·DMF in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
168,0	s		C2
158,2	s		C5
0,2	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 130,9$	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$
162,5	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 193,8$	DMF
35,4	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 133,5$	DMF
30,2	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 133,8$	DMF

Tabelle 5-44: $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **13**·DMF in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
-26	s (breiter Berg)		Sn

Tabelle 5-45: Raman-Daten von **13** [cm^{-1}] (Intensität):

3538 (2), 3325 (2), 3111 (8), 3003 (20), 2923 (55), 2795 (4), 2556 (4), 2309 (4), 2241 (3), 2220 (3), 2157 (3), 2114 (6), 2075 (5), 2060 (4), 2035 (4), 1983 (4), 1600 (15), 1540 (31), 1418 (9), 1323 (10), 1233 (19), 1203 (19), 1079 (16), 1036 (14), 944 (7), 866 (3), 784 (4), 553 (23), 519 (100), 347 (3), 159 (22), 98 (25)

Die Versuche, geeignete Kristalle von **13** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos. Allerdings wurden bei den Versuchen zur Hydrolyse von **13** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des 4,6-Bis(tetrazol-5-yl)-2-triazinon-Derivats **14** erhalten. Diese wurden aus einer gesättigten DMSO-Lösung bei -30 °C als kleine, gelbe Quader erhalten. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert, die Kristalle mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und kurz an der Luft getrocknet.

Tabelle 5-46: Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **14**·H₂O

(14)	
Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{168}\text{N}_{48}\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Sn}_{16}$
Gitterparameter a (pm)	1335.6(2)
b (pm)	1434.0(2)
c (pm)	1737.7(3)
Zellvolumen (10^6 pm^3)	3328,1(8)
Formeleinheiten	8
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe ^a	Pmnb (Nr. 62)

Tabelle 5-46 (Fortsetzung): Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von 14·H₂O

Kristallform	Polyeder
Farbe	gelb
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Absorptionskorrektur	numerisch
T _{min} / max	0.567 / 0.673
Messbereich 2θ _{min} / max	2,3 / 28,2
Indexbereich h _{min} / max	-17 / 17
k _{min} / max	-18 / 18
l _{min} / max	-23 / 23
F(000)	2104
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3,15
Dichte (g·cm ⁻³)	2,167
R _{int}	0,1341
Strukturlösung/-verfeinerung	SIR-92 ^[116] /ShellXL-97 ^[117]
gemessene Reflexe	38564
unabhängige Reflexe	4208
beobachtete Reflexe	2342
σ-Schranke	I > 2σ(I)
S ₂ (beob./sämtl. Daten)	0,951 / 0,951
R ₁ (beob./sämtl. Daten)	0,072 / 0,129
wR ₂ (beob./sämtl. Daten)	0,197 / 0,229
Δρ _{min} / max (10 ⁶ e·pm ⁻³)	-1,31 / 1,91

^aHermann-Mauguin-Symbole

H-Atome wurden entsprechend der Hybridisierung der jeweiligen C-Atome, an die sie gebunden sind, anisotrop berechnet.

Tabelle 5-47: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 14·H₂O

N33-Sn33	238,2(3)	N33(i)-Sn33-N33	177,9(7)
N33-Sn33(i)	238,2(3)	C331-Sn33-C332	114,5(5)
N33-N34	131,0(1)	C331-Sn33-C333	126,4(4)
N34-N35	135,0(1)	C332-Sn33-C333	119,0(6)
N4-Sn4	246,3(3)	C41-Sn4-C42	178,8(5)
N35-Sn4	248,5(3)	N35-Sn4-N35(ii)	129,3(6)
N35-Sn4(ii)	248,5(3)	N35-Sn4-N4	64,8(4)
Sn4-O4	226,9(2)	N35-Sn4-O4(ii)	78,3(5)
Sn4-O4(ii)	226,9(2)	O4(ii)-Sn4-O4	73,9(5)
C31-N35	133,9(2)	C3-N4-C3(ii)	112,2(1)
C31-N32	132,1(1)	N2-C1-N2(ii)	119,1(1)

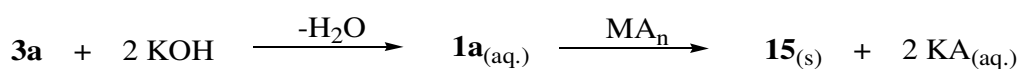
Tabelle 5-47 (Fortsetzung): Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 14·H₂O

N32-N33	134,6 (1)	N2-C3-N4	127,7 (9)
C3-C31	148,4(1)		
N2-C3	129,3(1)		
C1-N2	139,9(1)		
C1-O1	120,2(1)		
C1-N2(ii)	139,9(1)		
C3-N4(ii)	134,9(1)		

(i) 0.5-x, y, z; (ii) 1.5-x, y, z

5.3.0.0 Darstellung neuartiger Tetrazolatokomplexe der Übergangsmetalle

5.3.1.0 Darstellung der BTB-Komplexe des Silbers (15a) und Quecksilbers (15b)



15a: [Ag₂BTB], M = Ag⁺, A = NO₃⁻, n = 1;

15b: [HgBTB], M = Hg²⁺, A = OAc⁻, n = 2

Tabelle 5-48: Reaktionsansatz zur Darstellung von 15a

Verbindung	M _r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
3a	214,19		1,08 g (5,04 mmol)
KOH	56,10		0,56 g (9,98 mmol)
AgNO ₃	169,87		1,70 g (10,01 mmol)

Tabelle 5-49: Reaktionsansatz zur Darstellung von 15b

Verbindung	M _r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
3a	214,19		1,00 g (4,67 mmol)
KOH	56,10		0,52 g (9,27 mmol)
Hg(OAc) ₂	318,68		1,47 g (4,61 mmol)

3a wird bei 25 °C in 90 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit einer wässrigen KOH-Lösung versetzt. Nach 10 Minuten werden verbleibende Rückstände abfiltriert, und die

hellgelbe Lösung von **1a** wird mit einer Lösung des jeweiligen Metallsalzes in 10 ml Wasser versetzt. Dabei bildet sich augenblicklich ein weißer, voluminöser Niederschlag. Nach Beendigung der Zugabe wird der Ansatz für weitere 30 Minuten gerührt. Die überstehende klare Lösung wird abdekantiert, der blass gelbe Niederschlag mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird zwei Tage bei 50 °C und 10^{-3} mbar getrocknet, in 50 ml heißem Eisessig suspendiert, für 15 Minuten gerührt und abfiltriert. Der weiße Filterrückstand wird im Hochvakuum bei 25 °C und 10^{-3} mbar getrocknet. Die Verbindungen **15** werden als feine weiße Pulver erhalten.

Wässrige Suspensionen der Verbindungen **15** reagieren mit wässrigen Natriumsulfidlösungen unter Bildung des braunschwarzen Ag_2S bzw. des dunkelbraunen HgS .

Tabelle 5-50: C,H,N-Elementaranalysen, Ausbeuten und Zersetzungspunkte für 15a und 15b

		Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a	Fp. [°C]
		N	C	H		
15a	berechnet	26,2	22,5	0,9		
	gefunden	24,7	21,8	1,0	1,50 g (70%)	220,0 (Zers.)
15b	gefunden	27,1	23,2	1,0		
	gefunden	25,9	23,0	1,0	1,46 g (76%)	163,0 (Zers.)

^a Ausbeute bezogen auf KOH für **15a**, auf $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ für **15b**.

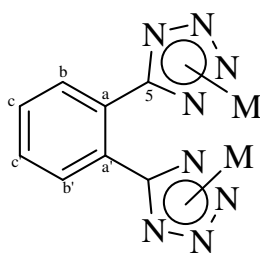


Tabelle 5-51: ¹H-NMR-spektroskopische Daten von 15a in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
8,09	m (breit)		$\text{H}_{b,b'}$
7,70	m		$\text{H}_{c,c'}$

Tabelle 5-52: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von 15a in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
156,4	s		C5
131,9	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 163,3$	C _{b,b'}
131,3	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 163,3$	C _{c,c'}
125,4	s		C _{a,a'}

Tabelle 5-53: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 15b in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
7,6	m (breit)		H _{b,b'} , H _{c,c'}

Tabelle 5-54: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von 15b in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
160,6	s		C5
132,2	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 166,2$	C _{b,b'}
130,4	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 166,0$	C _{c,c'}
128,2	s		C _{a,a'}

^{199}Hg -NMR-spektroskopisch ließ sich keine Resonanz detektieren, obwohl qualitativ mit Sulfidionen Quecksilber als schwarzes HgS nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 5-55: Massenspektrometrische Daten von 15a:

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
207	4	
128	100	$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^+$
101	12	
43	3	$[\text{HN}_3]^+$
28	2	$[\text{N}_2]^+$

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Quecksilberkomplexes zersetzte sich die Verbindung bei einer Temperatur von 198 °C explosionsartig.

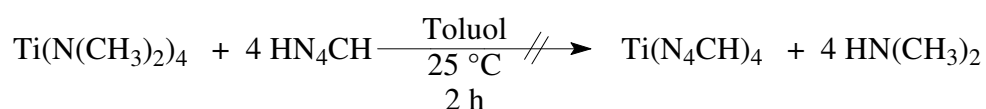
Tabelle 5-56: Massenspektrometrische Daten von **15b**:

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
286	4	[Hg(N ₃) ₂] ⁺
244	10	[Hg(N ₃)] ⁺
202	100	Hg ⁺
128	13	[C ₆ H ₄ (CN) ₂] ⁺
43	4	[HN ₃] ⁺

Proben der Feststoff **15a** und **15b** werden für Wochen an der Luft gelagert. Dabei wird keine Veränderung beobachtet. Aus wässrigen Suspensionen der Tetrazole **15a** und **15b** scheiden sich innerhalb von 5 Wochen graue Metallschwämme ab.

5.3.2.0 Versuche zur Darstellung neuartiger Tetrazolatotitankomplexe durch Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)tians, des Bis(cyclopentadienyl)-titandichlorids und des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorids

5.3.2.1 Reaktionen von Tetrakis(dimethylamino)titan mit 1*H*-Tetrazol und 5-(*p*-Aminophenyl)tetrazol in Toluol

Tabelle 5-57: Reaktionsansatz der Umsetzung von Ti(N(CH₃)₂)₄ mit HN₄CH

Verbindung	M _r [g/mol]	Einwaage
Ti(N(CH ₃) ₂) ₄	224,24	0,47 g (2,1 mmol)
HN ₄ CH	70,05	0,60 g (8,6 mmol)
Toluol		95 ml

Unter Rühren wird bei 25 °C tropfenweise eine Lösung aus Ti(N(CH₃)₂)₄ in 75 ml Toluol zu einer Suspension aus HN₄CH in 20 ml Toluol gegeben. Dabei bildet sich anfänglich eine dunkelgelbe Suspension, die im Verlauf der Zugabe immer brauner wird. Nach der Zugabe von ca. 25% der Ti(N(CH₃)₂)₄-Toluol-Lösung fällt erst ein zäher, klebriger, grüner Feststoff

aus, der sich rasch am Glasrand abscheidet. Nach der Zugabe von weiteren ca. 25% der $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ -Lösung fällt ein gelbbrauner Feststoff aus. Nach der vollständigen Zugabe der $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ -Lösung wird der Ansatz für weitere 90 Minuten bei 25 °C gerührt. Nachdem sich der ausgefallene Feststoff am Boden abgesetzt hat, wird die überstehende blassgelbe Reaktionslösung ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5-58: ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden blassgelben Toluol-Reaktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
3,47 ^a	t	$^n\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,36$	$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_n\text{X}_{4-n}$
3,00 ^a	s		$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$
2,96 ^a	m		$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_m\text{X}_{4-m}$
1,37 ^a	t	$^n\text{J}(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,36$	
1,0 - 0 ^a			

^aSignale geringer Intensität.

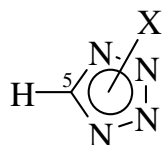
Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden nur die Resonanzen des Lösungsmittels und der Lock-Substanz Aceton- d_6 detektiert.

Der Reaktionsansatz wird filtriert, das Filtrat wird verworfen. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen und bei 25 °C und 10^{-3} mbar getrocknet. Eine Probe des Feststoffs wird C,H,N-elementaranalytisch untersucht.

Tabelle 5-59: Elementaranalyse des erhaltenen hellbraunen Feststoffs:

	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet für $\text{Ti}(\text{N}_4\text{CH})_4$	69,2	14,8	1,2
berechnet für $\text{Ti}(\text{N}_4\text{CH})_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	51,1	26,3	5,1
gefunden	52,8	23,5	6,2

Der Feststoff wird mit 10 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wird ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5-60: ^1H -NMR-Spektrum der Pentanextraktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
2,7 - 2,3 ^a			-N(CH ₃) _x
2,2 - 1,6 ^a			-N(CH ₃) _y
0,1 - 0,0 ^a			

^aSignale geringer Intensität

Versuche, den Feststoff mit Chloroform, Dichlormethan, 1,2-Dimethoxyethan, Aceton, Acetonitril oder Pyridin zu extrahieren, blieben erfolglos.

Eine Spatelspitze des hellbraunen Filtrerrückstandes wird in wenig DMSO gelöst. Aus der schwarzen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit ein weißer Feststoff ab. Dieser wird isoliert, mit Pentan gewaschen und bei 25 °C und 10⁻³ mbar getrocknet. Die anschließende C,H,N-Elementaranalyse legt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Feststoff um TiO₂ handelt, da er nicht aus den untersuchten Elementen besteht.

Die filtrierte schwarze DMSO-Lösung wird ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5-61: ^1H -NMR-Spektrum der schwarzen DMSO-Lösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
9,14	s (d)	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 216$	C5-H
3,30 ^a			X-CH ₃
3,05 ^a			X-CH ₃
2,97 ^a			X-CH ₃

^aSignale geringer IntensitätTabelle 5-62: ^{13}C -NMR-Spektrum der schwarzen DMSO-Lösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
143,8	d	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 217,2$	X-N ₄ C-H

Auf Grund der schlechten Löslichkeit des erhaltenen Feststoffs und der dürftigen analytischen Ergebnisse wird der Ansatz verworfen und die Reaktion des $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ mit $p\text{-HN}_4\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ untersucht.

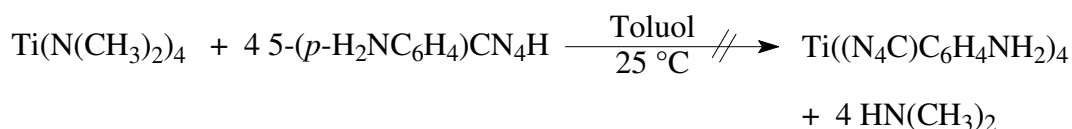


Tabelle 5-63: Reaktionsansatz

Verbindung	M_r [g/mol]	Einwaage
$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$	224,24	0,47 g (2,1 mmol)
5-($p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) CN_4H	161,16	0,60 g (8,6 mmol)
Toluol		95 ml

Unter Rühren wird bei 25 °C tropfenweise eine Lösung aus $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ in 75 ml Toluol zu einer Suspension aus 5-($p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$) CN_4H in 20 ml Toluol gegeben. Die sich dabei bildende Suspension wird für 16 h bei 25 °C gerührt. Nachdem sich der orange Feststoff abgesetzt hat, wird die überstehende orange Reaktionslösung ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5-64: ^1H -NMR-Spektrum der überstehenden orangen Toluol-Reaktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
3,17 ^a	q	$^n\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H}) \sim 7$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_x$
3,01 ^a	s (d)	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-\text{}^1\text{H}) = 132,3$	$\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$
2,96 ^a	s		$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
1,02 ^a	t	$^n\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H}) \sim 7$	
0,82 ^a	t	$^n\text{J}(\text{}^1\text{H}-\text{}^1\text{H}) \sim 7$	
0,18 ^a	s		

^aSignale geringer Intensität

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden nur die Resonanzen des Lösungsmittels und der Lock-Substanz Aceton- d_6 detektiert.

Der Reaktionsansatz wird filtriert, das Filtrat wird verworfen. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen und bei 25 °C und 10^{-3} mbar getrocknet. Eine Probe des Feststoffs wird C,H,N-elementaranalytisch untersucht.

Tabelle 5-65: Elementaranalyse des erhaltenen orangen Feststoffs:

	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet für $\text{Ti}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_4$	40,7	48,9	3,5
berechnet für $p\text{-HN}_4\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	43,5	52,2	4,4
gefunden	27,5	41,1	4,2

Versuche, den Feststoff mit Pentan, Benzol, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Nitromethan zu extrahieren und ^1H -NMR-spektroskopisch zu untersuchen, bleiben erfolglos.

Eine Spatelspitze des orangen Feststoffs wird in wenig DMSO gelöst. Aus der orangen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit ein weißer Feststoff ab. Dieser wird isoliert, mit Pentan gewaschen und bei 25 °C und 10^{-3} mbar getrocknet. Die anschließende C,H,N-Elementaranalyse legt den Schluss nahe, dass der Feststoff TiO_2 ist, da er nicht aus den untersuchten Elementen besteht. Die filtrierte orange DMSO-Lösung wird ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

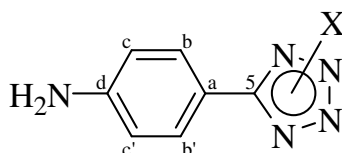


Tabelle 5-66: ^1H -NMR-Spektrum der orangen DMSO-Lösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
7,64	m	~ 165	$\text{H}_{b,b'}$
6,58	m	~ 165	$\text{H}_{c,c'}$

Tabelle 5-67: ^{13}C -NMR-Spektrum der orangen DMSO-Lösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
157,0	t	$^3\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 4,1$	C5
149,1	t	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 9,3$	C _d
126,8	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 165$	C _{b,b'}
114,0	t	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 8,4$	C _a
112,8	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 165$	C _{c,c'}

5.3.2.2 Reaktionen von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid mit Kalium-tetrazolat in Toluol und von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid mit (1a) in DMF

Tabelle 5-68: Reaktionsansatz

Verbindung	M_r [g/mol]	Einwaage
$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$	389,23	1,80 g (4,6 mmol)
$\text{K}[\text{N}_4\text{CH}]$	108,14	1,00 g (9,2 mmol)
Toluol		100 ml

$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$ und $\text{K}[\text{N}_4\text{CH}]$ werden vorgelegt und unter Rühren bei 25 °C in Toluol suspendiert. Die schwarze, violett schimmernde Suspension wird für 2 h im Rückfluss gekocht. Bei 25 °C werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt.

Versuche, den dunkel violetten Feststoff in Pentan zu extrahieren, blieben erfolglos. Extraktionsversuche mit Benzol- d_6 , THF, DMSO bzw. CH_2Cl_2 ergaben blass rosa bis lila Lösungen niedriger Konzentration, die ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Im Falle der CH_2Cl_2 -Extraktion genügte die Konzentration für eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung.

Tabelle 5-69: ^1H -NMR-Spektrum der C_6D_6 -Extraktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
1,84	s (d)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 126,9$	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$
2,5 - 1,5 ^a			

^aResonanzen geringer Intensität

Tabelle 5-70: ^1H -NMR-Spektrum der THF-Extraktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
1,91	s		$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$
1,89	s		$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$
0,42 ^a	s		

^aResonanzen geringer IntensitätTabelle 5-71: ^1H -NMR-Spektrum der DMSO-Extraktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
8,41	s		1,0	C5-H
3,95	s		9,4	
2,94	s		6,1	
1,64	s		2,3	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$

Tabelle 5-72: ^1H -NMR-Spektrum der CH_2Cl_2 -Extraktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
1,96	s		$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$

Tabelle 5-73: ^{13}C -NMR-Spektrum der CH_2Cl_2 -Extraktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
127,7	s, breit		$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$
12,0	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 127,3$	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$

Versuche, aus den verdünnten Extraktionslösungen kristalline Feststoffe für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, blieben bislang erfolglos. Auf Grund der schlechten Löslichkeit des erhaltenen Reaktionsproduktes wurde die weitere Untersuchung abgebrochen und die Reaktion des Cp_2TiCl_2 mit **1a** in DMF untersucht.

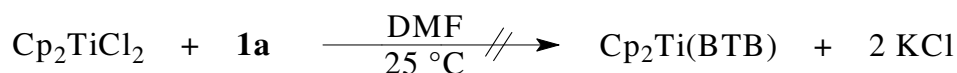


Tabelle 5-74: Reaktionsansatz

Verbindung	M _r [g/mol]	Einwaage
Cp ₂ TiCl ₂	249,00	0,50 g (2,0 mmol)
1a	290,37	0,58 g (2,0 mmol)
DMF		30 ml

Cp₂TiCl₂ und **1a** werden in jeweils 15 ml DMF gelöst. Unter Rühren wird bei 25 °C die blassgelbe Lösung von **1a** zur roten Cp₂TiCl₂-Lösung getropft. Dabei wird der Reaktionsansatz immer dunkler, bis er nach beendeter Zugabe nahezu schwarz aussieht. Die dunkle Lösung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 16 h ist ein heller Feststoff in der dunklen Lösung erkennbar. Nachdem sich dieser am Boden des Reaktionsgefäßes abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5-75: ¹H-NMR-Spektrum der dunklen Reaktionslösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
7,6	s, breit		2,1	BTB ^{*2}
6,9			1,0	C ₅ H ₅
6,7	s		5,1	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂
6,6 - 6,3 ^{*1}			5,1	C ₅ H ₅

^{*1}Resonanzen überlagern einander, Integral über den gesamten Bereich. ^{*2}Resonanz für H-3,6, Resonanz für H-4,5 wird vom dominanten Lösungsmittelsignal überlagert.

Der Reaktionsansatz wird filtriert, der Filtrückstand mit Pentan gewaschen und bei 25 °C und 10⁻³ mbar getrocknet. Es verbleibt ein fast weißer, kristalliner Feststoff. Der Feststoff löst sich vollständig in wenig Wasser. Eine qualitative Probe auf Chlorid ist positiv und ¹H-NMR-spektroskopisch werden keine Resonanzen einer (metall-)organischen Verbindung detektiert.

Das Filtrat wird bei 25 °C und 10⁻³ mbar zur Trockne eingengt, das isolierte Feststoffgemisch mit zwei Portionen Pentan à 25 ml gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wird mit CH₂Cl₂ extrahiert. Dabei verbleibt ein fast weißer Feststoff. Die vereinigten

Extraktionslösungen werden bei 25 °C und 10^{-3} mbar getrocknet und der erhaltene orangefarbene Feststoff C,H,N-elementaranalytisch untersucht.

Tabelle 5-76: Elementaranalyse des erhaltenen orangefarbenen Feststoffs nach der ersten Extraktion:

	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet für Cp₂Ti(BTB)	28,7	55,4	3,6
gefunden	21,6	41,6	3,9

Der orangefarbene Feststoff wird zweimal mit 5 ml CH₂Cl₂ gewaschen, wobei die erste Waschlösung tief rot und die zweite orange ist. Der verbliebene, getrocknete Feststoff ist ebenfalls orange und wird C,H,N-elementaranalytisch untersucht.

Tabelle 5-77: Elementaranalyse des erhaltenen orangefarbenen Feststoffs nach der zweiten Extraktion:

	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet für Cp₂Ti(BTB)	28,7	55,4	3,6
gefunden	22,1	46,4	4,1

Eine Probe des orangefarbenen Feststoffs löst sich vollständig in wenigen Millilitern DMSO und wird ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5-78: ¹H-NMR-Spektrum der orangefarbenen DMSO-Lösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integrale	Zuordnung
8,09	m		1,0	BTB ^{*2}
7,72	m		1,0	BTB ^{*3}
6,6 - 6,4 ^{*1}	s		2,7	C ₅ H ₅
6,33	s		1,0 ^{*4}	C ₅ H ₅
6,12	s		0,6	C ₅ H ₅

^{*1}Resonanzen überlagern einander, Integral über den gesamten Bereich. ^{*2}Resonanz für H-3,6. ^{*3}Resonanz für H-4,5. ^{*4} Fuß der Resonanz bei 6,33 ppm ragt in die Resonanzen bei 6,4 ppm hinein.

Tabelle 5-79: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der orangen DMSO-Lösung bei 25 °C:

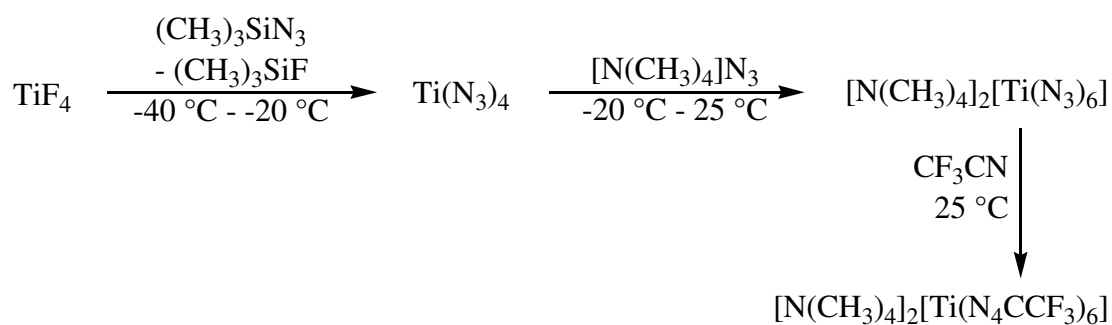
δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
155,0	s		C5
132,5	s		C _b
131,4	s		C _c
129,7	s		C ₅ H ₅
123,8	s		C _a
116,6	s		C ₅ H ₅
116,2	s		C ₅ H ₅

Tabelle 5-80: ^{13}C -NMR-Spektrum der orangen DMSO-Lösung bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
155,2	s, breit		C5
132,5	d,m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 170$	C _b
131,4	d,m	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 170$	C _c
129,6	d	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 164$	C ₅ H ₅
123,9	s, breit		C _a

5.3.3.0 Reaktionen von Titan(IV)fluoriden zur Darstellung neuartiger homo-leptischer Tetrazolatotitankomplexe

5.3.3.1 Darstellung des Bis(tetramethylammonium)-hexakis(5-trifluormethyltetrazolato)titanats(IV) (16) durch Cycloaddition des Hexaazidotitanatdianions mit Trifluoracetonitril



16

Tabelle 5-81: Reaktionsansatz zur Darstellung von **16**

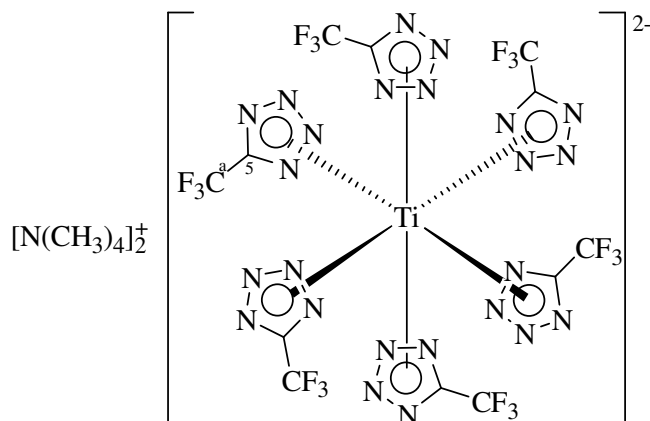
Verbindung	M _r [g/mol]	δ [g/ml]	Einwaage
TiF ₄	123,86		0,25 g (2,00 mmol)
6	115,21	0,88	0,92 g (8,00 mmol) 1,05 ml
[N(CH ₃) ₄] ₂ N ₃	116,17		0,46 g (4,00 mmol)
CF ₃ CN	95,02		2,50 g (26,31 mmol)
CH ₃ CN			44 ml

Zu einer auf -40 °C gekühlten blassgelben Suspension von TiF₄ in 20 ml CH₃CN wird unter Rühren eine Lösung aus **6** in 4 ml CH₃CN getropft. Während des Zutropfens färbt sich die Suspension intensiv gelb. Nach 30 Minuten wird der Ansatz langsam auf -20 °C erwärmt, wobei der verbliebene Feststoff in Lösung geht. Der Ansatz wird für weitere 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Zu der intensiv dunkelgelben Lösung wird eine Suspension von [N(CH₃)₄]₂N₃ in 20 ml CH₃CN zugegeben. Über einen Zeitraum von 60 Minuten wird der Ansatz unter Rühren auf 25 °C erwärmt. Dabei klart die Suspension vollständig auf, die klare Lösung ist gelb. In die [N(CH₃)₄]₂[Ti(N₃)₆]-Lösung wird bei 25 °C ein Überschuss an CF₃CN eingeleitet, dabei wird die Lösung intensiv orange. Die Lösung wird bei dieser Temperatur für eine Stunde gerührt. Bei 25 °C und 10⁻³ mbar werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der erhaltene zähe, gelbe Rückstand wird zweimal mit 25 ml Pentan, anschließend mit 25 ml Diethylether gewaschen. Der verbliebene Feststoff wird bei 25 °C und 10⁻³ mbar getrocknet. **16** wird als leuchtend gelbes Pulver erhalten.

Tabelle 5-82: C,H,N-Elementaranalyse, Ausbeute und Zersetzungspunkt von **16**

	Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a	Fp. [°C]
	N	C	H		
berechnet	35,8	23,6	2,4		
gefunden	36,2	24,3	3,6	1,3 g (65 %)	119,5 (Zers.)

^aAusbeute bezogen auf TiF₄.



16

Tabelle 5-83: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von **16** in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
3,09	s(d)	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 143,3$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$

Tabelle 5-84: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **16** in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
154,3	q	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 33,6$	C5
123,5	q	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 268,0$	C _a
55,1	q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 143,6$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$

Tabelle 5-85: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von **16** in DMSO bei 25 °C:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
-59,2	s(d)	$^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 267,0$	CF ₃

Die Versuche, geeignete Kristalle von **16** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos. So ließen sich zwar aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung bei -78 °C kleine gelbe Nadeln erhalten, diese zersetzten sich allerdings ab -55 °C unter Blasenbildung. Weiterhin ließen sich kleine Kristalle beim langsamen Einengen aus CH_2Cl_2 - und DMSO-Lösungen bei 25 °C erhalten. Diese Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse jedoch nicht geeignet.

Eine Probe von **16** wird in CH₃CN gelöst und an der Luft hydrolysiert. Die gelbe Lösung entfärbt sich augenblicklich an der Luft und ein weißer Feststoff fällt aus. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und bei 25 °C und 10⁻³ mbar getrocknet. Die C,H,N-elementaranalytische Untersuchung ergab, dass der Feststoff keines dieser Elemente enthielt.

5.3.3.2 Darstellung des [N(CH₃)₄]₂[Ti(BTB)₃] (**17**) durch nucleophile Substitution des Bis(tetramethylammonium)-hexafluorotitanats mit 1,2-Bis(trimethylsilyl-tetrazol-5-yl)benzol (**2a**) in Acetonitril

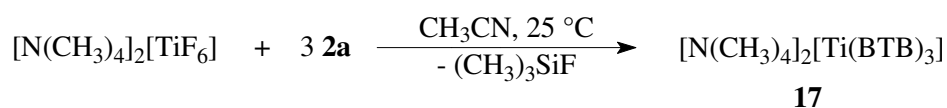


Tabelle 5-86: Reaktionsansatz zur Darstellung des [N(CH₃)₄]₂[Ti(BTB)₃] (**17**)

Verbindung	M _r [g/mol]	Einwaage
[N(CH ₃) ₄] ₂ [TiF ₆]	310,15	0,27 g (0,87 mmol)
2a	358,55	0,94 g (2,61 mmol)
CH ₃ CN		30 ml

Eine Suspension aus [N(CH₃)₄]₂[TiF₆] in 25 ml CH₃CN wird bei 25 °C unter Rühren portionsweise mit einer Lösung aus **2a** in 5 ml CH₃CN versetzt. Die Suspension klart augenblicklich auf und wird gelb. Der Reaktionsansatz wird für weitere 10 Minuten bei 25 °C gerührt, bis die Lösung vollkommen klar ist. Bei 25 °C und 10⁻³ mbar werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der erhaltene gelbgrüne Feststoff wird für 16 h Stunden getrocknet.

Tabelle 5-87: C,H,N-Elementaranalyse, Ausbeute und Zersetzungspunkt für **17**

	Elementaranalyse [%]			Ausbeute ^a	Fp. [°C]
	N	C	H		
berechnet	43,7	46,2	4,4		
gefunden	40,5	43,5	3,9	0,66 g (91 %)	145,0 (Zers.)

^aAusbeute bezogen auf [N(CH₃)₄]₂[TiF₆]. Produkt ist noch leicht verunreinigt mit Spuren an nicht vollständig umgesetztem [N(CH₃)₄]₂[TiF₆] (s. Tabelle 5-90).

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung von **17** wird eine gesättigte Lösung des gelbgrünen Feststoffs in DMSO hergestellt.

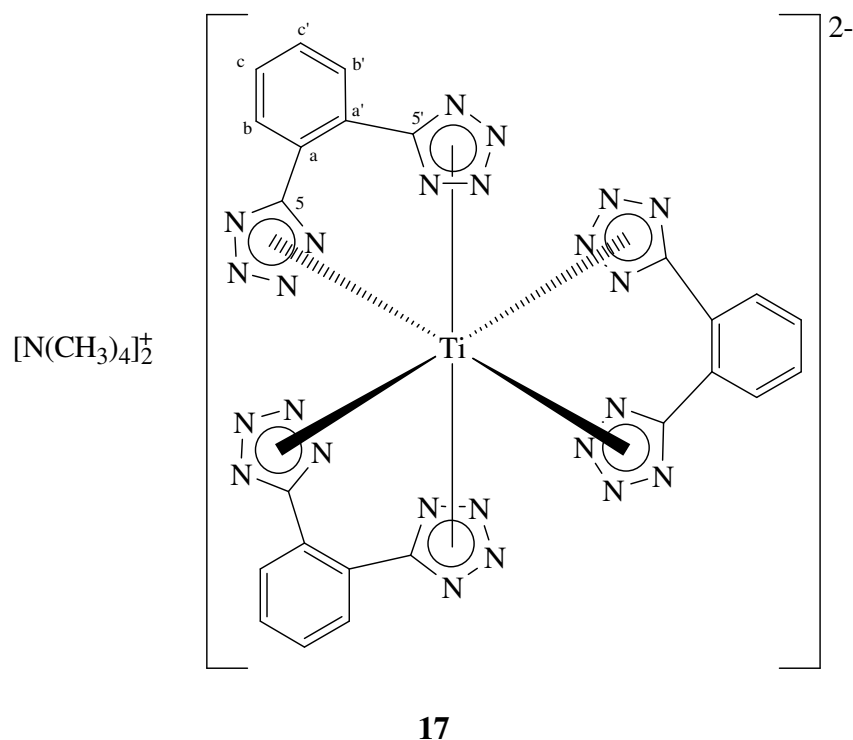


Tabelle 5-88: ^1H -NMR-spektroskopische Daten von **17** in CH_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Integral	Zuordnung
7,76	m		} 1,0	$\text{H}_{\text{b}(\text{b}')}$
7,40	m			$\text{H}_{\text{c}(\text{c}')}$
3,09	s(d)	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 144,7$	2,1	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$

Tabelle 5-89: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **17** in CH_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$:

δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
156,1	s, breit		C5
131,5	d, breit	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-^1\text{H}) \sim 165$	$\text{C}_{\text{b}(\text{b}'),\text{c}(\text{c}')}$
124,9	s, breit		C_a
55,4	q	$^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 144,5$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$

Im ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Proben zeigen Resonanzen geringer Intensität im für Fluorotitanate typischen Bereich an, dass der Feststoff noch leicht verunreinigt ist.

Tabelle 5-90: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Verunreinigungen von 17 in CH_3CN bei 25 °C:

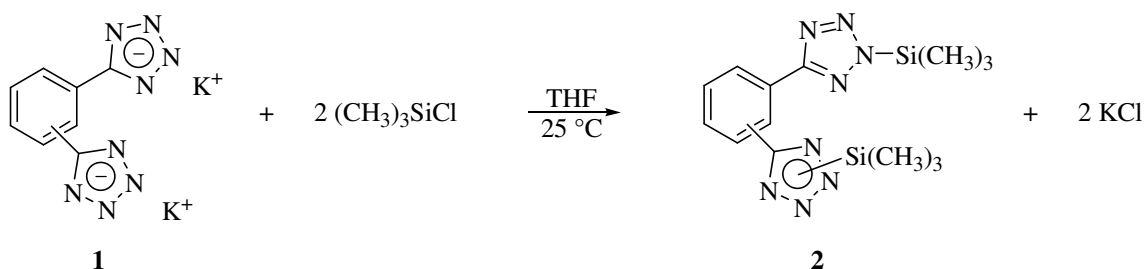
δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
192,3	t	${}^n\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 37,5$	Ti-F
141,5	d,t	${}^m\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 113,7$ (d) ${}^n\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 37,5$ (t)	Ti-F

Eine Probe des Feststoffs wird an der Luft gelagert. Dabei entfärbt sich der Feststoff innerhalb von 16 h vollständig.

6.0.0.0 Zusammenfassung und Ausblick

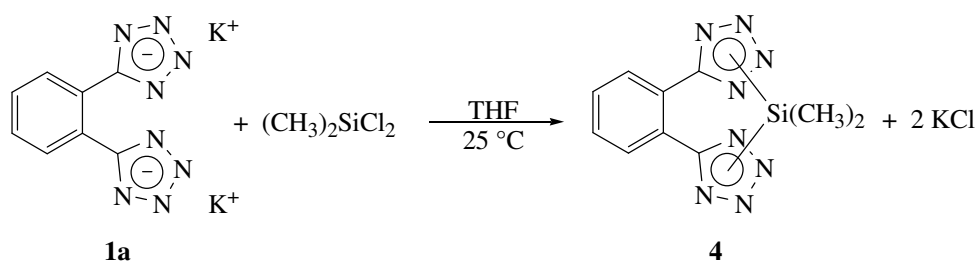
Ziel dieser Arbeit war es, einerseits Synthese und Bindungsverhalten neuer N-silylierter bzw. N-stannylierter Tetrazole zu untersuchen. Von besonderem Interesse war hierbei die Synthese von Tetrazolen mit mehreren funktionellen Gruppen, die beim Aufbau supramolekularer Strukturen als leitfähige Polymere dienen könnten. Weiterhin sollte die Darstellung neuer Tetrazolatokomplexe der d-Elemente geprüft werden. Besondere Beachtung sollte dabei der Untersuchung zur Darstellung neuer Tetrazolatokomplexe des Titans gewidmet werden.

Dazu wurden zuerst, im Rahmen der Darstellung neuer N-silylierter Tetrazole, die Reaktionen von Chlorsilanen mit den Dikaliumsalzen der Bis(tetrazol-5-yl)benzole **1** bzw. dem in situ dargestellten 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)benzoldianion untersucht.



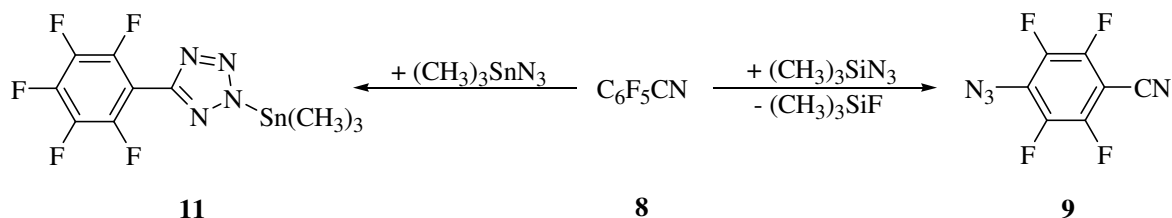
Bei den Reaktionen des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit den Isomeren **1** konnten die Bis(trimethylsilyl-tetrazol-5-yl)benzole **2** als weiße Pulver in Ausbeuten von 85 bis 91% erhalten werden. Die ^1H -, ^{13}C - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen legen nahe, dass die Isomere **2** in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen den 1- und 2-Regioisomeren vorliegen, wobei das Gleichgewicht auf Seiten der 2-Regioisomere liegt. Die Umlagerung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe in Lösung konnte an Hand der Röntgenstrukturanalyse von **2a** belegt werden. **2a** kristallisierte in Form farbloser Säulen in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 1162,3(2)$ pm, $b = 1996,7(3)$ pm, $c = 853,8(1)$ pm, $\beta = 99,1(2)^\circ$ und $Z = 4$. Dabei liegt **2a** im Festkörper unsymmetrisch, jeweils in der Position N1 und N2 trimethylsilyliert vor. Die Trimethylsilylierung der sterisch ungünstigeren Position N1 führt zu einer Drehung des Tetrazolrings um $\sim 87^\circ$ aus der Phenylebene heraus, während der N2-substituierte Tetrazolring lediglich um $\sim 8^\circ$ gegen die Phenylebene gedreht ist.

Als weiteres Silyltetrazol konnte bei der Reaktion des $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit **1a** das N,N'-Silacyclophan **4**, mit einer Ausbeute von 35%, erhalten werden. Die signifikante Verschiebung der $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz von **4** zu hohem Feld, -65,4 ppm in DMSO bzw. -69,6 ppm in DMF, zeigte, dass das Si-Atom hier pentakoordiniert ist, wobei in einem dynamischen Gleichgewicht jeweils ein Tetrazolring eine η^2 -Bindung zum Silicium eingeht.



Bei der Reaktion von SiCl_4 mit dem in situ dargestellten 1,2-BTB-Dianion konnte kein Reinstoff isoliert werden. „**5**“ wurde als weißer zäher, mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]\text{Cl}$ verunreinigter Feststoff erhalten. In diesem war das Si-Atom in Lösung ebenfalls pentakoordiniert, da in DMF gelöst im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -73 ppm ein breiter Berg detektiert wurde. „**5**“ lag entweder als Monomer oder in oligomerer bis polymerer Form mit chelatisierenden oder verbrückenden BTB-Liganden vor.

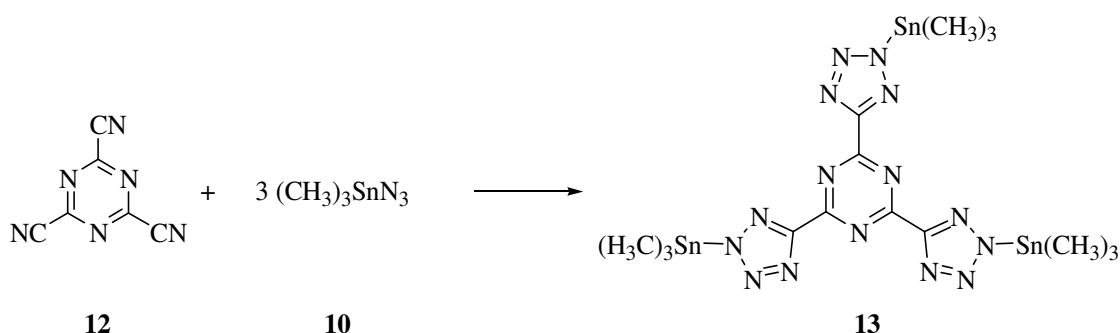
Weiterhin wurde die Reaktion des Azidotrimethylsilan mit Pentafluorbenzonitril zur Darstellung des ersten Pentafluorphenyltetrazolderivats untersucht. Wurde die Reaktion in DMF bzw. CH_3CN durchgeführt, trat keine Cycloaddition ein. Stattdessen führten die hohe Fluorophilie des Siliciums und die Aktivierung der C-F-Bindung des $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ durch die *para*-ständige Nitrilfunktion zur nucleophilen aromatischen Substitution des Fluors in Position 4 zur Bildung von *p*-Azidotetrafluorbenzonitril und Fluortrimethylsilan.



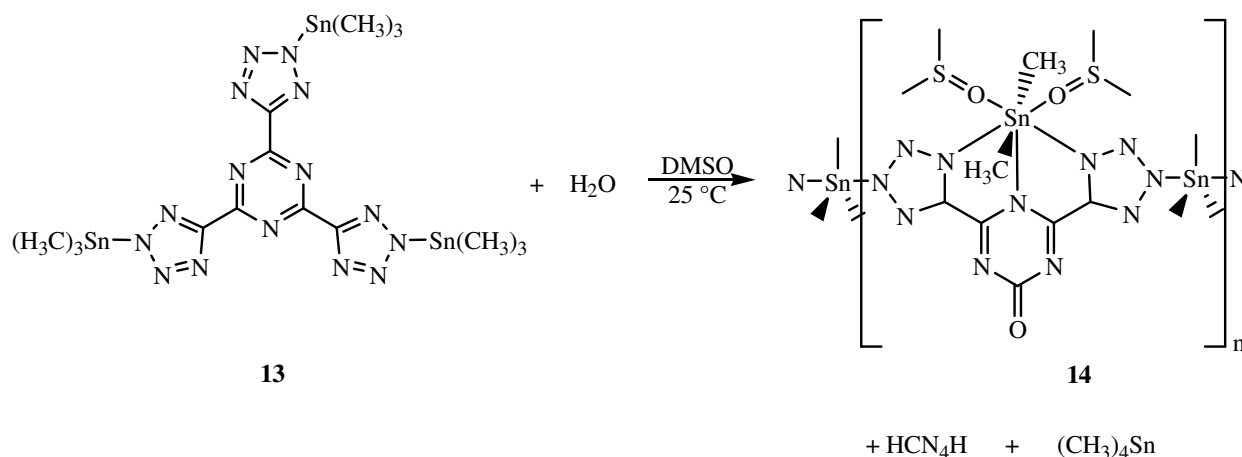
Die Verwendung des weniger fluorophilen Azidotrimethylstannans führte zur Darstellung des 2-Trimethylstannyl-5-pentafluorophenyltetrazols **11**. Dabei verlief die Cycloaddition bei 25 °C rasch und selektiv, und **11** konnte in 94%iger Ausbeute erhalten werden. In Lösung konnte die Koordination des Sn-Atoms an Hand der $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante^[99] und der

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz, durch Vergleich mit bekannten Trialkylstannyltetrazolderivaten, zu 5 bestimmt werden, wobei eine N_2SnC_3 -Koordination oder durch Wechselwirkungen mit dem Lösemittel DMF eine NOSnC_3 -Koordination vorliegen kann. Der Winkel zwischen den Methylgruppen der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe konnte dabei zu $120,8^\circ$ bestimmt werden, was einer trigonal planaren Anordnung der Methylgruppen entspricht.

In einer analogen Reaktion konnte in einer Cycloaddition des Azidotrimethylstannan mit Tricyano-s-triazin bei 120°C das erste homoleptische Tetrazol-5-yl-triazin **13** dargestellt werden und als DMF-Addukt in 82%iger Ausbeute isoliert werden.

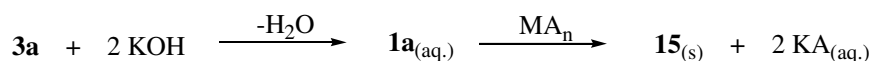


Die ^1H - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass das Sn-Atom in Lösung pentakoordiniert vorliegt, wobei der Winkel zwischen den Methylgruppen $120,4^\circ$ beträgt. Analog zu **11** kann das Sn-Atom N_2SnC_3 - oder NOSnC_3 -koordiniert vorliegen. Bei **13** besteht zusätzlich zur Koordination der Sn-Atome zu den Tetrazol-N-Atomen die Möglichkeit zur Ausbildung einer weiteren Koordination zu den Triazin-N-Atomen. Die gleichzeitige Koordination eines Sn-Atoms sowohl zu Tetrazol-N-Atomen als auch zu einem Triazin-N-Atom konnte in der Festkörperstruktur von $\text{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden. $\text{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde bei Untersuchungen zur Hydrolysierbarkeit von $\text{13}\cdot\text{DMF}$ in DMSO erhalten.



14·H₂O kristallisierte in der Raumgruppe Pmnb (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten $a = 1335,6(2)$ pm, $b = 1434,0(2)$ pm, $c = 1737,7(3)$ pm und $Z = 8$. In der Kristallstruktur liegen zwei unterschiedlich koordinierte Sn-Atome vor, ein pentakoordiniertes in verbrückenden Trimethylstannylgruppen und ein heptakoordiniertes Sn-Atom, das tridentat von der 4,6-Bis(tetrazol-5-yl)-1,3,5-triazin-2-on-Einheit koordiniert wird. Hierbei sind die beiden unterschiedlichen Sn-N-Bindungen nahezu gleich lang.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Synthese neuer d-Gruppenelement-Tetrazole wurden zunächst die Reaktionen von AgNO₃ und Hg(OAc)₂ mit **1a** in wässriger Lösung untersucht. Dabei wurden als weiße Pulver die schwerlöslichen BTB-Komplexe des Silbers **15a** und Quecksilbers **15b** in guten Ausbeuten erhalten. Beide Tetrazole sind als Feststoffe licht- und hydrolysebeständig, ihre wässrigen Suspensionen zersetzen sich innerhalb von 5 Wochen unter Bildung der jeweiligen Metallschwämme.

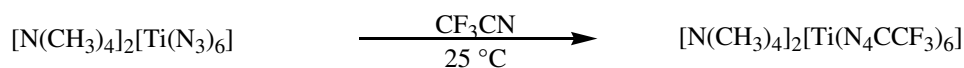


15a: [Ag₂BTB], M = Ag⁺, A = NO₃⁻, n = 1;

15b: [HgBTB], M = Hg²⁺, A = OAc⁻, n = 2

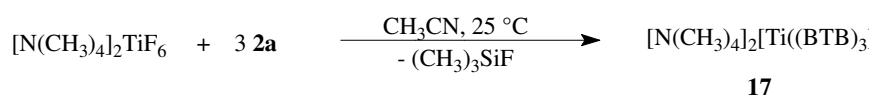
Zur Darstellung früher d-Gruppenelement-Tetrazole wurden Synthesewege beschrieben, die von N. C. Mösch-Zanetti für die Pyrazolato- und 1,2,4-Triazolotitankomplexe^[49,50] untersucht worden waren. Dabei konnten keine Tetrazolatokomplexe des Titans erhalten werden, lediglich Hinweise auf intermediär gebildete Tetrazolatotitankomplexe wurden erhalten.

Aufbauend auf den Untersuchungen von R. Haiges et al. zur Darstellung binärer Azide der frühen Übergangsmetalle^[60] und den Reaktionen der späten d-Elementazide mit Nitrilen^[56,107] konnte erfolgreich der erste homoleptische Tetrazolatokomplex des Titans durch die Cycloaddition des [Ti(N₃)₆]²⁻ mit CF₃CN dargestellt werden. [N(CH₃)₄]₂[Ti(N₄CCF₃)₆] **16** konnte als leuchtend gelber Feststoff in 65%iger Ausbeute erhalten werden.



16 wurde vollständig ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Auf der NMR-Zeitskala erwiesen sich die Tetrazolatoliganden als magnetisch äquivalent, was auf Oktaederstruktur des Titanatdianions schließen lässt.

In einer Reaktion von **2a** mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$ in CH_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ konnte gezeigt werden, dass die erstmals dargestellten Silyltetrazole **2** zur Übertragung von Tetrazolen auf frühe Übergangsmetalle geeignet sind. Der zweite homoleptische Tetrazolatokomplex des Titans $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}(\text{BTB})_3]$ **17** konnte in 91%iger Ausbeute, noch mit Spuren von Titanfluoriden verunreinigt, erhalten werden.



17 wurde als grünes Pulver isoliert und vollständig ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Auf der NMR-Zeitskala zeigten sich die Tetrazolringe magnetisch äquivalent und somit oktaedrisch um das Zentralatom koordiniert.

Durch die neue Möglichkeit zur Übertragung von Tetrazolderivaten auf frühe d-Gruppenelemente bietet sich die systematische Untersuchung dieser Verbindungen an. Dabei könnten erstmals Tetrazolatokomplexe analog den bekannten Cyclopentadienylkomplexen gebildet werden. Auf Grund des stärker elektronenziehenden Effekts des Tetrazolatoliganden gegenüber dem Cp-Liganden sollte es möglich sein, elektrophilere Alternativen für die in der Katalysechemie weit verbreiteten Cp-Komplexe zu erhalten.

7.0.0.0 Literaturverzeichnis

- ¹ D. W. Moore, A. G. Whittaker, *J. Am Chem. Soc.*, **82** (1960) 5007.
- ² E. Lieber, C. N. R. Rao, R. Pillai, J. Ramachandran, R. D. Hites, *Can. J. Chem.* **36** (1958) 801.
- ³ J. P. Horwitz, B. E. Fisher, A. J. Tomaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3076.
- ⁴ J. C. Kauer, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 3580.
- ⁵ M. Charton, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 1240.
- ⁶ R. M. Herbst, W. L. Garbrecht, *J. Org. Chem.* **18** (1953) 1283.
- ⁷ A. A. Kozyro, V. V. Simirskii, A. P. Krasulin, V. M. Sevruk, G. Ya Kabo, *Russ. J. Phys. Chem.*, **64** (1990) 348.
- ⁸ O. Dimroth, G. Montmollin, *Chem. Ber.*, **43** (1910) 2907.
- ⁹ E. Lippmann, A. Könnecke, *Z. Chem.*, **15** (1975) 226.
- ¹⁰ R. Raap, *Can. J. Chem.*, **47** (1969) 3677.
- ¹¹ A. Hantzsch, A. Vogt, *Ann.*, **314** (1901) 339.
- ¹² M. Bergtrup, P. Vedsø, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **3** (1995) 243.
- ¹³ R. Stollé, *Chem. Ber.*, **62** (1929) 1118.
- ¹⁴ K. A. Hoffmann, H. Hock, *Chem. Ber.*, **44** (1911) 2946.
- ¹⁵ R. M. Herbst, K. R. Wilson, *J. Org. Chem.*, **22** (1957) 1142.
- ¹⁶ A. Burger, *Prog. Drug Res.*, **37** (1991) 287.
- ¹⁷ G. I. Koldobskii, D. S. Soldatenko, E. S. Gerasimova, M. B. Shcherbini, *Russ. J. Org. Chem.*, **33** (1997) 1771.
- ¹⁸ D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 811, CRC Press, Boca Raton – London – New York – Washington, D. C., 2000, S. 3-737 ff.
- ¹⁹ W. P. Norris, *J. Org. Chem.*, **32** (1962) 3248.
- ²⁰ J. A. Bladin, *Chem. Ber.*, **18** (1885) 1544.
- ²¹ O. Wiedman, *Chem. Ber.*, **26** (1893) 2618.
- ²² J. A. Bladin, *Chem. Ber.*, **25** (1892) 1411.
- ²³ J. Thiele, *Ann.*, **270** (1892) 54.
- ²⁴ J. Thiele, H. Ingle, *Ann.*, **287** (1895) 233.
- ²⁵ J. Thiele, J. T. Marais, *Ann.*, **273** (1893) 144.
- ²⁶ A. Pinner, *Chem. Ber.*, **27** (1894) 990, **30** (1897) 1881; *Ann.*, **298** (1897) 50, **297** (1897) 229.
- ²⁷ W. Lossen, J. Colman, *Ann.*, **298** (1897) 107.

- ²⁸ W. Lossen, C. Kirchnick, *Ann.*, **298** (1897) 105.
- ²⁹ W. Lossen, Cl. Lossen, *Ann.*, **263** (1891) 96.
- ³⁰ W. Lossen, F. Staius, *Ann.*, **298** (1897) 104.
- ³¹ M. Freund, T. Paradies, *Chem. Ber.*, **34** (1901) 3110.
- ³² E. Olivetti-Mandalà, *Gazz. Chim. Ital.*, **43**, **II** (1913) 491.
- ³³ U. a. [13] und [18]. Einen Überblick über die Arbeiten R. Stollés liefert F. R. Benson^[36].
- ³⁴ F. R. Benson, *Chem. Rev.*, **41.1** (1947) 1, und hierin zitierte Literatur.
- ³⁵ H. Rathsburg, *BP 185555*, (1921); *Chem. Abstr.*, **17** (1923) 1147.
- ³⁶ E. v. Herz, *GP 562511*, (1931); *Chem. Abstr.*, **27** (1933) 1013.
- ³⁷ W. Brün, *USP 2001299*, (1935); *Chem. Abstr.*, **29** (1935) 4379.
- ³⁸ K. F. Schmidt, *U.S. Patent 2029799* (1936); *Chem. Abstr.*, **30** (1936) 1950.
- ³⁹ F. R. Benson, in R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 8, Wiley, New York (1967) 1.
- ⁴⁰ R. N. Butler, in A. R. Katritzky, A. J. Boulton, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 21, Academic Press, New York (1977) 323 ff, und hierin zitierte Literatur.
- ⁴¹ R. N. Butler, in A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford (1984) 791 ff.
- ⁴² G. A. Patani, E. J. LaVoie, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 3147.
- ⁴³ S. Fürmeier, J. O. Metzger, *Eur. J. Org. Chem.*, **5** (2003) 885.
- ⁴⁴ M. Bochmann, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. IV; E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Pergamon Press, Oxford (1995) 273 ff.
- ⁴⁵ J. Jubb, J. Song, D. Richeson, S. Gambarotta, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. IV; E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Pergamon Press, Oxford (1995) 543 ff.
- ⁴⁶ A. S. Guram, R. F. Jordan, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. IV; E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Pergamon Press, Oxford (1995) 589 ff.
- ⁴⁷ A. K. Rappé, W. M. Skiff, C. J. Casewit, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1435.
- ⁴⁸ C. Yélamos, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 1871.
- ⁴⁹ N. C. Mösch-Zanetti, R. Krätzner, C. Lehmann, T. R. Schneider, I. Usón, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 13.
- ⁵⁰ N. C. Mösch-Zanetti, M. Hewitt, T. R. Schneider, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 1181.
- ⁵¹ G. B. Barlin, *J. Chem. Soc.(B)*, (1967) 641.

- ⁵² R. Raap, J. Howard, *Can. J. Chem.*, **47** (1969) 813; H. R. Meyer, H. Heimgartner, in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E 8 d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1994) 814 f.
- ⁵³ H. R. Meyer, H. Heimgartner, in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E 8 d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1994) 644 ff, und hierin zitierte Literatur.
- ⁵⁴ G. L. Gilbert, C. H. Brubaker jr., *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 1216.
- ⁵⁵ W. Beck, K. Feldl, E. Schuierer, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 458, **78** (1966) 267.
- ⁵⁶ W. Beck, W. P. Fellhammer, H. Bock, M. Bauder, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 3637.
- ⁵⁷ H. B. Jonassen, J. D. Terry, A. D. Harris, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25** (1963) 1239.
- ⁵⁸ J. C. Weis, W. Beck, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3203.
- ⁵⁹ C. Yélamos, K. R. Gust, A. G. Baboul, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 6451.
- ⁶⁰ R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, Th. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.*, **116** (2004) 3210.
- ⁶¹ R. Guillard, I. Perrot, A. Tabard, P. Richard, C. Lecomte, Y. H. Liu, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 27.
- ⁶² K. D. Demadis, E. El-Samanody, T. J. Meyer, P. S. White, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 838.
- ⁶³ S. F. Palopoli, S. J. Geib, A. L. Rheingold, and T. B. Brill, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 2963.
- ⁶⁴ E. O. John, R. D. Willett, B. Scott, R. L. Kirchmeyer, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 893.
- ⁶⁵ L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, M. C. Apreada, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1927.
- ⁶⁶ H. P. H. Arp, A. Decken, J. Passmore, D. J. Wood, *Inorg. Chem.*, **39** (2000) 1840.
- ⁶⁷ H. Bürger, H.-J. Neese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **370** (1969) 275.
- ⁶⁸ J. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3rd Edition, HarperCollins Publishers, New York (1983) S. A-32 ff..
- ⁶⁹ D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 811, CRC Press, Boca Raton – London – New York – Washington, D. C., (2000), S. 3-737 ff.; S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, part 1, John Wiley & Sons, Chichester - New York - Brisbane - Toronto - Singapore, (1989) S. 6; M. G. Voronkov, V. A. Klyuchnikov, L. I. Marenkova, T. F. Danilova, G. N. Shvets and S. I. Tsvetnitskaya, Yu. I. Khudobin, *J. Organomet. Chem.*, **406** (1991) 99.
- ⁷⁰ S. V. Basenko, P. A. Bormashev, R. G. Mirskov, M. G. Voronkov, *Dokl. Chem.*, **331** (1993) 173.

- ⁷¹ M. G. Voronkov, G. Dolmaa, G. G. Putilova, E. I. Dubinskaya, *J. Gen. Chem. USSR*, **55** (1985) 2042.
- ⁷² P. Scheiner, E. Stockel, D. Cruset, R. Noto, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 4207.
- ⁷³ A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin - New York, (1995) S.141.
- ⁷⁴ R. N. Butler, *Can. J. Chem.*, **51** (1973) 2315.
- ⁷⁵ A. Könnecke, E. Kleinpeter, *Org. Magn. Reson.*, **12** (1979) 667.
- ⁷⁶ M. Hill, M. F. Mahon, J. McGinley, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 835.
- ⁷⁷ W. M. McFarlane, J. M. Seaby, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1972)1561.
- ⁷⁸ H. A. Azab, I. T. Ahmed, M. R. Mahmoud, *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997) 593.
- ⁷⁹ R. N. Butler, T. M. McEvoy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1979) 1087.
- ⁸⁰ R. N. Butler, V. C. Garvin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1981) 390.
- ⁸¹ R. N. Butler, V. C. Garvin, H. Lumbroso, C. Liégeois, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1984) 721.
- ⁸² R. N. Butler, in A. R. Katritzky, C. W. Rees, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford (1984) 802.
- ⁸³ R. Stollé, F. Henke-Stark, *J. Prakt. Chem.* **124** (1930) 261.
- ⁸⁴ L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.*, **96** (1963) 2750.
- ⁸⁵ R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 2503.
- ⁸⁶ R. R. Fraser, K. E. Haque, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 2855.
- ⁸⁷ J. Kaczmarek, H. Smagowski, Z. Grzonka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1979) 1670.
- ⁸⁸ P. A. Bethel, M. S. Hill, M. F. Mahon und K. C. Molloy, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, (1999) 3507.
- ⁸⁹ W. Ried, S. Aboul-Fetouh, *Tetrahedron*, **44** (1988) 3399.
- ⁹⁰ H. Jahncke, G. Engelhardt, *Z. Chem.*, **13** (1973) 435.
- ⁹¹ R. K. Harris, J. Jones, S. Ng, *J. Magn. Res.*, **30** (1978) 521.
- ⁹² B. J. Helmer, R. West, *J. Organomet. Chem.*, **251** (1983) 295.
- ⁹³ E. O. John, R. D. Willett, B. Scott, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 893; N. C. Mösch-Zanetti, R. Krätzner, C. Lehmann, Th. R. Schneider, I. Usón, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 13; C. Yélamos, K. R. Gust, A. G. Baboul, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 6451; N. C. Mösch-Zanetti, M. Hewitt, Th. M. Schneider, J. Magull, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 1181.
- ⁹⁴ J. Miller, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 117.

- ⁹⁵ L. A. Lazukina, V.P. Kukhar, *Z. Org. Khim.*, **15** (1979) 2216.
- ⁹⁶ R. Bolton, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1978) 1288.
- ⁹⁷ K. Sisido, K. Nabika, T. Isida, S. Kozima, *J. Organomet. Chem.*, **33** (1971) 337.
- ⁹⁸ M. Hill, M.F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1996) 1857.
- ⁹⁹ T. P. Lockhart, W. F. Manders, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4546; T. P. Lockhart, W. F. Manders, *Inorg. Chem.*, **22** (1986) 892.
- ¹⁰⁰ M. J. Janssen, J. G. A. Luitjen, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, **1** (1964) 286; S. Kozima, T. Itano, N. Mihara, K. Isido, T. Isida, *J. Organomet. Chem.*, **44** (1972) 117.
- ¹⁰¹ C. G. Swain, E. C. Lupton, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4328.
- ¹⁰² S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984) S. 283 ff..
- ¹⁰³ G. F. de Sousa, J. Valdés-Martínez, G. E. Pérez, R. A. Toscano, A. Abras, C. A. L. Filgueiras, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (2002) 559.
- ¹⁰⁴ W. L. Garbrecht, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.*, **18** (1953) 1003.
- ¹⁰⁵ M. E. Brown, G. M. Swallowe, *Thermochim. Acta.*, **49** (1981) 333.
- ¹⁰⁶ W. Beck, K. Burger, W. P. Fellhammer, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 1816.
- ¹⁰⁷ R.F. Ziolo, J. A. Thich, Z. Dori, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 626.
- ¹⁰⁸ L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Angew. Chem.*, **111** (1999) 3700.
- ¹⁰⁹ E. K. Fields, W. J. Zimmerschied, D. A. Palmer, *U.S. Patent 4065442* (1977).
- ¹¹⁰ R. C. Larock, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.*, **26** (1971) 35. .
- ¹¹¹ G. N. George, J. Hilton, K. V. Rajagoplalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 1113; G. N. George, J. Hilton, C. Temple, R. C. Price, K. V. Rajagoplalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 1256; H. K. Li, C. Temple, K. V. Rajagoplalan, H. Schindelin, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 1113
- ¹¹² J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4281 (1954).
- ¹¹³ J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2045 (1971).
- ¹¹⁴ G. Beck, *U.S. Patent 5,086,172* (1992).
- ¹¹⁵ K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7619 (1990).
- ¹¹⁶ A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.*, **26** (1993) 343.
- ¹¹⁷ G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen (1997).

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zuerst die Darstellung neuer N-silylierter und N-stannylierter Tetrazole untersucht. Durch nucleophile Substitution an Chlorsilanen konnten dabei die drei isomeren Bis(trimethylstannyltetrazol-5-yl)benzole **2** und das N,N'-Silacyclophan **4** isoliert und ^1H -, ^{13}C - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. **2a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 1162,3(2)$ pm, $b = 1996,7(3)$ pm, $c = 853,8(1)$ pm, $\beta = 99,1(2)^\circ$ und $Z = 4$, wobei die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen je einmal an N1 und einmal an N2 gebunden sind. Die Untersuchungen zur Darstellung eines Pentafluorphenyltetrazolderivats zeigten, dass auf Grund der Fluorophilie des Siliciums eine nucleophile aromatische Substitution am 4-F des $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ eintritt, statt einer Cycloaddition von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$. Das erste Pentafluorphenyltetrazolderivat konnte durch die Cycloaddition mit dem weniger fluorophilen $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ isoliert werden. $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_4\text{CC}_6\text{F}_5$ **11** wurde ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert. Durch Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ mit $s\text{-}(\text{CN})_3\text{C}_3\text{N}_3$ **12** konnte das erste homoleptische Tetrazol-5-yltriazin $s\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{SnN}_4\text{C})_3\text{C}_3\text{N}_3$ als Lösungsmitteladdukt **13·DMF** isoliert werden. **13·DMF** wurde ^1H -, ^{13}C - und $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert. Bei Untersuchungen zur Hydrolysierbarkeit wurden Kristalle des 4,6-Bis(2-trimethylstannyltetrazol-5-yl)-1,3,5-triazin-2-on-Derivats **14·H₂O** erhalten und röntgenographisch untersucht. **14·H₂O** kristallisiert in der Raumgruppe $Pmnb$ (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten $a = 1335,6(2)$ pm, $b = 1434,0(2)$ pm, $c = 1737,7(3)$ pm und $Z = 8$. Die Struktur enthält ein penta- und ein heptakoordiniertes Sn-Atom. Im Rahmen der Untersuchung zur Darstellung neuer d-Gruppenelement-Tetrazolen konnte durch Reaktionen in wässriger Lösung die BTB-Komplexe des Silbers **15a** und Quecksilbers **15b** isoliert werden. Durch Cycloaddition des nach R. Haiges et. al.^[60] in situ dargestellten $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ mit CF_3CN konnte der erste homoleptische Tetrazolatokomplex des Titans $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_6]$ **16** isoliert und vollständig ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Durch Reaktion des **2a** mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$ konnte der zweite homoleptische Tetrazolatokomplex des Titans $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}(\text{BTB})_3]$ **17** isoliert und vollständig ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. In beiden Titankomplexen sind die Tetrazolatoliganden auf der NMR-Zeitskala magnetisch äquivalent, die Geometrie um die Zentralatome ist folglich oktaedrisch.

Abstract

In the context of this research program at first the synthesis of novel N-silylated and N-stannylated tetrazoles was investigated. By nucleophilic substitution on chlorosilanes the three isomeric bis(trimethylsilyltetrazol-5-yl)benzenes **2** and the silacyclophane **4** were isolated and characterized by ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy. **2a** crystallizes in the space group $P2_1/c$ (No. 14) with lattice constants $a = 1162,3(2)$ pm, $b = 1996,7(3)$ pm, $c = 853,8(1)$ pm, $\beta = 99,1(2)^\circ$ and $Z = 4$. The two $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ groups are bound to N1 and N2, respectively. Investigations on the synthesis of a pentafluorophenyl tetrazole have shown, that due to the fluorophilicity of silicon, nucleophilic aromatic substitution on 4-F of $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ occurs instead of cycloaddition of $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ with $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$. The first derivative of a pentafluorophenyl tetrazole could be isolated by cycloaddition of $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ with the less fluorophilic $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$. $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_4\text{CC}_6\text{F}_5$ **11** was fully characterized by ^1H , ^{13}C , ^{19}F and $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. Reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ with $s\text{-}(\text{CN})_3\text{C}_3\text{N}_3$ **12** yielded the first homoleptic tetrazol-5-yl triazine $s\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{SnN}_4\text{C})_3\text{C}_3\text{N}_3$ **13**, which could be isolated as a solvent adduct. **13·DMF** was fully characterized by ^1H , ^{13}C and $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. The investigation of hydrolysis of **13·DMF** yielded crystals of the derivative of 4,6-bis(2-trimethylstannyl-tetrazol-5-yl)-1,3,5-triazin-2-one **14·H₂O** which was analyzed by X-ray structure analysis. **14·H₂O** crystallizes in the space group $Pmnb$ (No. 62) with lattice constants $a = 1335,6(2)$ pm, $b = 1434,0(2)$ pm, $c = 1737,7(3)$ pm and $Z = 8$. The crystal structure contains both a penta- and a heptacoordinated tin atom. In the context of the investigation on novel d-group element tetrazoles the BTB complexes of silver **15a** and mercury **15b** could be isolated. By cycloaddition of $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ in situ generated following the procedure of R. Haiges et al.^[60] with CF_3CN the first homoleptic tetrazolato complex of titanium $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_6]$ **16** could be isolated and fully characterized by ^1H , ^{13}C and ^{19}F nmr spectroscopy. By reaction of **2a** with $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{TiF}_6]$ the second homoleptic tetrazolato complex of titanium $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Ti}(\text{BTB})_3]$ **17** could be isolated and fully characterized by ^1H and ^{13}C nmr spectroscopy. Tetrazole ligands of both complexes are magnetically equal on the nmr time scale. Therefore the geometry about the titanium center is octahedral.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. D. Naumann betreut worden.

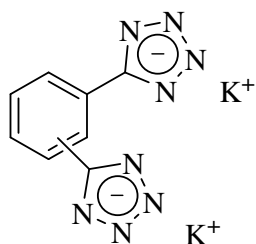
Patrick Eulgem

Lebenslauf

Name: Patrick Eulgem
Anschrift: Nibelungenstraße 36, 50354 Hürth
Geburtsdatum: 13.12.1974
Geburtsort: Mayen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule	08/1981 – 06/1985	Grundschule St. Veit in Mayen
	08/1985 – 06/1994	Megina Gymnasium in Mayen
Zivildienst	08/1994 – 10/1995	Rettungssanitäter an der Rettungswache Andernach des Deutschen Roten Kreuzes
Studium	10/1995 – 12/2001	Diplomstudium Chemie an der Universität zu Köln
	01/2001 – 07/2002	Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Naumann
	01/2002 – 07/2002	Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
Promotion	08/2002 – 04/2006	Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. D. Naumann
	seit 08/2002	Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

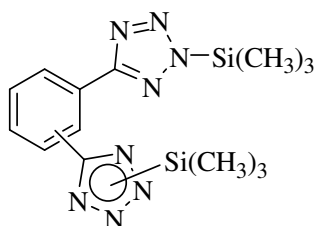
Anhang: Nummerierungsschema der diskutierten Verbindungen



1(a-c)

1,x-K₂(BTB)

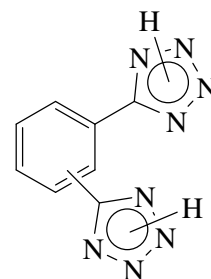
a: x = 2, b: x = 3, c = 4



2(a-c)

1,x-Bis(trimethylsilyl-tetrazol-5-yl)benzol

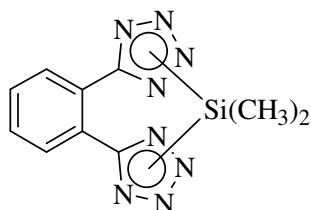
a: x = 2, b: x = 3, c = 4



3(a-c)

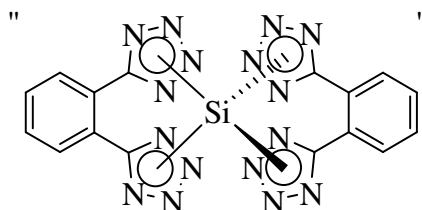
1,x-Bis(tetrazol-5-yl)benzol

a: x = 2, b: x = 3, c = 4

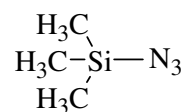


4

N,N'-Silacyclophan

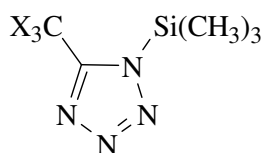


"5"



6

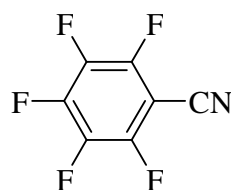
Azidotrimethylsilan



7(a,b)

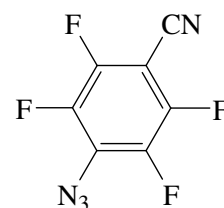
a: 5-Trifluormethyl-1-trimethylsilyltetrazol

b: 5-Trichlormethyl-1-trimethyl-silyltetrazol



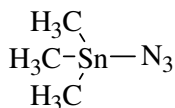
8

Pentafluorbenzonitril



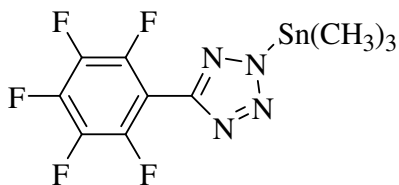
9

p-Azidotetrafluorbenzonitril



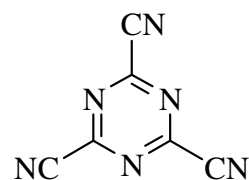
10

Azidotrimethylstannan



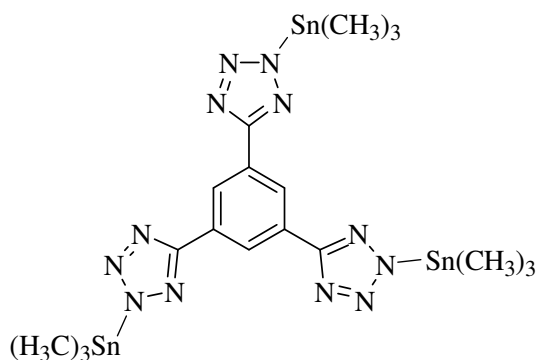
11

5-Pentafluorophenyl-2-trimethylstannyltetrazol



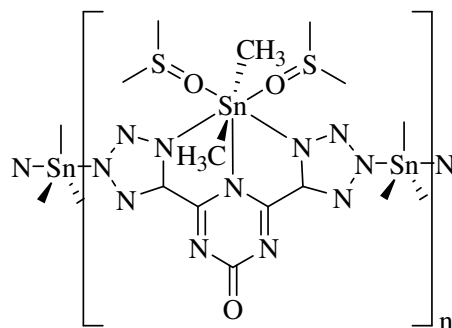
12

Tricyano-s-triazin



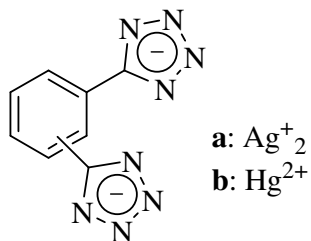
13

Tris(2-trimethylstannyl-tetrazol-5-yl)-s-triazin



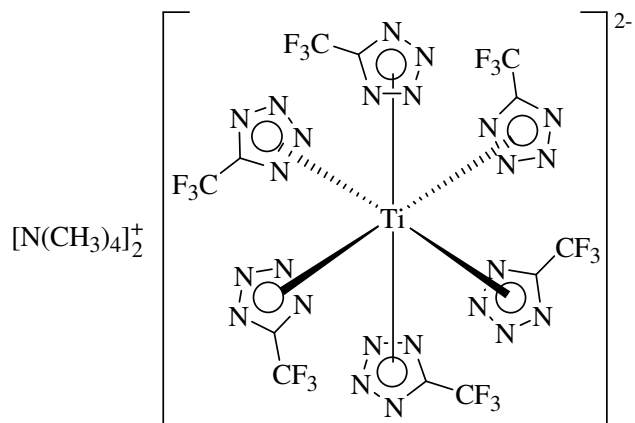
14

„4,6-Bis(2-trimethylstannyl-tetrazol-5-yl)-1,3,5-triazin-2-on“



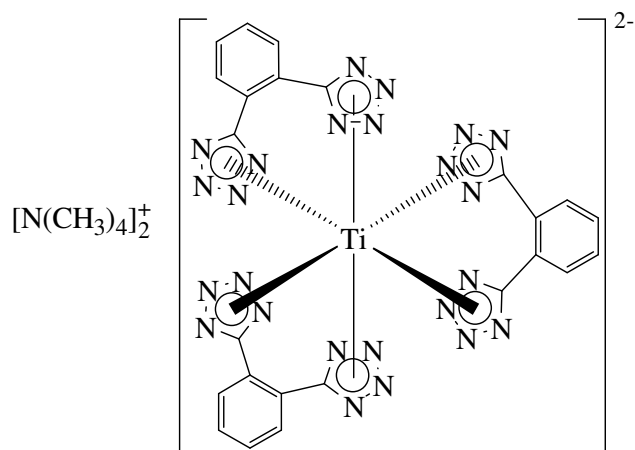
15

a: Ag₂(BTB)
b: Hg(BTB)

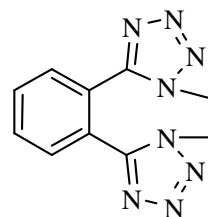
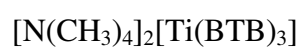


16

Bis(tetramethylammonium)-hexakis(5-trifluoromethyltetrazolato)titanat(IV)

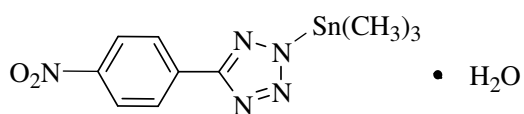


17



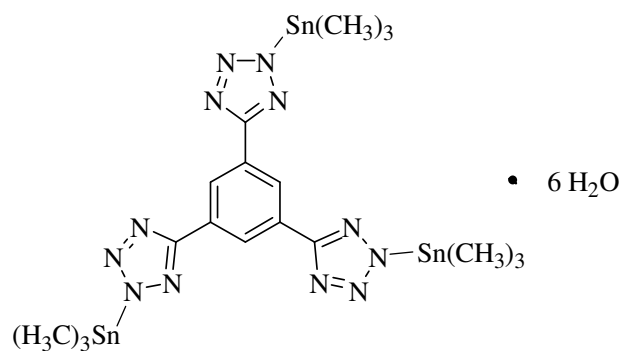
DHBT

9,10-Dihydrodiazocin-
[5,1-a:1',5'-e][2,5]benzodiazocin



MSNT

2-Trimethylstannyl-5-(*p*-nitrophenyl)tetrazol-
Monohydrat



TSTB

1,3,5-Tris(2-trimethylstannyltetrazol-5-
yl)benzol-Hexahydrat