

**Von mono- und bifunktionellen Metalltriazeniden zu
Komplexen mit unsymmetrisch substituierten
Fluorenylliganden**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

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

Christian Brand
geb. in Saarbrücken

Mainz, 2018

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 21.09.2018

For us, there is only the trying. The rest is not our business.

T.S. Eliot, „East Coker“

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Gang der Untersuchungen	9
II.1 Sterisch anspruchsvolle Triazenidoliganden.....	9
II.1.1 Synthese der <i>m</i> -Terphenyliodide und -azide.....	9
II.1.2 Synthese der monofunktionellen Triazene.....	10
II.1.3 Synthese der bifunktionellen Triazene.....	11
II.1.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Triazene	14
II.1.5 Spektroskopische Untersuchungen der bifunktionellen Triazene 4 - 6	16
II.2 Triazenide der Triele.....	18
II.2.1 Einführung	18
II.2.2 Synthese und Reaktivität des Indium ^I -triazenids 1a	24
II.2.3 Synthese und Reaktivität der Galliumtriazenide 1b, 1c, 2a und 3a	24
II.2.4 Synthese und Reaktivität des Dichloroaluminium ^{III} -triazenids 1d	30
II.2.5 Synthese und Reaktivität des Dichlorobor ^{III} -triazenids 1e.....	33
II.2.6 Kristallstrukturdaten von Dmp ₂ N ₃ In (1a) und Dmp ₂ N ₃ Ga (1c).....	36
II.2.7 Kristallstrukturdaten von Dmp ₂ N ₃ AlCl ₂ (1d) und Dmp ₂ N ₃ BCl ₂ (1e).....	40
II.2.8 Kristallstrukturdaten von Dmp ₂ N ₃ GaI ₂ (1b) und (Me ₄ ter) ₂ N ₃ GaI ₂ (2a).....	45
II.2.9 Kristallstrukturdaten des Digallans (DmpMphN ₃ GaI) ₂ (3a)	48
II.2.10 Spektroskopische Untersuchungen der Trieltriazenide 1a - 1e, 2a, 3a	50
II.2.11 DFT-Berechnungen zur Stabilität von Triel ^I -triazeniden	53
II.3 Verbindungen mit bifunktionellen Triazenidoliganden.....	55
II.3.1 Überblick	55
II.3.2 Synthese der bifunktionellen Triazenidokomplexe 4a, 5a - 5c, 6a	57
II.3.3 Kristallstrukturdaten von 1,8-(DmpN ₃ H) ₂ -naphthalin (4) und 1-(DmpN ₃ Na)-8-(DmpN ₃ H)-naphthalin (4a).....	60
II.3.4 Kristallstrukturdaten von 1,4-(DmpN ₃ Al(ⁱ Bu) ₂) ₂ -benzol (5a)	65
II.3.5 Kristallstrukturdaten von [1,4-(DmpN ₃) ₂ -Zn-benzol] ₃ · 6 C ₇ H ₈ (5b · 6 C ₇ H ₈).....	68
II.3.6 Kristallstrukturdaten von [2-(DmpN ₃ Na)-4-(DmpN ₃ H)-toluol] ₂ · 2 C ₇ H ₈ (6a · 2C ₇ H ₈) 72	
II.3.7 Spektroskopische Untersuchungen der bifunktionellen Triazenide 4a, 5a - 5c und 6a 75	
II.4 Fluorenylverbindungen.....	80
II.4.1 Überblick	80
II.4.2 Synthese des Fluorens 8 und der Fluorenyle 8a - 8d	84
II.4.3 DFT-Berechnungen zur Stereochemie von 8c und der Dimerisierung von 8	91

II.4.4 Kristallstrukturdaten des Fluorens FluMesH (8)	94
II.4.5 Kristallstrukturdaten von FluMesK · 1,5 C ₇ H ₈ (8a).....	96
II.4.6 Kristallstrukturdaten von (FluMesNa) ₆ · (THF) ₆ (8b)	99
II.4.7 Kristallstrukturdaten von FluMes ₂ ZrCl ₂ (8c) und FluMes ₂ NdCl ₂ Li · DME (8d)	103
II.4.8 Spektroskopische Untersuchungen des Fluorens 8 und der Fluorenyle 8a - 8d	108
III. Experimenteller Teil.....	113
III.1 Allgemeines.....	113
III.2 Synthese der monofunktionellen Triazene I und III.....	116
III.2.1 Synthese von 2'-Iodo-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl	116
III.2.2 Synthese von 2-Iodo-2',4',6'-trimethylbiphenyl.....	117
III.2.3 Synthese von 2'-Azido-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl.....	118
III.2.4 Synthese von <i>p</i> -Toluolsulfonsäureazid.....	119
III.2.5 Synthese der Triazene I und III	119
III.3 Synthese der bifunktionellen Triazene 4 - 6.....	121
III.3.1 Synthese von 1,8-(DmpN ₃ H) ₂ -naphthalin (4).....	121
III.3.2 Synthese von 1,3-(DmpN ₃ H) ₂ -benzol (5).....	122
III.3.3 Synthese von 2,4-(DmpN ₃ H) ₂ -toluol (6)	123
III.4 Synthese von 1-Mesityl-5,7-dimethyl-9H-fluoren (8)	125
III.5 Synthese der Trieltriazenide 1a - 1e, 2a, 3a.....	127
III.5.1 Synthese von Dmp ₂ N ₃ In (1a)	127
III.5.2 Synthese von Dmp ₂ N ₃ Ga (1c).....	127
III.5.3 Synthese von Dmp ₂ N ₃ GaI ₂ (1b) und (Me ₄ ter) ₂ N ₃ GaI ₂ (2a).....	128
III.5.4 Synthese von Dmp ₂ N ₃ AlCl ₂ (1d).....	129
III.5.5 Synthese von Dmp ₂ N ₃ BCl ₂ (1e)	129
III.5.6 Synthese von (DmpMphN ₃ GaI) ₂ (3a).....	130
III.6 Synthese der bifunktionellen Triazenidokomplexe 4a, 5a - 5c, 6a.....	131
III.6.1 Synthese von 1-(DmpN ₃ Na)-8-(DmpN ₃ H)-naphthalin (4a).....	131
III.6.2 Synthese von 1,4-(DmpN ₃ Al(<i>i</i> Bu) ₂) ₂ -benzol (5a).....	131
III.6.3 Synthese von [1,4-(DmpN ₃) ₂ -Zn-benzol] ₃ · 6 C ₇ H ₈ (5b · 6 C ₇ H ₈).....	132
III.6.4 Synthese von 1,4-(DmpN ₃ MgBu) ₂ -benzol (5c).....	133
III.6.5 Synthese von 2-(DmpN ₃ Na)-4-(DmpN ₃ H)-toluol · 2 C ₇ H ₈ (6a · 2 C ₇ H ₈)	133
III.7 Synthese der Fluorenylverbindungen 8a - 8d.....	134
III.7.1 Synthese von FluMesK · 1,5 C ₇ H ₈ (8a · 1,5 C ₇ H ₈).....	134
III.7.2 (FluMesNa) ₆ · (THF) ₆ (8b)	134
III.7.3 Synthese von FluMes ₂ ZrCl ₂ (8c).....	135

III.7.4 Synthese von FluMes ₂ NdCl ₂ Li · DME (8d)	136
IV. Zusammenfassung	137
V. Anhang	144
V.1 Liste der nummerierten Verbindungen	144
V.2 Liste der verwendeten Abkürzungen, Einheiten und Akronyme	147
V.3 Daten zur Röntgenstrukturanalyse	149
V.3.1 Dmp ₂ N ₃ In (1a)	149
V.3.2 Dmp ₂ N ₃ GaI ₂ · 2 C ₇ H ₈ (1b · 2 C ₇ H ₈)	157
V.3.3 Dmp ₂ N ₃ Ga (1c)	166
V.3.4 Dmp ₂ N ₃ AlCl ₂ (1d)	179
V.3.5 Dmp ₂ N ₃ BCl ₂ (1e)	187
V.3.6 (Me ₄ ter) ₂ N ₃ GaI ₂ (2a)	195
V.3.7 (DmpMphN ₃ GaI) ₂ · C ₇ H ₁₆ (3a · C ₇ H ₁₆)	202
V.3.8 1,8-(DmpN ₃ H) ₂ -naphthalin (4)	209
V.3.9 1-(DmpN ₃ Na)-8-(DmpN ₃ H)-naphthalin (4a)	218
V.3.10 1,4-(DmpN ₃ Al(iBu) ₂) ₂ -benzol (5a)	228
V.3.11 [1,4-(DmpN ₃) ₂ -Zn-benzol] ₃ · 6 C ₇ H ₈ (5b · 6 C ₇ H ₈)	234
V.3.12 [2-(DmpN ₃ Na)-4-(DmpN ₃ H)-toluol] ₂ · 2C ₇ H ₈ (6a · 2C ₇ H ₈)	259
V.3.13 FluMesH (8)	269
V.3.14 FluMesK · 1,5 C ₇ H ₈ (8a)	274
V.3.15 (FluMesNa) ₆ · (THF) ₆ (8b)	281
V.3.16 FluMes ₂ ZrCl ₂ (8c)	295
V.3.17 FluMes ₂ NdCl ₂ Li · DME (8d)	304
VI. Literaturverzeichnis	311

I. Einleitung

In den vergangenen zwanzig Jahren erlebte die Chemie der Hauptgruppenelemente eine beispiellose Renaissance. Besonderes Augenmerk lag dabei zum einen auf metalloiden Clustern als Intermediate zwischen normalvalenten Verbindungen und klassischen Metallen, zum anderen auf hochreaktiven Molekülen mit einer Mehrfachbindung [1]. Ebenso wurde die Erforschung neuer Verbindungen mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen oder besonders niedrigen Koordinationszahlen durch Anwendungen in der Katalyse und der Synthese immer weiter vorangetrieben. Dazu zählt beispielsweise die Entdeckung von N-Donor-stabilisierten Magnesium^I-Komplexen, die als besonders selektive Ein-Elektronen-Reduktionsmittel für Reaktionen im Labormaßstab dienen können [2]. Durch die Entwicklung von Methoden für die vereinfachte Darstellung von formal einwertigen Aluminium- und Galliummonohalogeniden im präparativen Maßstab sowie deren Umsetzung zu metallorganischen Verbindungen wurden nach und nach die unerwarteten Möglichkeiten dieser Verbindungsklasse erkennbar, woraus die Gründung eines neuen Forschungsfeldes innerhalb der Organometallchemie resultierte [3].

Zur Stabilisierung dieser ungewöhnlichen Verbindungen haben sich zwei Strategien etabliert. Die eine Möglichkeit ist die Verwendung von Lewis-Basen, zu denen auch die besonders bedeutende Gruppe der N-heterozyklischen Carbene (NHC) gehört. Hierbei wird das Carben von den zwei benachbarten Stickstoffatomen elektronisch stabilisiert. Im Singulett-Grundzustand liegen das HOMO und das LUMO des Kohlenstoffs als formell sp^2 -hybridisiertes *lone pair* vor, ein p -Orbital bleibt unbesetzt. Die benachbarten σ -Elektronen ziehenden und π -Elektronen schiebenden Stickstoffatome stabilisieren diese Anordnung einerseits induktiv durch Herabsetzen der Energie der besetzten σ -Orbitale und andererseits mesomer durch Verschieben von Elektronendichte in das unbesetzte p -Orbital [4]. Dieses Prinzip gilt ebenso für andere Elemente in der Donor- wie auch Akzeptorposition [5, 6]. Die andere Möglichkeit ist die Verwendung sperriger Liganden. Diese weisen neben der kinetischen Hemmung, bedingt durch die Abschirmung, zusätzlich eine thermodynamische Stabilisierung durch die Erhöhung der Bildungsenthalpie der Folgeprodukte auf. Dies zeigt sich besonders eindrucksvoll bei der berechneten Bildungsenthalpie der Cyclodimerisierung von Ethen. So verläuft die eigentlich exotherme Reaktion (-87 kJ/mol) nach Substitution der Wasserstoffatome

durch „Supermesityl“ (2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) nur noch stark endotherm (+429 kJ/mol) ab [7].

In der vorliegenden Arbeit werden sperrige Liganden beschrieben, deren hoher sterischer Anspruch durch das Grundgerüst von *m*-Terphenylen erzeugt wird. Diese können präparativ relativ einfach und auch in größerem Maßstab synthetisiert werden [8, 31]. Durch Variation von Position und Art der Alkylreste an den beiden äußeren Arylringen, zusätzliche Alkyl- oder Arylgruppen [9, 10] an der C'5-Position und weitere Alkylgruppen an den C'4- und C'6-Positionen [11], welche die Drehbarkeit der äußeren Phenylreste stark einschränken, können die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden so verändert werden, dass die Reaktivität des Metallzentrums eingestellt werden kann. Darüber hinaus können durch diese Feineinstellungen auch die Löslichkeit und das Kristallisationsverhalten beeinflusst werden. Vor allem Methylgruppen an den äußeren Arylresten fungieren zusätzlich als empfindliche Sonde in der ¹H-NMR-Spektroskopie.

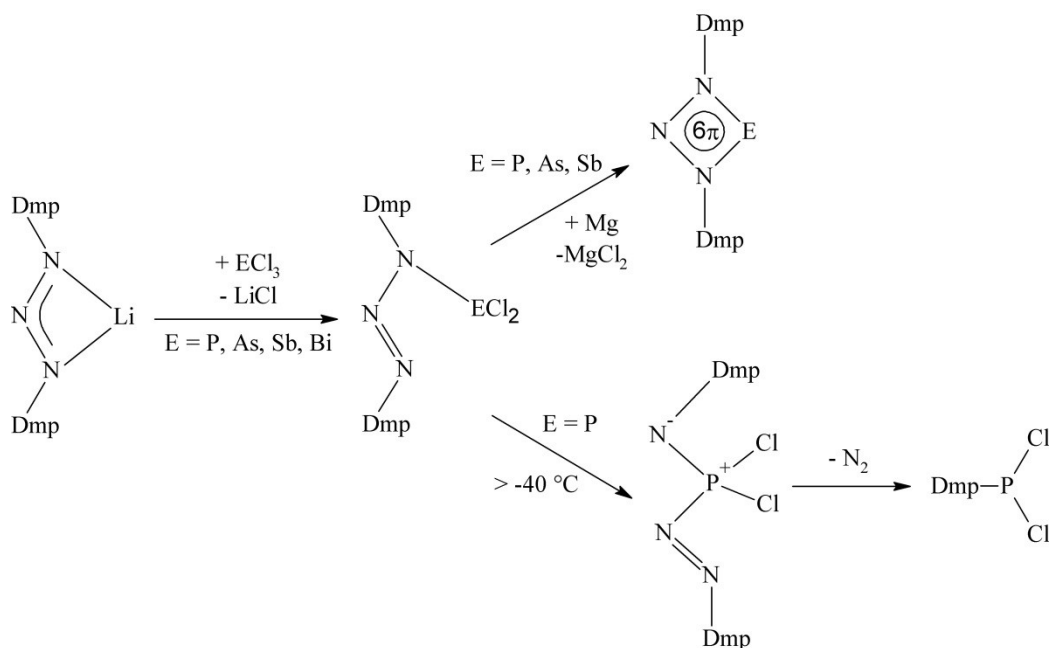
Das für die Bindung wesentliche Zentrum der in dieser Arbeit beschriebenen Liganden wird durch drei aufeinanderfolgende Stickstoffatome, die durch eine Einfach- und eine *trans*-Doppelbindung miteinander verknüpft sind, gebildet. Durch Deprotonierung dieser sogenannten Triazene [15] entsteht ein anionisches, konjugiertes π -Elektronen-System, das Triazenid, welches ein formales Äquivalent des Nitritanions darstellt und als chelatisierender Stickstoffdonorligand eingesetzt werden kann.

Die Stabilität von Verbindungen mit einer Kette aus drei Stickstoffatomen ist unter anderem von der Größe der verwendeten Reste abhängig. Die kleinsten Vertreter dieser Substanzklasse sind die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure ($pK_a = 4,9$), die linearen Azide. Sie reagieren als Pseudohalogenide und bilden vor allem mit Schwermetallen empfindliche Substanzen, die bei Erhitzen oder bei Schlag explodieren. Bleiazid $Pb(N_3)_2$ wird aufgrund dieser Eigenschaft als Initialzündler eingesetzt [12]. Nimmt der kovalente Anteil der Bindung ab und damit der ionische Anteil zu, wird die Zersetzung der Azide zunehmend kontrollierbarer [13]. Bei organischen Aziden kann zur ersten Einschätzung ihrer Stabilität die Regel von *Smith* [14] angewandt werden, welche die Zersetzungstendenz mit dem Verhältnis der Kohlenstoffatome zu den Stickstoffatomen in Zusammenhang bringt. Ab einem Quotienten von mehr als drei ist von einer nicht-explosiven, handhabbaren Substanz auszugehen; Verbindungen mit einem Quotienten kleiner eins sollten nur in sehr kleinen Mengen synthetisiert und nicht isoliert werden.

Ähnlich wie die Azide verhalten sich auch die Triazenide. Verbindungen mit Alkyl- oder kleinen Arylresten am Triazenid neigen oftmals zu explosiver Zersetzung [15]. Im Gegensatz dazu können Triazene mit *m*-Terphenylresten als thermisch und mechanisch weitestgehend stabil betrachtet werden.

Die Fähigkeit der Triazene, Metallkationen zu komplexieren, wurde bereits früh erkannt. Nach einigen Arbeiten vor allem zu Übergangsmetalltriazeniden in den 1940er Jahren folgten in den 1960er und 1970er Jahren zahlreiche Veröffentlichungen zu diesem Thema [16a-h]. Die in diesem Zusammenhang experimentell erhaltenen intensiv gelben bis roten Verbindungen sind oftmals luft- und feuchtigkeitsstabil und gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Allerdings treten bei Triazeniden mit kleineren Resten in der Regel unerwünschte Ligandumverteilungsreaktionen auf. Erst durch die Synthese von Triazeniden mit sterisch anspruchsvollen Biphenyl- und / oder *m*-Terphenylresten durch Niemeyer [17] konnte diese unerwünschte Nebenreaktion unterdrückt werden. Durch die unterschiedliche sterische Abschirmung dieser Liganden entstehen allerdings eine völlig veränderte Koordinationssphäre um das Metallkation und damit auch eine deutlich veränderte Reaktivität.

Am Beispiel von drei Phosphortriazeniden unterschiedlichen sterischen Anspruchs wird dies verdeutlicht. Tris-(1,3-dimethyltriazenido)-phosphan [18] kann aus Phosphortrichlorid in einer Salzmetathese als gelbes Öl hergestellt und zur Aufreinigung destilliert werden. Oberhalb von 120 °C neigt die Substanz jedoch zu explosiver Zersetzung. Bei der Synthese des Phosphans des Diaryltriazenids 3-(Diphenylphosphan)-1,3-diphenyltriazenid [19] durch Salzmetathese bildet sich stets sein stabiles Lithiumchlorid-Addukt. Erst die indirekte Synthese über das Trimethylsilylderivat des Triazenids liefert die genannte Verbindung. Diese liegt als gelbbraunes Öl vor und neigt bei Raumtemperatur zu Zersetzung mit einer Halbwertszeit von etwa einem Monat. Eine deutlich höhere Reaktivität zeigt die Verbindung $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{PCl}_2$ [20] mit zwei sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylresten (vgl. Schema I.1). Bereits oberhalb von -40 °C insertiert das Phosphoratom zunächst in die Stickstoffkette. Diese sehr instabile Verbindung zersetzt sich dann unter Verlust eines Distickstoffmoleküls rasch zu DmpPCl_2 .



Schema I.1: Durch Salzmethesereaktionen können die Pnictogen^{III}-dichlorotriazenide erhalten werden. Das Phosphor^{III}-dichlorotriazenid zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb von -40°C , wohingegen das Phosphor^I-triazenid auch bei Raumtemperatur stabil ist [20].

In Abbildung I.2 sind die wichtigsten Bindungsmodi der Triazenide im Festkörper dargestellt [15, 21]. Neben einer einzähligen η^1 -Koordination (Abb. I.2 I) tritt die zweizählige η^2 -Chelatbindung (Abb. I.2 II) am häufigsten auf, wobei diese beiden Bindungsmodi als Grenzstrukturen zu verstehen sind und in der Regel Zwischenformen vorliegen. Verbrückende Bindungen (Abb. I.2 III) stellen eher die Ausnahme dar.

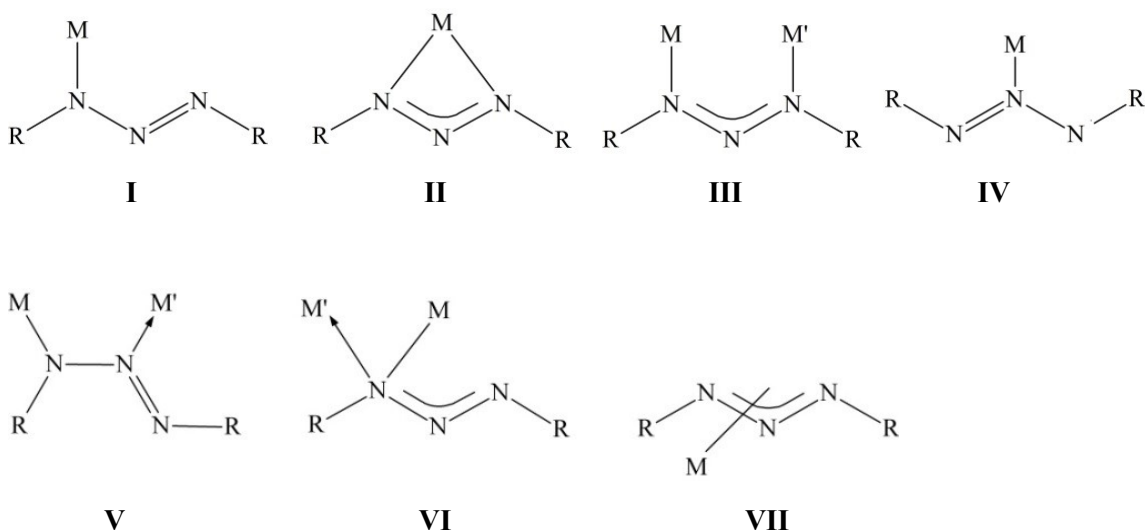
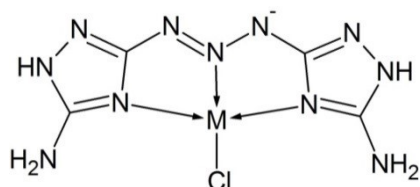


Abbildung I.2: Die Bindungsmodi I-III werden am häufigsten beobachtet, Bindungsmodus IV ist ein ungewöhnlicher Spezialfall [15, 21]. Die Bindungsmodi V-VII sind zwar theoretisch denkbar, wurden aber bisher in keinen Verbindungen gefunden [15].

Bemerkenswerterweise sind lediglich drei Verbindungen bekannt, bei denen das N2-Stickstoffatom an der Bindung zum Metall unmittelbar beteiligt ist. Abbildung I.3 zeigt mit den Palladium- und Kupferkomplexen [22, 23] eines multifunktionalen Triazenidoliganden die beiden ersten Beispiele hierfür (Abb. I.2 IV). Die Bindung über das zentrale N2 kann hier allerdings nur durch die zusätzliche Elektronendichte der Stickstoffatome in den flankierenden Resten stabilisiert werden.



M = Cu, Pd

Abbildung I.3: {1,3-bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]triazenido-N'4,N2,N''4}chloro-palladium^{II}/kupfer^{II} [22, 23].

Das dritte bekannte Beispiel für einen solchen Bindungsmodus stellt das zweikernige Kaliumbariatriazenid (Abb. I.4) [24] dar. Die ersten vier der oben abgebildeten Möglichkeiten (Abb. I.2 I-IV) werden hierbei gewissermaßen vereint. Die beiden Metallzentren werden über den Liganden verbrückt, wobei hier das Bariumatom über eine η^2 -Koordination über N2 und N3 mit dem Liganden verbunden ist.

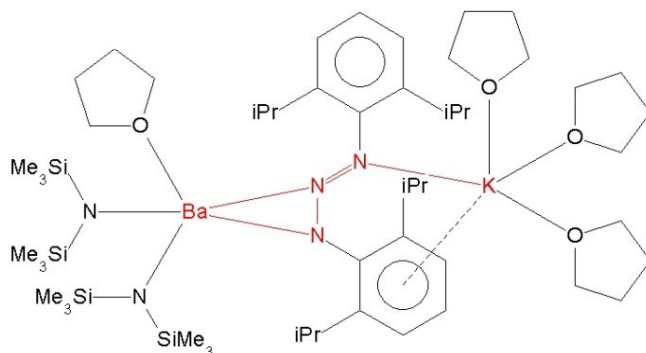


Abbildung I.4: Einzigartiger Bindungsmodus des Kaliumbariatriazenids (μ_2 - η^6 -1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)-triazenido-N,N',N'')-tetrakis(tetrahydrofuran)-bis(bis(trimethylsilyl)amid-N)-barium-kalium [24].

Die ebenso denkbaren verbrückenden Bindungsmodi V und VI sowie eine η^3 -Koordination (VII) analog zu den η^3 -Allyl-Komplexen sind lediglich hypothetischer Natur und konnten bisher noch nicht nachgewiesen werden [15].

Im Vergleich zu anderen N-Donorliganden haben die Triazenide ein besonderes Merkmal: ein zentrales verknüpfendes Stickstoffatom. Durch die deutlich höhere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zu den bei anderen Ligandensystemen eingesetzten Kohlenstoffatomen ergeben sich veränderte elektronische Eigenschaften. *Barrett* [24] hat hierzu die IR-Spektren des Cobaltcarbonyltriazinids $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\text{N}_3\text{Ph}_2\}]$ mit dem entsprechenden Cobaltcarbonylamidinat $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\{\text{(Np-tol)}_2\text{CPh}\}]$ verglichen. Erwartungsgemäß sind bedingt durch den schwächeren Donorcharakter der Triazenide die gemessenen Wellenzahlen für die Valenzschwingung $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ der Carbonylgruppen der Triazenide (1978 cm^{-1} , 1894 cm^{-1}) im Vergleich zu denen der Amidinate (1956 cm^{-1} , 1868 cm^{-1}) bathochrom verschoben. *Lee* [25] stellte bei ihren spektroskopischen Untersuchungen an Isonitril-Addukten verschiedener Kupfertriazinidverbindungen ähnliche bathochrome Verschiebungen bei den Valenzschwingungen von $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bindungen fest. Die von *Niemeyer* [17] berechneten NBO-Populationsanalysen untermauern diese experimentellen Daten und quantifizieren die beschriebene schwächere Donoreigenschaft repräsentiert durch die natürliche Atomladung an den jeweiligen Stickstoffatomen (Abb. I.5).

Dieser Effekt des verbrückenden Stickstoffatoms schlägt sich auch in der Azidität der N-H-Bindung nieder. Exemplarisch wird dies an den pK_a -Werten von $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{NH}$ mit 11,4 [26] und $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{NHN}=\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ mit $< 6,4$ [26] bzw. mit $9,46 \pm 0,04$ [27] verdeutlicht. Für die entsprechenden Amidinate wurden bisher noch keine Werte gemessen, diese werden aber deutlich höher angenommen [26]. Dementsprechend bieten sich für die Komplexierung der Triazene in erster Linie Synthesen auf Grundlage einer Brønstedt-Säure-Base-Reaktion an. Zahlreiche weitere Möglichkeiten werden im Übersichtsartikel von *Moore* und *Robinson* [15] beschrieben. Insbesondere zur Synthese von Triaziniden mit sterisch anspruchsvollen Resten sind oft strengere Bedingungen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit notwendig. Eine Übersicht findet sich in der Dissertation von *Vinduš* [28].

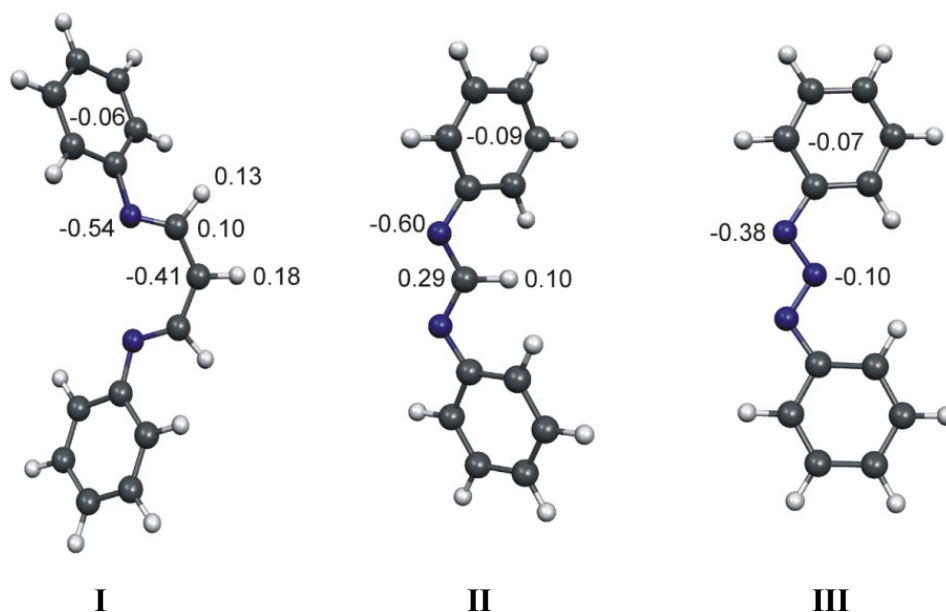
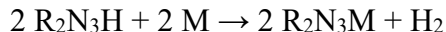


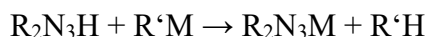
Abbildung I.5: Energieminimierte Strukturen und natürliche Atomladungen, berechnet auf B3LYP 6-311+G**-Niveau für C₂-symmetrisches 1,5-Diphenyl-β-diketiminat (I), 1,3-Diphenylamidinat (II) und 1,3-Diphenyltriazenid (III) [17].

Die für diese Arbeit wichtigsten Synthesemethoden sind:

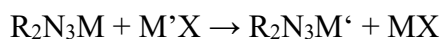
1) Metallierung von Triazenen durch Alkalimetalle



2) Metallierung von Triazenen durch Metallorganyle



3) Salzmetathese von Alkalimetalltriazeniden mit Metallhalogeniden



Die Synthese von bereits etablierten monofunktionellen sowie neuartigen bifunktionellen Triazenen mit sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylresten wird in Kapitel II.1 beschrieben. In Kapitel II.2 wird die Umsetzung der monofunktionellen Triazene mit ausgesuchten Trielverbindungen diskutiert. Ziel der experimentellen Arbeit war es, die Triazenide der Triele Bor, Aluminium, Gallium und Indium in der Oxidationsstufe +I zu erhalten, diese zu charakterisieren und deren Reaktivität anhand einiger Beispiele zu untersuchen. Auf die Synthese bifunktioneller Triazenidkomplexe wird in Kapitel II.3 eingegangen. Diese Verbindungen sind bisher noch wenig untersucht worden. Durch Reaktionen mit Metallen aus unterschiedlichen Gruppen des Periodensystems wird ein Überblick über die generelle Reaktivität dieser neuen Verbindungen geschaffen. Im letzten Kapitel des Hauptteils (II.4) werden die in Kapitel II.2 beschriebenen

Zersetzungsreaktionen der Trieltriazene beleuchtet. Durch die Identifizierung der Zersetzungsprodukte wird ein Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Triazen vorgeschlagen, wodurch die gezielte Synthese des Zersetzungsprodukts 1-Mesityl-5,7-dimethyl-9H-fluoren entwickelt wird. Abschließend wird die Verwendung dieses Fluorenylderivats als Ligand beschrieben. Diese neuartigen Komplexe bieten interessante Anwendungsmöglichkeiten

II. Gang der Untersuchungen

II.1 Sterisch anspruchsvolle Triazenidoliganden

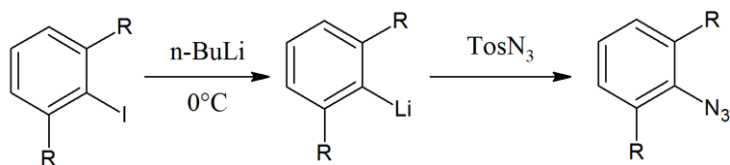
II.1.1 Synthese der *m*-Terphenyliodide und -azide

Die Arbeitsgruppe von *Hart* [29] veröffentlichte 1986 eine Eintopfsynthesemethode, anhand derer auf präparativ einfachem Weg auch im größeren Maßstab *m*-Terphenyliodide in guten Ausbeuten erhalten werden können. Zehn Jahre später konnte die Synthese durch *Hart* [30] und parallel durch *Schiemenz* und *Power* [8, 31] weiter vereinfacht werden. Das bis dahin benötigte Edukt 2,6-Dichloriodbenzol, welches in der Regel in einer *Sandmeyer*-Reaktion selbst hergestellt und aufwendig gereinigt werden musste, konnte dabei durch das leicht zu beziehende 1,3-Dichlorbenzol ersetzt werden. Dieses wird bei tiefen Temperaturen mit *n*-Butyllithium metalliert und anschließend mit zwei Äquivalenten Aryl-Grignard-Lösung umgesetzt. Nach dem Abfangen der Reaktion mit Iod wird das *m*-Terphenyliodid erhalten (Schema II.1.1), welches leicht durch Feststoffdestillation, Umkristallisation und gegebenenfalls Sublimation sehr rein aufgereinigt werden kann.



Schema II.1.1: Allgemeine Synthese von *m*-Terphenyliodiden nach *Hart* [30] und *Power* [31].

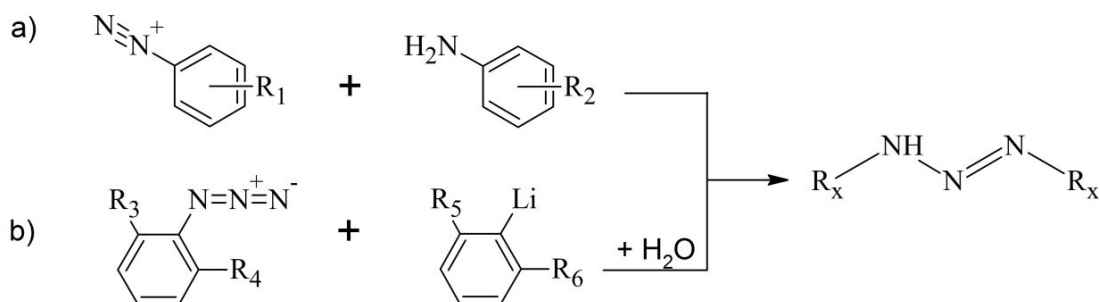
Die aufgereinigten *m*-Terphenyliodide werden über Nacht in *n*-Heptan mit *n*-Butyllithium metalliert und anschließend mit *p*-Toluolsulfonsäureazid versetzt (Schema II.1.2). Im Gegensatz zu vielen anderen organischen Aziden bilden sich bei den „starreren“ Sulfonaziden keine Triazene, sondern durch Austausch der Azidgruppe tritt die Substitutionsreaktion – eigentlich eine unerwünschte Nebenreaktion – in den Vordergrund [32]. Nach wässriger Aufarbeitung kann das Rohprodukt umkristallisiert und das sicher handhabbare *m*-Terphenylazid in sehr guten Ausbeuten erhalten werden [33].



Schema II.1.2: Allgemeine Synthese von *m*-Terphenylaziden nach *Tilley* [33].

II.1.2 Synthese der monofunktionellen Triazene

Die Substanzklasse der Triazene ist seit einer Veröffentlichung von *Grieff* [34] aus dem Jahr 1860 bekannt. Durch Diazotierung eines Äquivalents Anilin mit salpetriger Säure und anschließender Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Anilin gelang ihm die erste Synthese des 1,3-Diaryltrialzens (Schema II.1.3a). Diese noch heute häufig angewandte Syntheseroute ist allerdings für große, sterisch anspruchsvolle Reste wie die *m*-Terphenyle nicht geeignet. Nicht nur die sehr schlechte Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln, sondern auch die ungenügende säulenchromatografische Auftrennung machen diese Route in diesem Fall impraktikabel.



Schema II.1.3: Allgemeine Darstellung von Triazenen nach a) *Grieff* [34] und b) *Niemeyer* [17].
 $R_{1,2} = \text{H, Carbonsäure, Nitrogruppe, Anissäure, u.a.m.}, R_{3,5} = \text{Arylrest } R_{4,6} = \text{Arylrest oder H.}$

Erst durch den verbesserten Syntheseweg von *Niemeyer* [17] können Triazene auch mit sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylresten in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Hierzu wird zunächst ein *m*-Terphenyliodid mit *n*-Butyllithium metalliert und anschließend mit einem *m*-Terphenylazid zur Reaktion gebracht. Nach Filtration wird das Lithiumsalz in hoher Reinheit und Ausbeute erhalten und steht nach Trocknung unmittelbar für weitere Reaktionen zur Verfügung. Alternativ kann das Reaktionsgemisch auch mit Wasser versetzt werden (Schema II.1.3b), nach Umkristallisation wird das luftstabile, leicht handhabbare Triazen erhalten. Abbildung II.1.1 zeigt die in dieser

Arbeit verwendeten monofunktionellen Proliganden $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**I**) [97], $(\text{Me}_{4\text{ter}})_2\text{N}_3\text{H}$ (**II**) [98, 58] und $\text{DmpMphN}_3\text{H}$ (**III**) [17].

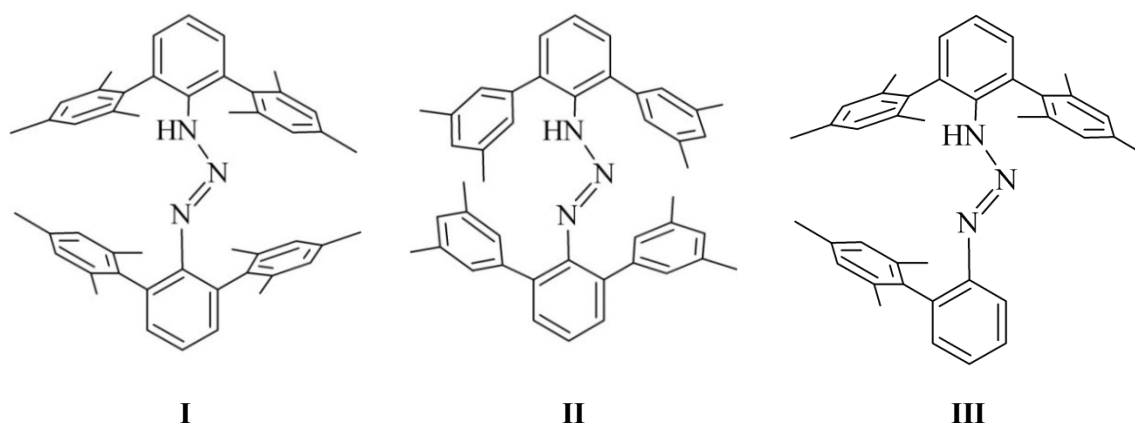


Abbildung II.1.1: Die in dieser Arbeit als monofunktionelle Triazene verwendeten Proliganden $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**I**), $(\text{Me}_{4\text{ter}})_2\text{N}_3\text{H}$ (**II**) und $\text{DmpMphN}_3\text{H}$ (**III**).

II.1.3 Synthese der bifunktionellen Triazene

Die ersten bifunktionellen Triazene wurden bereits im Jahr 1904 von *Scholl* und *Krieger* [35] in einem analogen Verfahren zu Abbildung II.1.3a mithilfe einer Diazotierung synthetisiert. 1927 stellte *Bertho* [32] ausgehend von einem Alkylbisazid und Phenylmagnesiumbromid das erste alkylverbrückte Bistriazene mit Arylresten her. *Kleinfellner* [36] zeigte in einer 1928 veröffentlichten Untersuchung, dass alkyl- wie auch arylverbrückte Bistriazene durch die Reaktion von Bisaziden mit Grignardverbindungen genauso wie aus einer doppelten Grignardverbindung mit Aziden hergestellt werden können. Jedoch ist aufgrund der schwierigen Handhabbarkeit insbesondere von kleineren Bisaziden die Syntheseroute über einen doppelt metallierten Grundkörper vorzuziehen. Durch den Einsatz von metallorganischen Lithiumverbindungen ist das verfügbare Spektrum an doppelt metallierten Ausgangsverbindungen deutlich erweitert worden, was auch die Möglichkeiten der Synthese von Bistriazenen vielfältiger gemacht hat. Zum Teil zeigen einige Dilithioverbindungen allerdings nicht die gewünschte Reaktivität, durch Ummetallierung mit Magnesiumbromid kann in diesen Fällen die Additionsreaktion mit den Aziden begünstigt werden [37].

Zu trifunktionellen Triazenen, welche über die Syntheseroute der Trisazide synthetisiert worden sind, ist lediglich eine Veröffentlichung bekannt. Der Grundkörper 2,4,6-Triazido-1,3,5-triazin wurde mit verschiedenen einfach zugänglichen

Grignardverbindungen umgesetzt, um nach wässriger Aufarbeitung die Triazene zu erhalten [38]. Die größte Herausforderung solcher Synthesen liegt sicherlich in der eingeschränkten Verfügbarkeit und Handhabbarkeit von drei- und mehrfach metallierten Grundkörpern bzw. in der Isolierung von Aziden höheren Grades. Mithilfe der ursprünglichen Synthese durch Diazotierung und Umsetzung mit Aminen (nach Schema II.1.3a) konnten 2014 sogar multifunktionelle Triazene als Polymer erhalten werden [39].

Im Gegensatz zu den zahlreichen Liganden mit einfachen und kleinen Alkyl- oder Arylresten sind Bistriazene mit sterisch anspruchsvollen Resten äußerst selten. Die beiden einzigen Beispiele von Bistriazenen mit *m*-Terphenylresten wurden von *Vinduš* [28] und *Seo* [40] beschrieben. Die beiden Triazengruppen mit den sperrigen Terphenylsubstituenten sind jeweils in *para*- oder *ortho*-Position an ein verbrückendes Biphenyl gebunden (Abb. II.1.2).

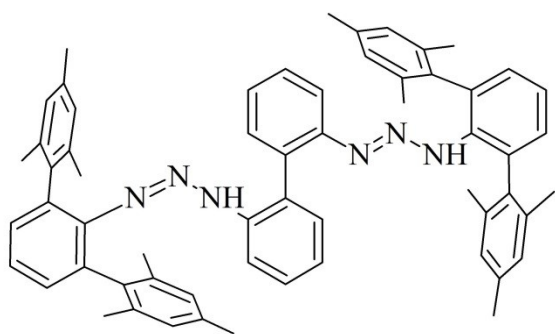
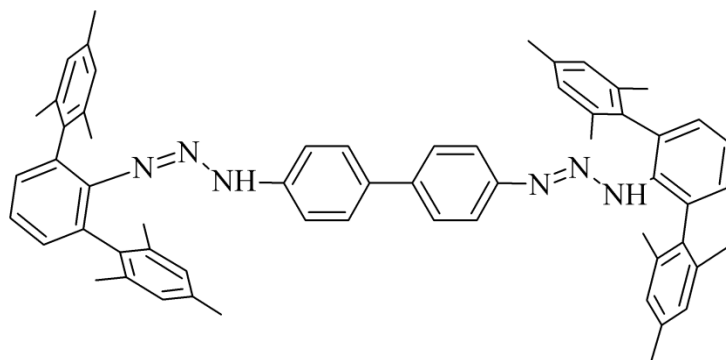
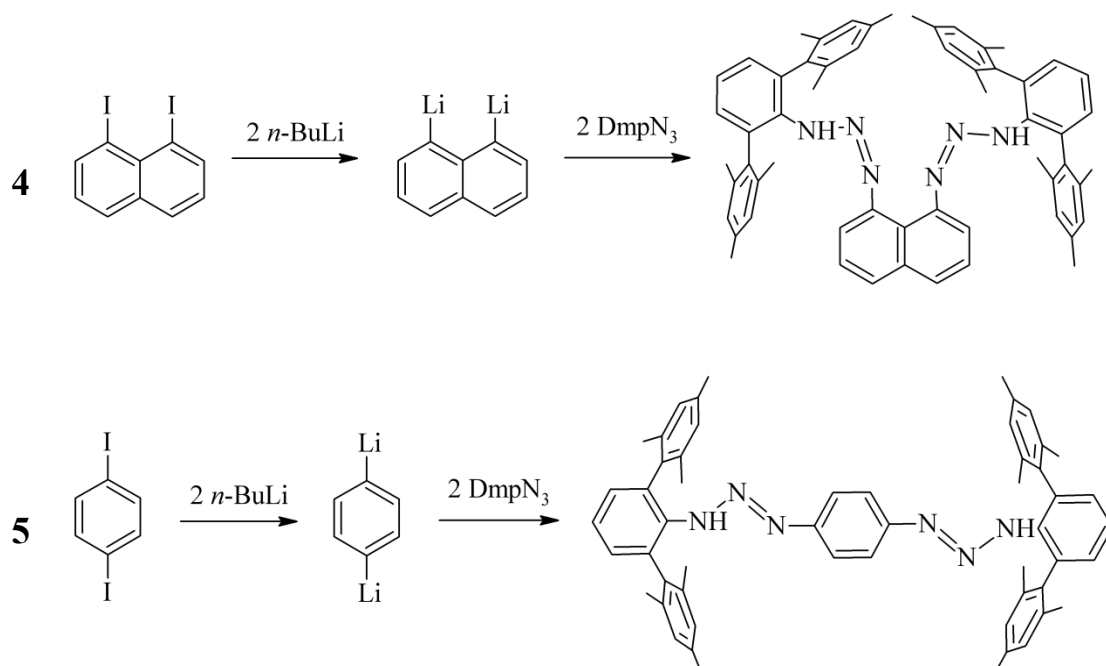


Abbildung II.1.2: Vor dieser Arbeit bekannte bifunktionelle Triazene mit jeweils zwei sperrigen Dmp-Substituenten *p,p*-(DmpN₃H)₂-biphenyl nach *Seo* [40] (oben) und *o,o*-(DmpN₃H)₂-biphenyl nach *Vinduš* [28] (unten).



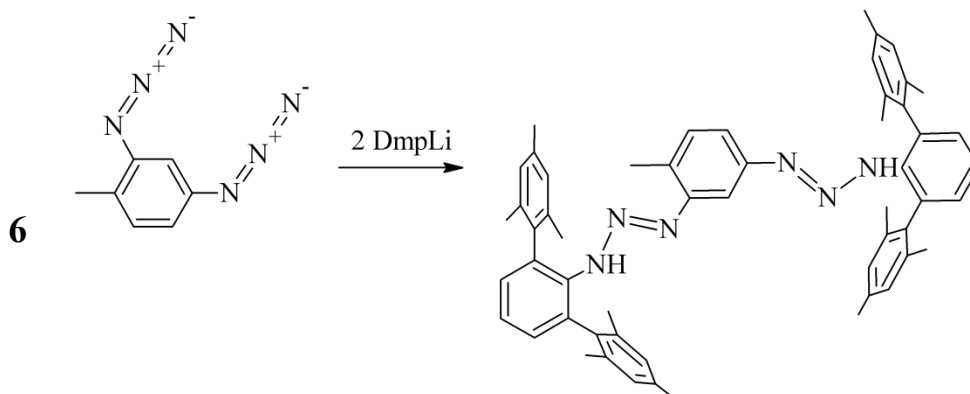
Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei neue Bistriazene hergestellt, wobei zwei Syntheserouten über einen zweifach lithiierten Grundkörper (Schema II.1.4) und eine über ein aromatisches Bisazid (Schema II.1.5) verlaufen. Bei der ersten Syntheseroute wurden die jeweils zweifach iodierten Grundkörper 1,8-Diiodnaphthalin und 1,4-Diiodbenzol zunächst doppelt lithiiert und mit zwei Äquivalenten des *m*-Terphenylazids DmpN₃ umgesetzt. Die Ausbeuten der Bistriazene liegen mit 48% für **4** und 60% für **5** in moderaten Bereichen, was vergleichbar mit den Ergebnissen von *Seo*

und *Vinduš* ist. In den Kapiteln II.1.4, II.1.5 und II.3.3 wird näher auf die Besonderheiten des Proliganden **4**, welche sich aus den räumlich eng beieinander liegenden Triazengruppen ergeben, eingegangen. Bei der Synthese des Proliganden **5** wurde außerdem versucht, die Ausbeute durch Ummetallierung zu steigern, indem das 1,4-Dilithiobenzol zunächst mit Magnesiumchlorid versetzt wurde, bevor das Azid hinzugefügt wurde [37]. Eine messbare Steigerung der Ausbeute konnte allerdings in diesem Fall nicht beobachtet werden.



Schema II.1.4: Synthesen der in dieser Arbeit als Proligand eingesetzten neuartigen bifunktionellen Triazene 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (**4**) und 1,4-(DmpN₃H)₂-benzol (**5**).

Für die Synthese des dritten neuen Bistriazens **6** wurde als Grundkörper mit zwei Azidgruppen das 2,4-Diazido-1-methylbenzol gewählt. Dieses liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor und kann in guten Ausbeuten, ausgehend vom Diamin, selbst hergestellt werden [41]. Die isolierten Mengen sollten jedoch klein gehalten werden, da die Verbindung, wie alle Azide, schlag- und hitzeempfindlich reagiert. In der Reaktion mit dem lithiierten *m*-Terphenyl bildet sich das neue Bistriazen 2,4-(DmpN₃H)₂-toluol **6** in moderater Ausbeute (Schema II.1.5).



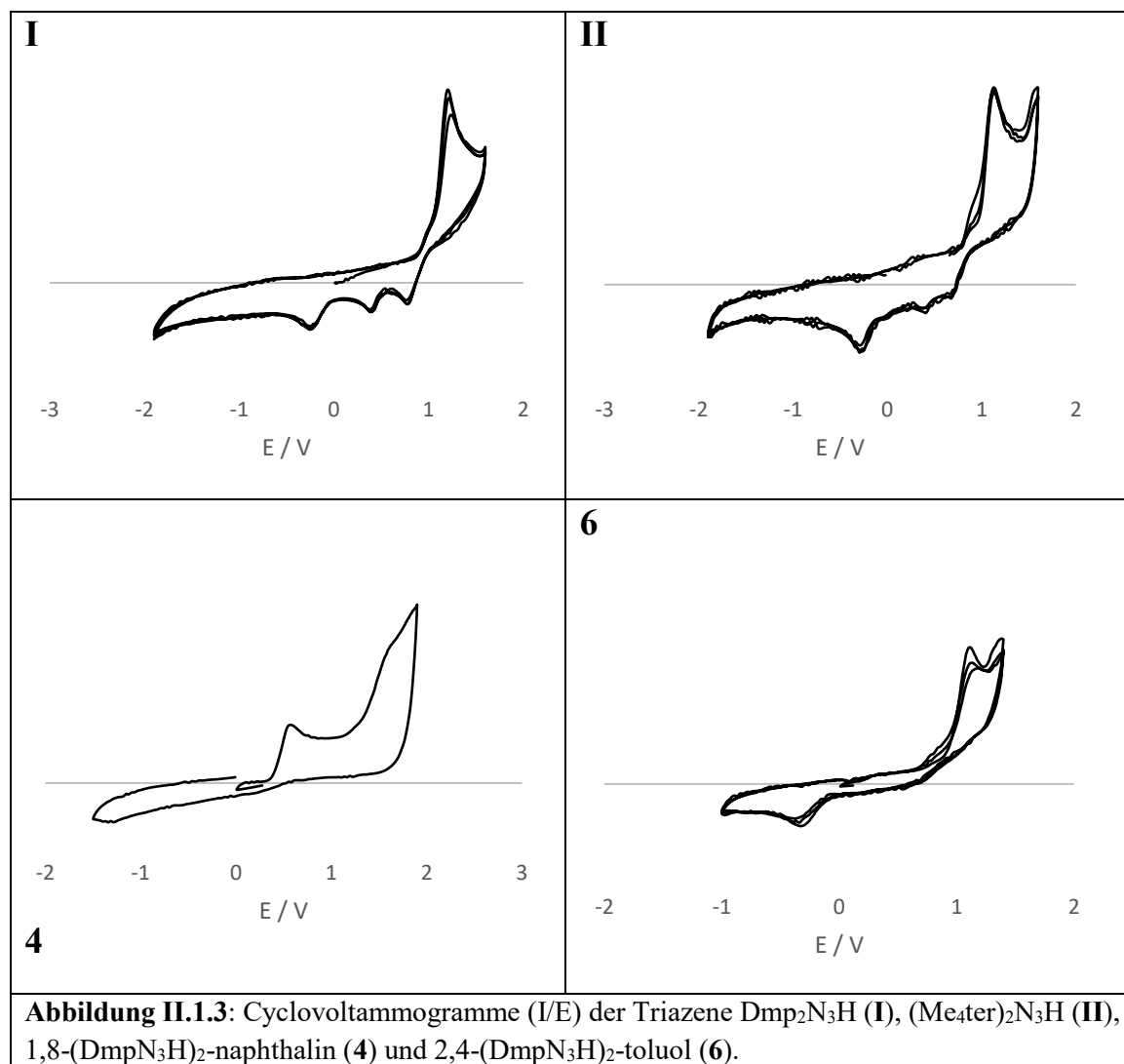
Schema II.1.5: Synthese über ein Bisazid des in dieser Arbeit als Proligand eingesetzten bifunktionellen Triazens 2,4-(DmpN₃H)₂-toluol (**6**).

II.1.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Triazene

Für die beiden monofunktionellen Triazene Dmp₂N₃H (**I**) und (Me₄ter)₂N₃H (**II**) sowie für die beiden neuen bifunktionellen Triazene 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (**4**) und 2,4-(DmpN₃H)₂-toluol (**6**) wurde jeweils ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (Abb. II.1.3). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur bei einer Konzentration von 0,001 mol/l in trockenem Dichlormethan in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat verwendet.

Die Cyclovoltammogramme der vier gemessenen Verbindungen zeigen eine irreversible Oxidation der Triazene. Diese Ergebnisse stehen mit den Experimenten von *Rapta* [42], der eine Vielzahl von einfachen Triazenen untersucht hat, in Einklang. Die Kurven der beiden verwandten monofunktionellen Triazene **I** und **II** sind in ihrem Verlauf sehr ähnlich. Dmp₂N₃H (**I**) ist im Potenzial, vermutlich aufgrund der insgesamt vier Methylgruppen mehr, um etwa +0,1 V verschoben. Das bifunktionelle Triazen **6** verhält sich mit ähnlichem Kurvenverlauf und etwa gleichen Potenzialen analog zu den beiden monofunktionellen Triazenen. Die beobachtete Reaktivität des Bistriazens 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (**4**) ist überraschenderweise eine ganz andere. Zu Beginn der Messung wird bereits ein frühes Maximum durchlaufen, welches im Vergleich zu den drei anderen gemessenen Triazenen um etwa -0,5 V bis -0,7 V verschoben ist. Unmittelbar nach diesem Maximum ist kein weiteres Signal mehr messbar, auch in weiteren Zyklen wird dieses erste Maximum nicht mehr durchlaufen, und die Messung muss abgebrochen werden. Dieses ungewöhnliche Verhalten ist auch optisch wahrnehmbar. Kurz nach dem Start des Experiments ist an der Elektrode ein tieferer

Schleier zu erkennen, der sich auch nach Abschalten der Spannung rasch in der ruhenden Lösung ausbreitet. *Raptas* Ergebnisse liefern Hinweise auf radikalische Produkte, die durch die elektrochemische Anregung unter Abspaltung von Distickstoff entstehen. Im Falle des Bistriazens **4** wird durch diese Radikale vermutlich eine rasche Kettenreaktion ausgelöst, deren Produkte intensiv farbig sind.

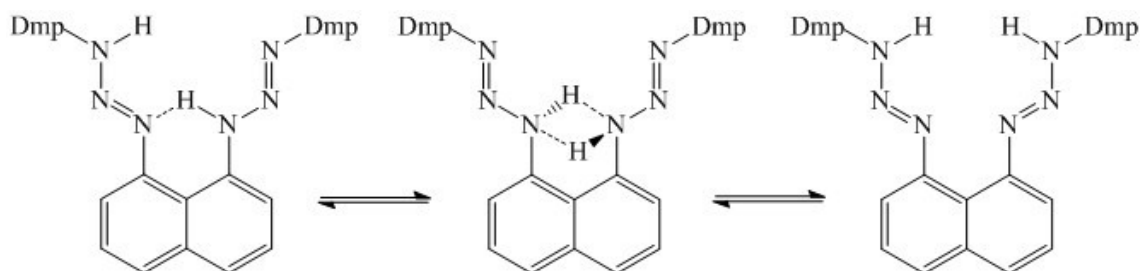


Auf der Suche nach geeigneten Startreagenzien für die radikalische Polymerisation werden Triazene immer wieder diskutiert [43]. Das Bistriazene **4** könnte, ausgehend von den vorliegenden Messungen, ein für diese Anwendung geeignetes Reagenz sein.

II.1.5 Spektroskopische Untersuchungen der bifunktionellen Triazene 4 - 6

Zur Sicherung der Struktur der neu synthetisierten bifunktionellen Triazene wurde neben der Röntgenstrukturanalyse vor allem auf die Möglichkeiten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen. Bei beiden Methoden erweisen sich vor allem die Methylgruppen der Mesitylsubstituenten als besonders sensitive Sonden, wohingegen sich die chemische Verschiebung der Protonen im aromatischen Bereich oftmals nur in geringerem Maße verändert und die Signale sich teilweise auch überlagern. Aus der chemischen Verschiebung und dem Charakter der N–H-Resonanzen lassen sich bei den neuen Bistriazenen **4**, **5** und **6** einige interessante Eigenschaften ableiten, wobei die des Bistriazens **4** sicherlich die bemerkenswertesten und auffälligsten sind. Alle unsymmetrisch substituierten Triazene zeigen grundsätzlich ein verbreitertes N–H-Signal, da sich aus den verschiedenen Substituenten auch verschiedene Umgebungen für das Proton ergeben. Die schnelle Fluktuation der Protonen kann durch die verhältnismäßig langsame Methode der ^1H -NMR-Spektroskopie nicht abgebildet werden, was zu einem gemittelten Signal, also einer Verbreiterung führt. Im Falle des Bistriazens **5** ist diese Verbreiterung nur sehr schwach ausgeprägt, die Umgebungen von N1 und N3 sind scheinbar magnetisch sehr ähnlich. Beim Bistriazen **6** findet sich ein besonders stark verbreitertes N–H-Signal, da sich durch den unsymmetrischen Tollylinker zusätzlich auch die beiden Triazengruppen unterscheiden. Beim bifunktionellen Triazen **4** befinden sich die Triazengruppen formal zwar in der gleichen chemischen Umgebung, sie treten aber dennoch als zwei separate, auffällig stark ins Tieffeld verschobene N–H-Signale auf. Grund hierfür ist die besonders große Nähe der beiden an das Naphthalin gebundenen Stickstoffatome, zwischen denen sich ein über Wasserstoffbrücken stabilisiertes Proton befindet (12,74 ppm), welches sich von dem zweiten Proton der Triazengruppen unterscheidet (Schema II.1.6). Im Vergleich zu anderen sterisch anspruchsvollen Triazenen ist die N–H-Resonanz dieses zweiten Protons um etwa 2 ppm ins Tieffeld verschoben (10,81 ppm, vgl. Tab. II.1.1), was auch in diesem Fall auf den Einfluss von Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist, allerdings in geringerem Maße als dies für das erste Proton beschrieben wurde. Das Schema II.1.6 zeigt die möglichen tautomeren Formen, bei denen die Umgebungen dieses Protons sich voneinander unterscheiden, was die Verbreiterung des Signals zur Folge hat. Wahrscheinlich führen diese ungewöhnlichen elektronischen Verhältnisse der beiden sich sehr nahen Triazensubstituenten auch dazu, dass sich das Signal der *para*-Methylgruppen weiter ins

Tieffeld verschiebt als die entsprechenden *ortho*-Methylgruppen der Mesitylsubstituenten.



Schema II.1.6: Tautomere des bifunktionellen Triazens **4**.

In den Tabellen II.1.1 und II.1.2 werden ausgewählte ^1H - und ^{13}C -Resonanzen von Triazenen aus dieser Arbeit vergleichbaren anderen Triazenen gegenübergestellt.

Tabelle II.1.1: Ausgewählte ^1H -Resonanzen [ppm] von Triazenen dieser Arbeit (d. A.) und vergleichbaren Triazenen.

		<i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -Mes	N-H	Quelle
1,8-[DmpN ₃ H] ₂ -naphthalin	4	2,06 br	2,14 br	6,78	10,81 br	d. A.
					12,74	
2,4-(DmpN ₃ H) ₂ -toluol	6	2,10	2,06	6,80	9,10 br	d. A.
		2,24	2,17			
1,4-(DmpN ₃ H) ₂ -benzol	5	2,39	2,08	7,02	8,99	d. A.
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ H) ₂ -biphenyl		2,21	2,05	6,80	8,58	[28]
<i>p,p</i> -(DmpN ₃ H) ₂ -biphenyl		2,20	2,15	6,89	9,04	[28]
Dmp ₂ N ₃ H	I	2,17	1,87	6,78	8,63	[28]

Tabelle II.1.2: Ausgewählte ^{13}C -Resonanzen [ppm] von Triazenen dieser Arbeit (d. A.) und vergleichbaren Triazenen.

		<i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	Quelle
1,8-[DmpN ₃ H] ₂ -naphthalin	4	21,1	21,1	d. A.
2,4-(DmpN ₃ H) ₂ -toluol	6	21,2	20,7	d. A.
		21,3	20,9	
1,4-(DmpN ₃ H) ₂ -benzol	5	21,3	20,6	d. A.
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ H) ₂ -biphenyl		21,5	21,1	[28]
<i>p,p</i> -(DmpN ₃ H) ₂ -biphenyl		21,5	21,1	[28]
Dmp ₂ N ₃ H	I	21,6	21,3	[28]

II.2 Triazenide der Triele

II.2.1 Einführung

Die Eigenschaften von Elementen stehen in engem Zusammenhang mit ihrer Stellung im Periodensystem. Im Falle der Gruppe 13 – Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium, auch Borgruppe oder Triele genannt – kommen mehrere Effekte zusammen, welche die ungewöhnlichen vertikalen Trends dieser Gruppe bestimmen. In der vierten Periode sorgt die Scandid-Kontraktion, welche auf die unvollständige Abschirmung der Kernladung durch die sukzessive Besetzung der $3d$ -Schale mit zehn Elektronen zurückgeht, für eine Umkehr des Trends, sodass die Elektronegativität und die Ionisierungsenergien wieder zunehmen bzw. die kovalenten Radien abnehmen (siehe Tab. II.2.1). Diese Anomalie beeinflusst auch den metallischen Charakter, der von Aluminium zu Thallium abnimmt. Dies wird auch durch die Betrachtung der Standardpotenziale von $\text{Al}/\text{Al}^{\text{III}}$ $-1,68$ V und $\text{Ga}/\text{Ga}^{\text{III}}$ $-0,56$ V deutlich. In der sechsten Periode führt die Auffüllung der $4f$ -Schale zu weiteren Schalenstruktureffekten. In diesem Zusammenhang müssen zusätzlich auch relativistische Effekte berücksichtigt werden, die zu 10 - 30% zur Lanthanoid-Kontraktion beitragen [12, 44, 45].

Nach Einsteins spezieller Relativitätstheorie nimmt die Masse von Objekten mit ihrer Geschwindigkeit zu. So erhält auch ein Elektron, das sich mit hoher Geschwindigkeit bewegt, eine kinematische Masse, die größer als seine Ruhemasse ist. Zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts zwischen potenzieller und kinetischer Energie hält das Elektron sich näher am Kern auf, was zu einer relativistischen Kontraktion und energetischen Stabilisierung des zugehörigen Orbitals führt. Besonders betroffen von diesen *direkten relativistischen Effekten* sind die s -Orbitale, die eine signifikante Amplitude am Kern haben. Die dadurch bedingte bessere Abschirmung der Kernladung durch die Rumpfschalen führt zu einer gleichzeitigen Expansion und energetischen Destabilisierung der d - und f -Orbitale, dem sogenannten *indirekten relativistischen Effekt*. Beispielsweise bewegt sich ein $1s$ -Elektron beim Quecksilber ($Z = 80$) mit ca. 58% der Lichtgeschwindigkeit, was zu einer Zunahme der Elektronenmasse um ca. 20% und einer damit verbundenen Abnahme der Orbitalgröße um ebenfalls ca. 20% führt [45].

Durch diese energetische Stabilisierung der s -Valenzelektronen steigt die Energie, die benötigt wird, um diese Elektronen aus dem Atom zu entfernen, deutlich an, was zum Begriff des *inerten Elektronenpaares* geführt hat. Dies macht auch der Vergleich der

Ionisierungsenergien deutlich. Entgegen dem Trend im *s*-Block sinken die Ionisierungsenergien innerhalb der Gruppe 13 nicht ab, sondern steigen sogar teilweise an (Tab. II.2.1), wodurch von oben nach unten die Destabilisierung der formal höchsten Oxidationsstufe +III zugunsten der um zwei Einheiten reduzierten Stufe +I zunimmt [45].

Tabelle II.2.1: Ausgewählte Gruppeneigenschaften der Elemente der Gruppe 13 [12,44].

	B	Al	Ga	In	Tl
Ordnungszahl [Z]	5	13	31	49	81
1. Ionisierungsenergie [kJ/mol]	800,6	577,5	578,8	558,3	589,4
2. Ionisierungsenergie [kJ/mol]	2427	1817	1979	1821	1971
3. Ionisierungsenergie [kJ/mol]	3660	2745	2963	2704	2878
4. Ionisierungsenergie [kJ/mol]	25030	11580	6200	5200	4900
Kovalenzradius [pm]	88	130	122	150	155
Elektronegativität	2,0	1,5	1,8	1,5	1,4
Metallcharakter	Halb- metall	Metall	Metall	Metall	Metall
Standardpotenziale [V]					
Me/Me ^{III}	-0,87*	-1,68	-0,56	-0,34	+0,72
Me/Me ^I	-	-	-0,20	-0,14	-0,34
Me ⁺ /Me ^{III}	-	-	-	-	+1,25
Beständigkeit der Me ^I - Verbindungen			nimmt zu →		
Basischer Charakter der Oxide und Hydroxide			nimmt zu →		
Salzcharakter der Chloride			nimmt zu →		

* B/B(OH)₃

Die zur Kompensation der verhältnismäßig hohen zweiten und dritten Ionisierungsenergien des Thalliums notwendigen Solvations- oder Gitterenergien werden in der Regel nicht erreicht, weshalb auch im wässrigen Milieu die Oxidationsstufe +I dominierend ist. Die stabilste Oxidationsstufe der leichteren Homologen ist erwartungsgemäß +III. Die Oxidationsstufen +I und +II sind im Allgemeinen sehr reaktiv und neigen zur raschen Disproportionierung [12].

Aus der hohen Reaktivität von molekularen Aluminium^I-, Gallium^I- und Indium^I-Verbindungen ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Anwendungen in der

Koordinationschemie, z.B. als Metall-Donor-Lewis-Base in der organischen Synthese, in der Werkstoffchemie, bei der Aktivierung kleiner Moleküle oder als Reduktionsmittel [46]. Davon motiviert wird in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren intensiv an der Synthese und Charakterisierung solcher Verbindungen gearbeitet. Untersucht wurden die entsprechenden Cyclopentadienyl-Derivate, besonderes Augenmerk wurde aber auf große Alkyl-, Amido- und Arylliganden, hier insbesondere *m*-Terphenylliganden, gelegt. Durch den sterischen Anspruch dieser Liganden wird zum einen die Zersetzungsreaktion der zentralen Metallatome durch Disproportionierung kinetisch gehemmt und zum anderen die Anzahl der Kerne des Komplexes gesteuert [47]. So erhält man beispielsweise aus der Reaktion von Indium^I-bromid mit dem lithiierten Terphenyl $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(Tripp)}_2$ den einkernigen [48], aus $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(Dipp)}_2$ den zweikernigen [49] und aus $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(Mes)}_2$ einen achtkernigen Indiumkomplex [50].

In Komplexen der Triele in der Oxidationsstufe +I mit chelatisierenden, anionischen Stickstoffdonorliganden (wie z.B. β -Diketiminaten, Amidinaten etc.) bilden sich Heterozyklen mit einem freien *s*-Elektronenpaar und gleichzeitig einem formell freien π -Orbital am Metallzentrum. Dieses ist isoelektronisch mit dem zweiwertigen Kohlenstoffatom eines N-heterozyklischen Carbens und wird deshalb auch als Carbenoid bezeichnet. Quantenchemische Rechnungen für die planare sechsgliedrige Verbindung $\text{HC}(\text{CMeNPh})_2\text{E}$ (für E = B, Al, Ga, In, Tl) (Abb. II.2.1) [51] bestätigen die erwartete Abnahme der Reaktivität mit steigender Ordnungszahl des Triels. Einhergehend damit steigt auch die Energiebarriere für den Übergang des Singulett- in den Triplett-Zustand an, weshalb diese zur Abschätzung der Reaktivität herangezogen werden kann. Die Berechnungen für das Carbenoid des Bors deuten auf eine so hohe Reaktivität hin, dass diese Verbindung bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Zum entsprechenden Dimer konnte keine nennenswerte energetische Schwelle gefunden werden, in der Reaktion mit Methan insertiert die Borverbindung konzertiert in eine C–H-Bindung, mit Ethen würde eine Cycloaddition stattfinden. Weitere Informationen zu experimentellen Arbeiten der Synthese von Bor^I-Verbindungen sind in Kapitel II.2.5 zu finden. Für die dem Bor nachfolgenden Triele Aluminium bis Thallium liegen die kinetischen und thermodynamischen Barrieren zur Dimerisierung, Insertion oder Cycloaddition deutlich höher, die Verbindungen sind

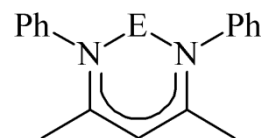


Abbildung II.2.1: Modell des Carbenoids für E = B, Al, Ga, In, Tl [51].

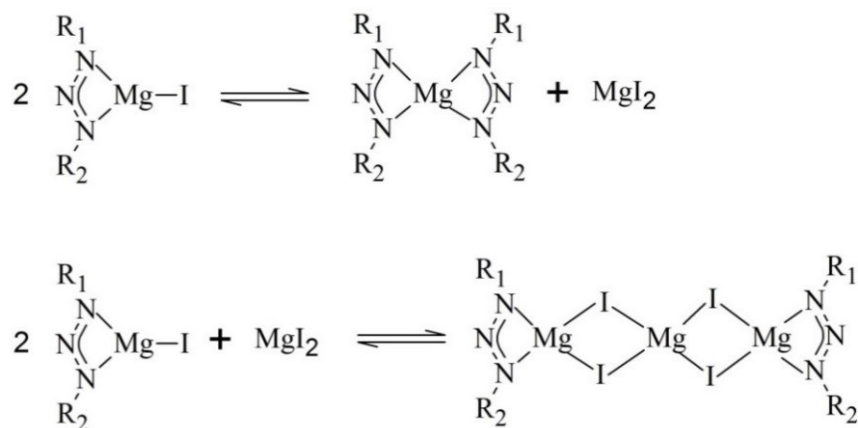
oft bei Raumtemperatur stabil und es konnten bereits zahlreiche Derivate davon isoliert und charakterisiert werden.

Von den sechsgliedrigen β -Diketiminaten konnten bisher die Aluminium^I-, Gallium^I- und Indium^I-Verbindungen als Monomer dargestellt werden, von den viergliedrigen Guanidinen nur die Gallium^I- und die Indium^I-Verbindungen und von den monoanionischen, zu den NHCs valenz-isoelektronischen fünfgliedrigen Verbindungen nur die des Galliums^I [52]. Die in dieser Reihe noch fehlenden Carbenoide wurden entweder bisher noch nicht isoliert oder liegen als Dimer vor. Die Anwendungen als Ligand wurden bei den Carbenoiden des Galliums besonders intensiv erforscht, die Bindung zu über fünfzig anderen Elementen wurde bereits beschrieben [46]. Um solche Metall–Metall-Bindungen allgemein zu erhalten, sind vier verschiedene Syntheserouten bekannt. Die einfachste Möglichkeit ist die Verdrängung eines schwächer bindenden Liganden wie CO oder PPh₃ durch das Triel^I-Carbenoid [53, 54]. Da dies allerdings nicht in allen Fällen möglich ist, kann zweitens durch Salzmetathese von Triel^{III}-dihalogeniden mit Übergangsmetallaten [55] sowie drittens durch reduktive Dehydrogenierung durch UV-Photolyse von Triel^{III}-dihydriden mit Übergangsmetall-carbonylen [56] die Triel–Element-Bindung geknüpft werden. Als vierte Möglichkeit können solche intermetallischen Bindungen auch ausgehend von fünfgliedrigen Gallium^I-Carbenoiddimeren durch Insertion von elementaren Seltenerdmetallen (für La, Eu, Sm, Yb) erhalten werden bzw. durch die Reaktion der monomeren Carbenoidanionen mit Seltenerdmetalldiodiden (für Eu, Sm, Yb) [57].

Trotz dieser Vielzahl bereits bekannter Carbenoide mit Elementen der Gruppe 13 sind mit den weniger im Fokus stehenden Triazenidoliganden der Elemente Bor, Aluminium, Gallium und Indium bisher keine Verbindungen bekannt gewesen. Lediglich vom schweren homologen Thallium sind fünf Verbindungen bekannt, wovon vier auf einem monofunktionellen [58] und eine auf einem bifunktionellen Triazenid [28] basieren. Die Strukturanalyse der Thalliumtriazenide zeigt, dass diese isomorph zu den analogen Kaliumtriazeniden kristallisieren. In der Anwendung als Carbenoid sind die Thallium^I-verbindungen allerdings eher ungeeignet und die zu erwartende Lewis-Basizität ist zu gering, da das freie Elektronenpaar aufgrund des *inert-pair-effects* energetisch zu weit abgesenkt ist.

Im Allgemeinen sind Triazenide als Ligand in Verbindungen mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen selten zu finden. Möglicherweise liegt dies an den unerwünschten

Nebenreaktionen, die bei der versuchten Synthese dieser Verbindungen beschrieben wurden. Bei zahlreichen Experimenten zur Synthese eines Magnesium^I-triazenids, der analogen Verbindung zu den populären Magnesium^I-amidinaten, konnte *Vinduš* [28] aus den dunklen intensiv blauschwarzen Reaktionslösungen keine Produkte isolieren. Untersuchungen an Vorstufen, den Iodmagnesium^{II}-triazeniden, zeigten trotz der sperrigen *m*-Terphenylreste noch Ligandumverteilungsreaktionen [59] (Schema II.2.1), welche die Reduktion des Magnesiums scheinbar verhindern.



$R_1 = R_2 = \text{Me}_4\text{ter}$ oder $R_1 = \text{Dmp}$; $R_2 = \text{Tph}$

Schema II.2.1: Ligandumverteilungsreaktionen der Iodmagnesium^{II}-triazenide [28, 59].

Die einzigen vor dieser Arbeit bekannten Beispiele für eine Verbindung mit ungewöhnlicher Oxidationsstufe im Zusammenhang mit Triazenidoliganden wurden erst 2015 von *Schulz* [20] veröffentlicht. Durch Reduktion der als Vorstufe hergestellten Dihalogenidopnictogen^{III}-triazenide mit Magnesium oder KC_8 konnten neue Triazenide von Antimon^I, Arsen^I und, wie einleitend bereits beschrieben, Phosphor^I erhalten werden (Abb.II.2.2, Schema I.1).

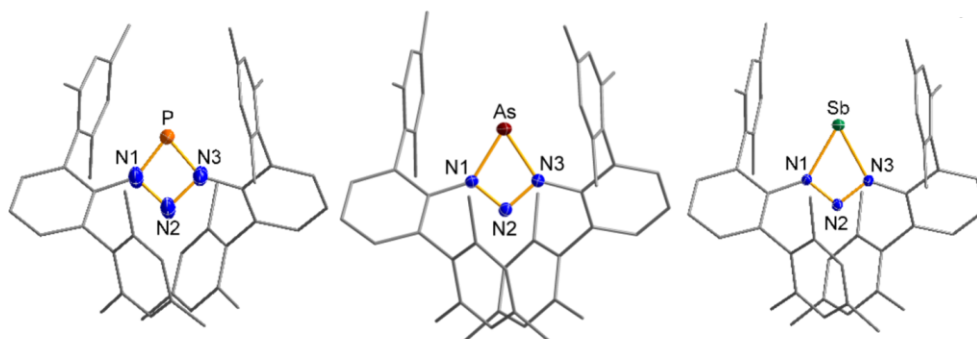


Abbildung II.2.2: Von *Schulz* publizierte Pnictogen^I-triazenide von Phosphor (links), Arsen (mittig) und Antimon (rechts). Die eingezeichneten Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dar [20].

In neuester Zeit gab es insbesondere von den beiden Arbeitsgruppen *Stasch* und *Schulz* mehrere Veröffentlichungen zu Verbindungen mit Elementen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen mit Diiminophosphinatliganden. Diese Liganden sind bereits seit 1894 bekannt und ihre Reaktivität ist ausgiebig untersucht worden [60]. Aufgrund der Aktualität und der direkten Verwandtschaft dieser Liganden mit den Triazeniden werden im Folgenden einige Beispiele vorgestellt (Abb. II.2.3). Von der Arbeitsgruppe *Schulz* wurden die Pnictogencarbeneide von Phosphor [61] und Arsen [62] (Abb. II.2.3 a) und b)) und von der Arbeitsgruppe *Stasch* die Trielcarbeneide von Gallium, Indium und Thallium [52] (Abb. II.2.3 c)) veröffentlicht. Außerdem wurde von *Grubbs* [63] ein Carben mit Diiminophosphinatligand publiziert (Abb. II.2.3 d).

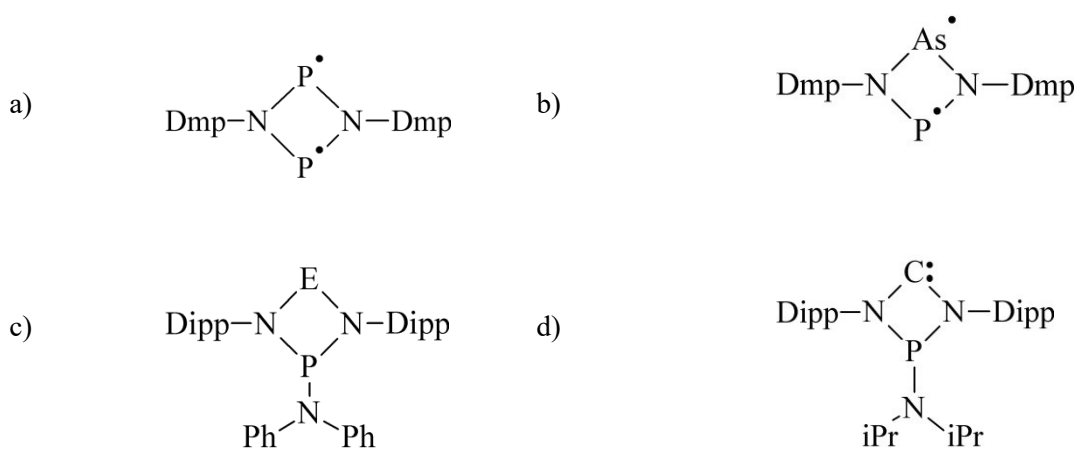
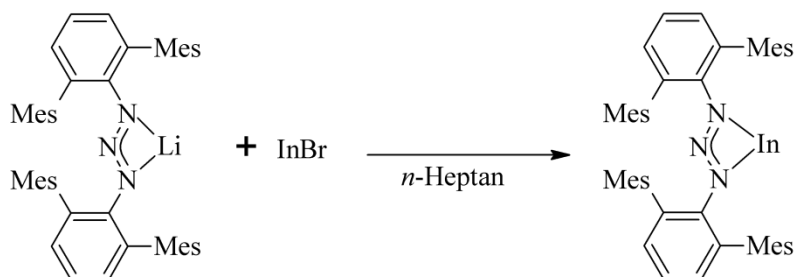


Abbildung II.2.3: Literaturbekannte Diiminophosphinatverbindungen von a) Phosphor [61], b) Arsen [62], c) den Trielen Gallium, Indium und Thallium [52] und d) Kohlenstoff [63].

II.2.2 Synthese und Reaktivität des Indium^I-triazenids **1a**

Durch die Salzmetathesereaktion des *in situ* hergestellten Lithiumtriazenids mit Indium^I-bromid wird das Indium^I-triazenid **1a** in guten Ausbeuten von 86% erhalten (Schema II.2.2). Wie die Verbindung $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{P}$ [20] kristallisiert auch die Verbindung **1a** stets zusammen mit dem Proliganden **I** (7 - 9%), welcher fortlaufend als Zersetzungsprodukt entsteht und durch Kristallisation nicht mehr abgetrennt werden kann. Die rote Verbindung ist in Alkanen sehr gut löslich und zersetzt sich auch bei Raumtemperatur nur langsam. In aromatischen Lösungsmitteln ist die Zersetzung allerdings deutlich schneller, bei der Synthese in Toluol konnten keine Produkte isoliert werden.



Schema II.2.2: Syntheseroute des Indium^I-triazenids **1a** aus dem lithiierten Triazenidoliganden und InBr.

Da sich das Indium^I-triazenid **1a** in einer einfachen Synthese in sehr guten Ausbeuten herstellen lässt und die nicht abtrennbaren Verunreinigungen durch das Triazen **I** wahrscheinlich wenig stören, eignet es sich hervorragend, um die Reaktivität eines Triel^I-triazenids exemplarisch zu überprüfen. Bei den durchgeführten Experimenten zur Ligandensubstitution mit den Metallcarbonylen $\text{W}(\text{CO})_6$, $(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sowie zur Insertion von Schwefel konnten allerdings jeweils nur die Edukte isoliert werden.

II.2.3 Synthese und Reaktivität der Galliumtriazenide **1b**, **1c**, **2a** und **3a**

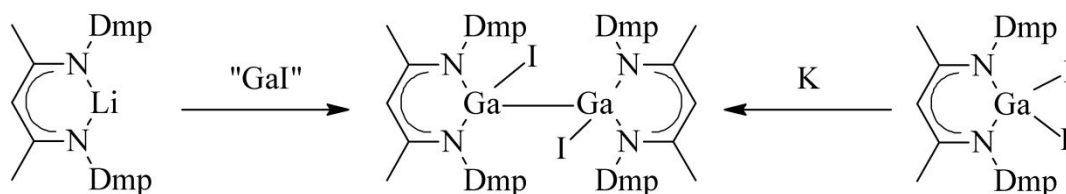
Als Ausgangspunkt für die Synthese der Galliumtriazenide wurde Greens „GaI“ [64] eingesetzt. Dieses kann präparativ einfach aus den Elementen in Toluol unter Einwirkung von Ultraschallwellen hergestellt werden. Die genauen Bestandteile des hellgrünen Feststoffs sind bisher zwar noch nicht eindeutig identifiziert worden, wahrscheinlich liegt aber eine Mischung aus Ga^0 und Ga^{II} , welches wiederum in Ga^+ - und GaI_4^- -Ionen

disproportioniert, vor; diese kann daher als $[\text{Ga}^0]_2[\text{Ga}^+][\text{GaI}_4]^-$ beschrieben werden [65]. Entscheidend für die Anwendung sind die hohe Reaktivität der Substanz zum einen und die zu dem instabilen monomeren Gallium^I-iodid analoge Reaktivität und Stöchiometrie zum anderen, was auch die Bezeichnung als „GaI“ rechtfertigt.

Wie sich in Arbeiten der letzten Jahre immer wieder bestätigt hat, ergibt sich aus den Reaktionen des „GaI“ mit metallierten (Li, Na, K), chelatisierenden N-Donorliganden eine Vielzahl von verschiedenen Produkten und Produktgemischen. Entscheidender Faktor hierbei ist die Sperrigkeit des Liganden. Bereits kleine Veränderungen in der Peripherie können zu einem anderen Produkt führen [52]. Für die auf den ersten Blick naheliegende Salzmetathese zu einem Ga^I-Komplex sind tatsächlich nur wenige Beispiele bekannt. Die beiden wahrscheinlich prominentesten Gallium^I-Verbindungen sind das Gallium^I- β -diketiminat $\text{Ga}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$ von *Power* [66] und das Gallium^I-Guanidinat $\text{Ga}\{(\text{Dipp})\text{NC}(\text{NCy}_2)\text{N}(\text{Dipp})\}$ von *Stasch* [67]. Insbesondere zur Reaktivität des Gallium^I- β -diketiminats wurden umfangreiche Untersuchungen zu Reduktions-, Insertions- und Substitutionsreaktionen durchgeführt [68]. Das Gallium^I kann als einfach positiv geladenes Kation beschrieben werden, das mit hohen ionischen Bindungsanteilen an den negativ geladenen Liganden koordiniert [66]. Umfangreiche Berechnungen deuten auf ein *sp*-Hybridorbital mit einem Singulett-Elektronenpaar und zwei leeren *p*-Orbitalen hin. Daraus ergeben sich die Eigenschaften als starke σ -Donoren und schwache π -Akzeptoren [69].

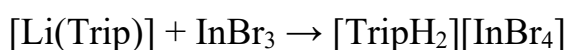
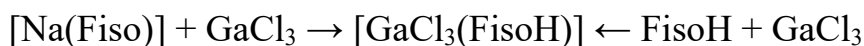
Neben der Dimerisierung von Gallium^I-Verbindungen, insbesondere der fünfgliedrigen Gallate, spielt in den meisten Fällen die ausgeprägte Redox-Chemie des Galliums eine entscheidende Rolle. Bei sterisch unzureichender Abschirmung oder in Überschuss vorhandenem „GaI“ bilden sich häufig Gallium^{III}-Verbindungen als Neben-, aber auch als Hauptprodukte. Wahrscheinlich findet eine Übertragung eines Iodidions vom überschüssigen „GaI“ zur intermediären Gallium^I-Verbindung unter Bildung von elementarem Gallium statt [70]. In wenigen bekannten Fällen können einige Gallium^{III}-Verbindungen mit Kalium in die Oxidationsstufe +I reduziert werden [66]. Umgekehrt können diese Gallium^I-Verbindungen aber auch mit elementarem Iod wieder zurück in die Oxidationsstufe +III überführt werden [70]. Häufig können die Gallium^{III}-Verbindungen aber auch nur bis zur Oxidationsstufe +II reduziert werden und bilden Dimere mit einer intermetallischen Galliumbindung. Zum Teil bilden sich die

dimeren Gallium^{II}-Verbindungen bereits bei der Synthese. Abbildung II.2.3 zeigt ein Beispiel, bei dem beide dieser Wege möglich sind [68].



Schema II.2.3: Synthese eines zweikernigen Gallium^{II}- β -diketiminats durch Salzmetathese mit „GaI“ oder durch Reduktion [68].

Durch die zumeist komplexe Redox-Chemie der Triele, insbesondere die des Galliums, ist die Vorhersage der Produkte wenig zuverlässig, zumal häufig zusätzlich Produktgemische mit Trielen in verschiedenen Oxidationsstufen entstehen. Neben ein- und zweikernigen Verbindungen sind auch weitere Beispiele von mehrkernigen Verbindungen mit Gallium in verschiedenen Oxidationsstufen bekannt [71, 72]. Außer über diese genannten salzartigen Verbindungen ist auch über die Bildung von Addukten der Lewis-sauren Trielhalogenide mit Stickstoffdonorliganden berichtet worden. Das Schema II.2.4 zeigt ausgewählte Beispiele dazu.

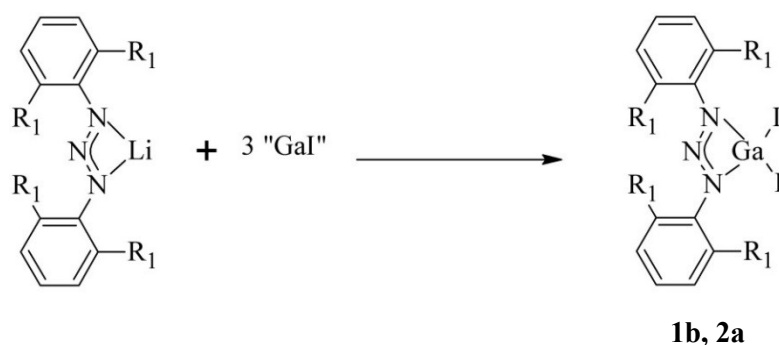
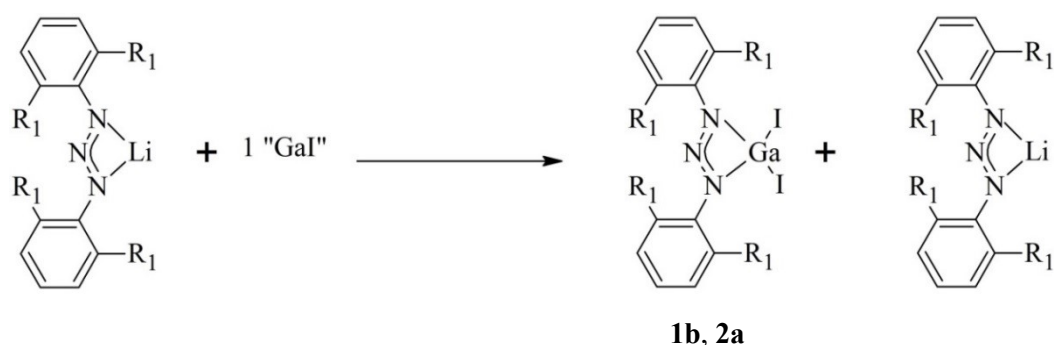


Schema II.2.4: Ausgewählte Beispiele der Bildung von Addukten. Fiso = $[\text{HC}(\text{NDipp})_2]$; Aiso = $[\text{MeC}(\text{NDipp})_2]$; Trip = $[\text{9-tritycenylic}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ [73].

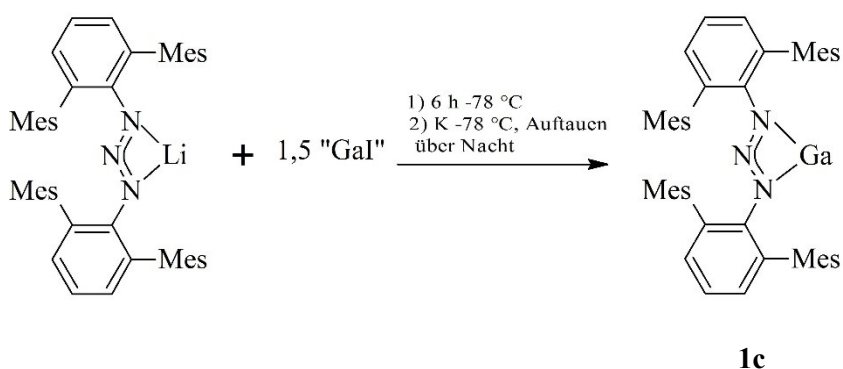
In neuester Zeit werden auch vermehrt Galliumkomplexe mit Diiminophosphinatliganden publiziert. Neben den monomeren und dimeren Gallium^I-Verbindungen treten auch hier mehrkernige Komplexe auf [52]. Vor dieser Arbeit waren nur fünf Galliumverbindungen mit Triazenidoliganden bekannt.

Neben Gallium^{II}- und Gallium^{III}-Komplexen mit einfachen Phenylresten [74-76] ist lediglich ein Beispiel für Triazenide mit einem sterisch anspruchsvollen Dmp- und einem Mesitylrest [77] bekannt.

Zur Synthese der sterisch anspruchsvollen Galliumtriazenide dieser Arbeit wurden jeweils die lithiierten Liganden **I**, **II**, und **III** mit „GaI“ bei unterschiedlichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Mit dem sperrigsten Liganden **I** bildet sich nach Zugabe des „GaI“ zum lithiierten Liganden nach einer Weile eine tiefrote Lösung, welche als Indikator für das Vorliegen des Gallium^I-triazenids gedeutet werden kann. In Toluol hellt sich die rote Lösung bereits nach wenigen Stunden, in *n*-Heptan nach etwa einem Tag nach gelb auf. Durch Kühlung der Lösung auf Temperaturen von -78 °C und darunter kann dieser Prozess verlangsamt, aber nicht aufgehalten werden.



1c: R₁ = 2,4,6-trimethylphenyl
2a: R₁ = 3,5-dimethylphenyl



Schema II.2.5: Bei der Synthese der Gallium^{III}-triazenide **1b** und **2a** mit stöchiometrischen Mengen „GaI“ bleibt lithiiertes Ligand zurück, erst bei einem Überschuss von „GaI“ wird das reine Produkt erhalten (oben, Mitte). Durch Reduktion der Reaktionsmischung mit Kalium können geringe Mengen des Gallium^I-triazenids **1c** isoliert werden (unten).

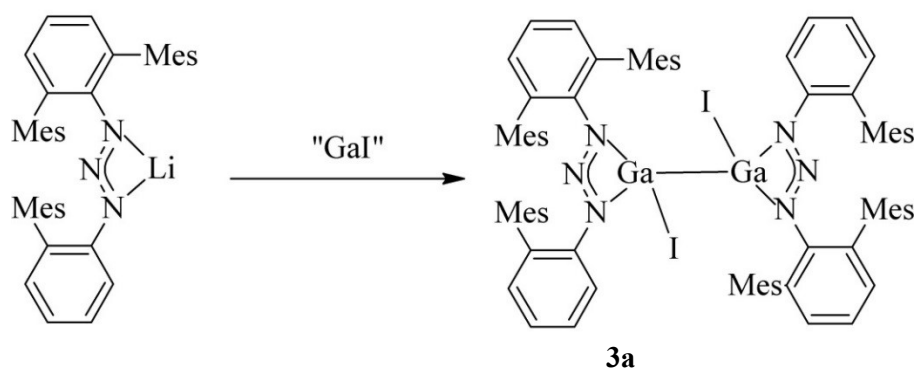
Aus beiden Lösungsmitteln kann bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Diiodogallium^{III}-triazenid **1b** auskristallisiert werden (Schema II.2.5 oben und Mitte). Die Verbindung zeigt eine typische gelbgrüne Lumineszenz und ist auch in toluolischer Lösung über längere Zeit stabil. Die Ausbeute ist allerdings sehr stark von der eingesetzten Menge an „GaI“ abhängig, mit einem dreifachen Überschuss kann ein Maximum von 55% erreicht werden. Wie dies von *Stasch* [70] für die Guanidinate geschildert wurde, bildet sich wahrscheinlich auch bei den Triazenidoliganden zunächst die rote Gallium^I-Verbindung. Durch Übertragung von zwei Iodidionen aus dem überschüssigen „GaI“ bilden sich das gelbe Gallium^{III}-triazenid **1b** und schwarzes Gallium⁰. Wird ein geringer Überschuss von „GaI“ von etwa 1:1,5 eingesetzt und der Ansatz anschließend zusätzlich mit Kalium reduziert, können geringe Mengen des Gallium^I-triazenids **1c** isoliert werden (Schema II.2.5 unten). Allerdings sind in den dunkelroten Kristallen noch bis zu 95% des Proliganden **I** kokristallisiert. In Versuchen zur Reduktion der zuvor isolierten Gallium^{III}-Verbindung **1b** verfärbte sich die anfangs gelbe Lösung rasch hellrot, hellte sich aber bereits nach kurzer Zeit wieder nach gelb auf. Aus den Reaktionslösungen konnten zwar keine Substanzen auskristallisiert werden, die NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Rückstands zeigten aber neben DmpH und wenigen nicht identifizierten Zersetzungsprodukten im Wesentlichen den Proliganden **I**. Die leichte Verschiebung einiger ¹H-NMR Signale lässt auf die Bildung von Addukten schließen (vgl. Schema II.2.4), wodurch wahrscheinlich die eigentlich zu erwartende Bildung des Kaliumtriazenids verhindert wird. Die zu Beginn der Reduktion auftretende Rotfärbung der Reaktionslösung lässt analog zur beschriebenen Synthese auf das intermediäre Vorliegen des Gallium^I-triazenids **1c** schließen. Die im Vergleich zu den Guanidinen und β -Diketiminaten geringeren Donoreigenschaften der Triazenide [17] erhöhen den Lewis-sauren Charakter des Galliums. Eine Stabilisierung durch Dimerisierung ist aufgrund der Sperrigkeit des Liganden ungünstig, weshalb bei den gegebenen Bedingungen die Deprotonierung des Lösungsmittels unter Bildung des Proliganden **I** bevorzugt wird.

Da sich das reaktive Gallium^I-triazenid **1c** nicht in ausreichendem Maße isolieren lässt, sollte dieses zu Untersuchungen der Reaktivität bereits direkt nach der Bildung während der Synthese mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abgefangen werden. Hierbei wurde aber nur das bekannte Gallium^{III}-triazenid **1b** erhalten. Außerdem wurde versucht, die Triel-Eisen-Bindung durch reduktive Eliminierung zu knüpfen. Dazu wurde das Gallium^{III}-triazenid **1b** mit

frisch hergestelltem Natriumtetracarbonylferrat zur Reaktion gebracht. Als Produkt wurde ein rotbraunes, hochviskoses und unlösliches Öl erhalten.

Bei den durchgeführten Salzmetathesereaktionen mit dem Triazen **II**, welches zwei dem Triazen **I** ähnliche, sterisch anspruchsvolle *m*-Terphenylreste trägt, bleiben bei äquimolarem Einsatz von „GaI“ deutlich größere Mengen von nicht reagiertem lithiiertem Liganden zurück, als dies bei dem Triazen **I** der Fall ist. Bei leichtem Überschuss von „GaI“ kann die Verbindung **2a** in sehr geringen Ausbeuten von unter 5% auskristallisiert werden. Auch hier besteht der Großteil des Produktes aus nicht reagiertem Lithiumtriazenid. Bei einem deutlichen Überschuss von drei Teilen „GaI“ können nur noch Addukte des Triazens **II** als Zersetzungsprodukte isoliert werden. Dieses Beispiel veranschaulicht, wie unterschiedlich und unvorhersehbar die Reaktivität einer Verbindung sein kann, wenn nur geringe Veränderungen am Liganden durchgeführt werden. Die auf dem Weg zum stabilen Produkt **2a** gebildeten Intermediate werden durch den Liganden scheinbar deutlich schlechter stabilisiert und reagieren unter Verbrauch von zusätzlichem „GaI“ schneller zum Triazen **II** ab, als die Salzmetathese stattfinden kann. Nur so können die größeren Mengen von lithiiertem Ligand nach Ende der Reaktionszeit erklärt werden. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch weitere Experimente mit dem weniger sperrigen Triazen $\text{Mph}_2\text{N}_3\text{H}$, bei denen ebenfalls auch bei im Überschuss eingesetztem „GaI“ in fast quantitativer Ausbeute der Proligand wieder erhalten wurde.

Aus der Reaktion mit dem Triazen **III**, welches bezüglich seiner Sperrigkeit zwischen **I** und dem zuvor genannten $\text{Mph}_2\text{N}_3\text{H}$ steht, resultierte das durch Dimerisierung stabilisierte Gallium^{II}-triazenid **3a** (Schema II.2.6). Die aus der Reaktion in *n*-Heptan erhaltenen fahlgelben Kristalle von **3a** ergeben in C_6D_6 eine tiefrote Lösung und zersetzen sich bereits nach einigen Stunden.



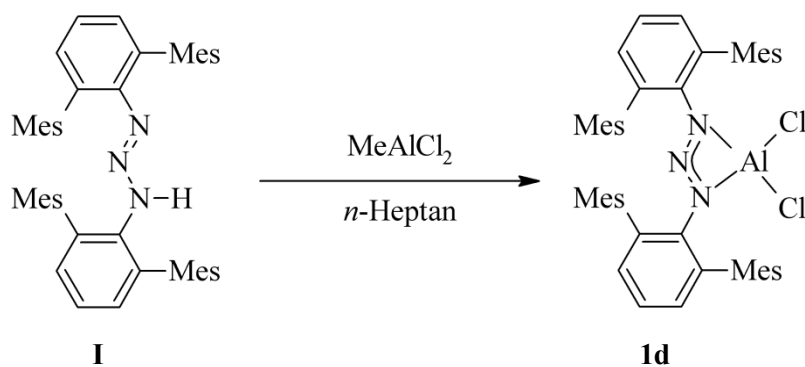
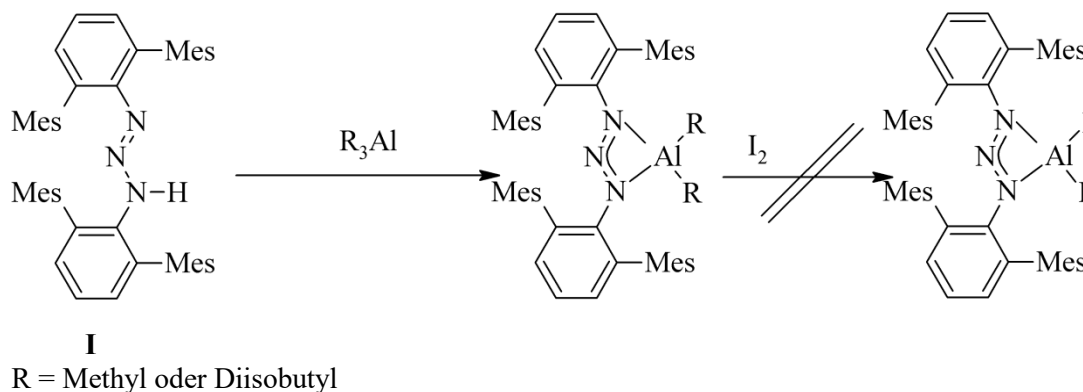
Schema II.2.6: Synthese des Digallans **3a**.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich Galliumtriazenide, wie dies für die verwandten Guanidinate und β -Diketiminate analog beobachtet wird, je nach Ausmaß der sterischen Abschirmung in den Oxidationsstufen +I, +II oder +III oder in Gemischen davon bilden. Da sich besonders die Gallium^I- und Gallium^{II}-triazenide erheblich Lewis-saurer zeigen als vergleichbare Verbindungen, kann die Reaktion mit dem Lösungsmittel nur verlangsamt, aber nicht verhindert werden. In der Oxidationsstufe +I ist das Gallium so reaktiv, dass der sterische Anspruch der in dieser Arbeit verwendeten Liganden nicht ausreichend war, um diese über längere Zeit zu stabilisieren und zu isolieren.

II.2.4 Synthese und Reaktivität des Dichloroaluminium^{III}-triazenids 1d

Schnöckel hat ein Verfahren entwickelt, durch das metastabiles Aluminium^I- und Gallium^I-halogenid erhalten werden kann. Im Falle des Aluminiumchlorids wird dazu Chlorwasserstoffgas bei 1000 °C und einem Gesamtdruck von 10^{-1} mbar über flüssiges Aluminium geleitet. Das gebildete gasförmige Aluminiumchlorid wird unmittelbar an einem Rezipienten bei -196 °C kondensiert und kann anschließend in einer -78 °C kalten metastabilen Lösung aus Toluol und einer kleinen Menge einer Donorkomponente (z.B. NEt₃, Et₂O, THF) gelöst und zur Reaktion gebracht werden [78]. Dieses Verfahren ist allerdings sehr aufwendig und bedarf besonderer Apparaturen, weshalb im Rahmen dieser Arbeit zunächst Dihalogenidoaluminium^{III}-triazenide hergestellt wurden, um diese im Anschluss zu reduzieren. Durch diese bereits erprobte Methode konnten in der Vergangenheit die analogen β -Diketiminatoaluminium^I-verbindungen hergestellt werden [79, 80]. Dazu wurden zunächst die leicht zugänglichen Dimethyl- bzw. Diisobutylaluminiumtriazenide [28] *in situ* erzeugt, die anschließend mit elementarem Iod in die Diiodoaluminiumtriazenide überführt werden sollten (Schema II.2.7 oben). Jedoch konnten diese aus den orangenen Suspensionen weder isoliert werden, noch gab es aus den direkten Reduktionsansätzen verwertbare Ergebnisse. Wie in Schema II.2.4 gezeigt können bei der Reaktion von Aluminiumalkylen mit Iod auch unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, welche in der Bildung von Addukten des Triazens münden. Zusätzlich bilden sich in Lösungen von Trialkylaluminium mit der Zeit Aluminiumhydride, welche bei Zugabe von Iod sehr schnell zu Iodwasserstoff weiterreagieren [73], wodurch eine katalytische saure Spaltung der Triazene eintreten kann. Daher wurde für die weiteren Experimente zunächst das leichter zu synthetisierende Dichloroaluminium^{III}-triazenid hergestellt. Da sich Säure-Base-Reaktionen zur

Komplexierung von Metallen mit Triazeniden im Allgemeinen besser eignen als Salzmetathesereaktionen, wurde die Verbindung **1d** aus der Reaktion von Methylaluminiumdichlorid mit dem Triazen **I** hergestellt (Schema II.2.7 unten).



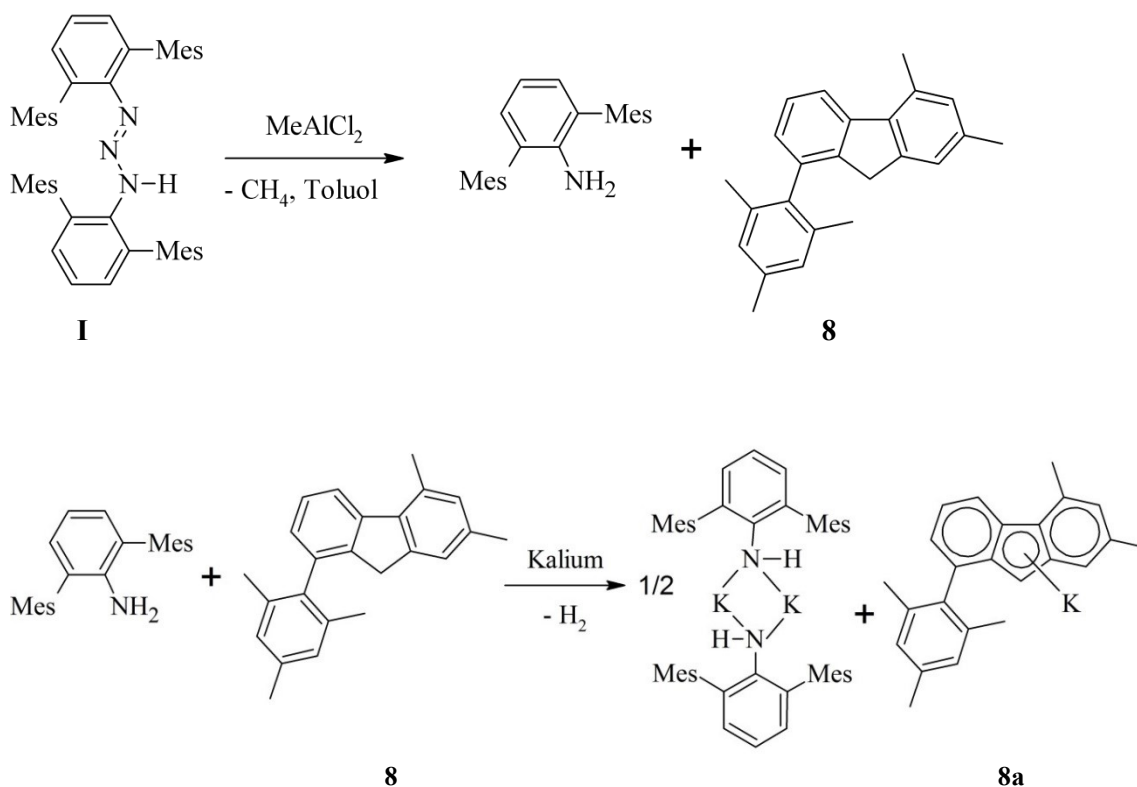
Schema II.2.7: Synthese der Aluminiumdialkyltriazenide [28]. Versuche, das iodierte Produkt zu erhalten, waren nicht erfolgreich (oben). Über eine Säure-Base-Reaktion wird das Dichloroaluminium^{III}-triazenid **1d** erhalten (unten).

Wie sich bei der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **1d** jedoch zeigte, waren vermutlich Teile des Edukts verunreinigt und bei etwa 50 - 70% fand sich anstelle eines Chloratoms ein Wasserstoffatom, eine genaue Angabe der Ausbeute ist daher nicht möglich.

Das Aluminium^{III}-triazenid **1d** kann durch Zugabe von Methylaluminiumdichlorid in die Lösung des Triazens **I** in *n*-Heptan oder Toluol erhalten werden, allerdings sind die Ausbeuten in *n*-Heptan höher. Grund hierfür sind wahrscheinlich Nebenreaktionen, die zuerst in Toluol beobachtet werden konnten. Bei dem Versuch, das vermeintlich *in situ* hergestellte Aluminium^{III}-triazenid **1d** mit Kalium zu reduzieren, wurde eine überraschende Beobachtung gemacht. Am Kalium war unerwarteterweise eine intensive Gasentwicklung zu beobachten. Durch anschließende Kristallisation der Reaktionslösung

konnten zwei unterschiedliche Fraktionen von jeweils gelben Kristallen gewonnen werden. Offensichtlich fand anstelle der erwarteten Säure-Base-Reaktion zwischen dem Triazen **I** und dem Methylaluminiumdichlorid die Spaltung des Triazens, unter Bildung von Dimesitylphenylamin und 1-Mesityl-5,7-dimethyl-9H-fluoren **8**, statt (Schema II.2.8 oben). Durch anschließende Zugabe von Kalium bildeten sich die entsprechenden Kaliumsalze unter Wasserstoffentwicklung (Schema II.2.8 unten).

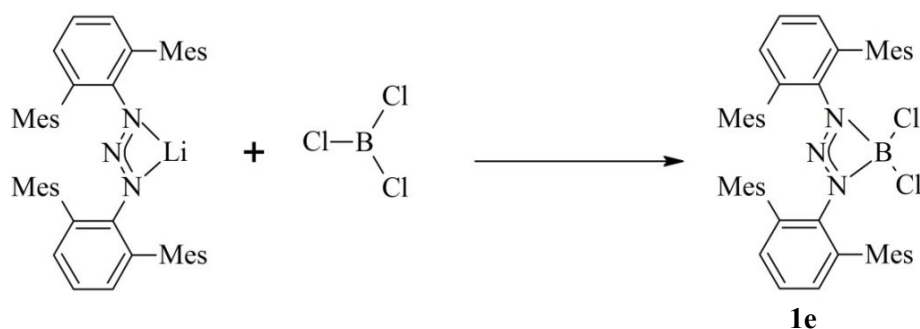
Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die Reaktion in C_6D_6 mithilfe 1H -NMR-spektroskopischer Methoden verfolgt. Zeitgleich mit der Entstehung von Methan kann die Bildung des Fluorens **8** und des Amins $DmpNH_2$ beobachtet werden. Da das isolierte Aluminium^{III}-triazenid **1d** in C_6D_6 erst nach einigen Tagen merklich anfängt, sich zu zersetzen, muss von einem komplizierteren Zersetzungsmechanismus während der Synthese, möglicherweise während einer anfänglichen Adduktbildung, ausgegangen werden. Warum sich allerdings aus vermeintlich gleichen Ansätzen einmal das Aluminium^{III}-triazenid **1d** und einmal das Fluoren **8** und das Amin $DmpNH_2$ bilden, konnte im Laufe dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden.



Schema II.2.8: Spaltung des Triazens **A** durch Zugabe von Methylaluminiumdichlorid (oben) und anschließende Umsetzung der Spaltungsprodukte mit Kalium (unten).

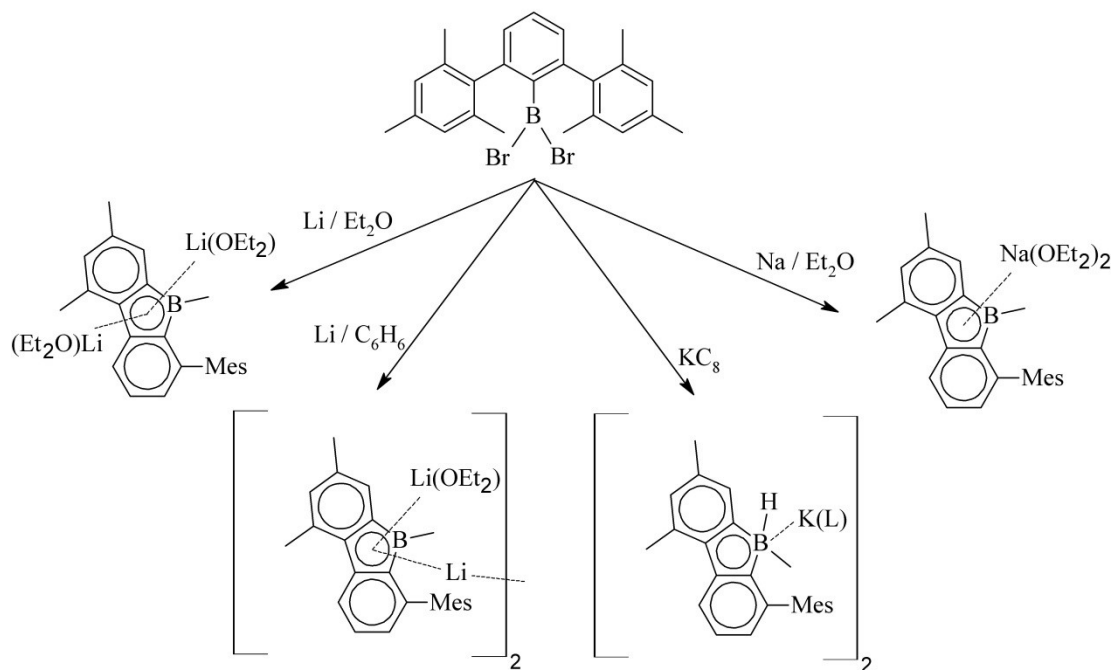
II.2.5 Synthese und Reaktivität des Dichlorobor^{III}-triazenids **1e**

Da im Gegensatz zu den anderen Trielen keine monomeren Halogenidverbindungen des Bors in der Oxidationsstufe +I zugänglich sind, wurde zunächst das Dichlorobor^{III}-triazenid (**1e**) als Vorstufe für weitere Reduktionsexperimente hergestellt. Dazu wird in einer Lösung des Proliganden $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**I**) in *n*-Heptan durch Zugabe einer *n*-Butyllithium-Lösung zunächst das Lithiumtriazenid *in situ* erzeugt. In einer anschließenden Salzmetathesereaktion (Schema II.2.9) mit einer einmolaren Lösung von Bortrichlorid wird nach Abtrennen der Nebenprodukte eine intensiv gelbe Lösung erhalten, aus der die Verbindung **1e** bei 0 °C in dicken gelben Blöcken in guten Ausbeuten von 86% kristallisiert. Bei Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln kommt es auch hier bei der Synthese zur Bildung von hellbraunen Nebenprodukten, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte, die aber die Ausbeute deutlich verringern (57%). Auch bei der Lagerung des Produkts **1e** in aromatischen Lösungsmitteln kommt es zu Zersetzungsreaktionen.



Schema II.2.9: Synthese des Dichlorobortriazenids **1e**.

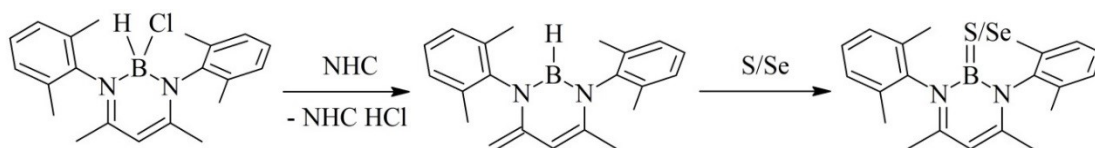
Es wurden bereits mehrere Versuche dokumentiert, sterisch anspruchsvolle Bor^{III}-verbindungen zu reduzieren. Aufgrund ähnlicher Liganden werden beispielhaft die Versuche von *Grigsby* [81] und *Cui* [82] vorgestellt. Ausgehend vom *m*-Terphenyl-dibromoboran DmpBBr_2 hat *Grigsby* durch Variation der Reduktionsmittel und Lösungsmittel unterschiedliche Produkte erhalten (Schema II.2.10). Wahrscheinlich existiert in allen Fällen eine Bor^I-verbindung als instabile Zwischenstufe, die sofort in eine C–C-Bindung einer benachbarten Methylgruppe insertiert. Weitere Versuche mit Triisopropyl- anstelle der Methylgruppen am *m*-Terphenyl zeigten auch hier eine Insertion in eine C–C-Bindung zwischen dem konjugierten Arylsystem und der *ortho*-ständigen Alkylkette.



L = THF₂ oder C₆H₆

Schema II.2.10: Die Reduktion von DmpBBR₂ unter verschiedenen Bedingungen bringt nach *Grigsby* unterschiedliche Produkte hervor [81].

Bei der Verwendung eines N-heterozyklischen Carbens als Reduktionsmittel bzw. Base kann formell Chlorwasserstoff als unlöslicher Niederschlag von der Reaktionslösung abgetrennt werden (Schema II.2.11). Mit dieser eleganten Methode konnte die Arbeitsgruppe um *Cui* bereits verschiedene Silylene [83] herstellen. Bei ihrem analogen Versuch mit dem Bor-haltigen *Precursor* β -Diketiminato-chloroboran kommt es allerdings zu einem Umlagerungsprodukt, dessen Struktur nur durch multinukleare NMR-spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt werden konnte. Anstatt zur Bildung der erhofften Bor^I-Verbindung kommt es zur Verschiebung eines Wasserstoffs einer β -Methylgruppe aus dem Grundgerüst des Liganden zum Bor. Dennoch kann die Verbindung, zumindest nach Meinung der Autoren [82], als Bor^I-Äquivalent angesehen werden; in der Reaktion mit Schwefel und Selen, welche beide für die Insertionsreaktionen in B–H-Bindungen bekannt sind, bildet sich unter Rückverschiebung des Wasserstoffs das entsprechende Addukt [82].



Schema II.2.11: Versuch der Reduktion eines β -Diketiminato-chloroborans mit Hilfe eines N-heterozyklischen Carbens nach *Cui* [82].

Zur Reduktion des Bor^{III}-triazenids **1e** wurden zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt, bei denen das Lösungsmittel (Toluol, *n*-Heptan, THF), die Reaktionszeit, die Temperatur sowie das Reduktionsmittel (Li, Na, K, NaK, KC₈) variiert wurden. Aus keinem der zahlreichen Ansätze konnte eine neue Borverbindung isoliert bzw. identifiziert werden. Bei den Reduktionsansätzen in *n*-Heptan und THF deuten die NMR-spektroskopischen Analysen auf eine vollständige Reduktion des Liganden zum Wasserstoff-substituierten *m*-Terphenyl DmpH hin. Aus den verschiedenen Reduktionsansätzen des zuvor isolierten Triazenids **1e** in Toluol konnte zwar kein Produkt isoliert werden, die NMR-spektroskopischen Analysen zeigten aber neben dem Edukt und unbekanntem Zersetzungsprodukten stets die gleichen markanten Resonanzen, die dem Fluoren **8** zugeordnet werden können. Bei Lagerung der NMR-Probe von **1e** in C₆D₆ bei Raumtemperatur kann nach einigen Tagen ebenso eine Zersetzung zum Fluoren **8**, auch ohne zugegebenes Reduktionsmittel oder Brønstedt-Säure, beobachtet werden (Abb. II.2.4).

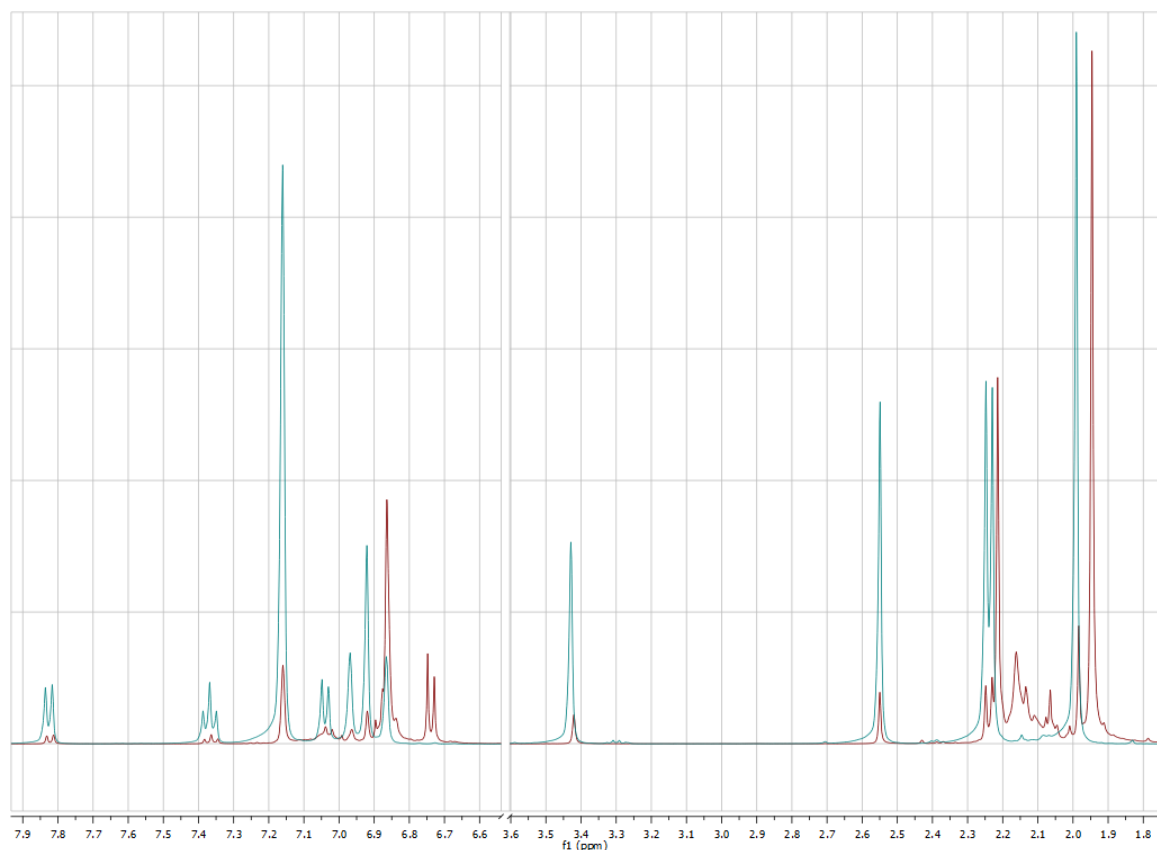


Abbildung II.2.4: ¹H-NMR-Spektrum (in C₆D₆) des Bortriazenids **1a** (rot) nach vierwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur. Als Zersetzungsprodukt ist das Fluoren **8** (blau) gut zu identifizieren.

II.2.6 Kristallstrukturdaten von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{In}$ (**1a**) und $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{Ga}$ (**1c**)

Die Verbindungen **1a** (Abb. II.2.5 unten) und **1c** (Abb. II.2.5 oben) kristallisieren aus *n*-Heptan bzw. Toluol in roten Kristallen im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/c$. Beide Verbindungen kristallisieren als Mischkristall zusammen mit dem Proliganden **I**. In der Verbindung **1a** beträgt der Besetzungsfaktor des Indiums 92,5%, in der Verbindung **1c** liegen zwei Moleküle mit Besetzungsfaktoren des Galliums von Ga1 13% bzw. Ga2 4,6% nebeneinander vor. Abbildung II.2.5 zeigt die vereinfachten Molekülstrukturen der im Festkörper monomer vorliegenden Verbindungen, weitere Parameter können den Tabellen II.2.2 und II.2.3 entnommen werden.

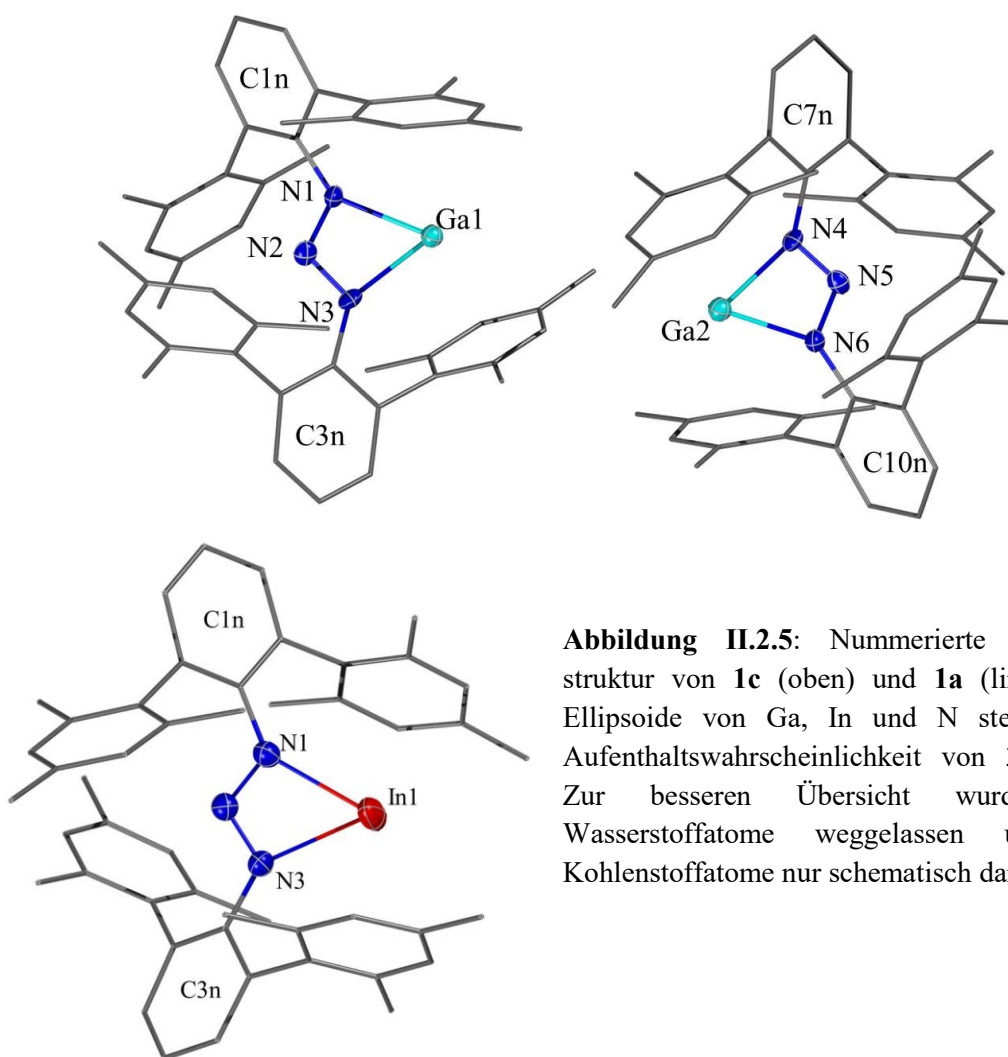


Abbildung II.2.5: Nummerierte Molekülstruktur von **1c** (oben) und **1a** (links). Die Ellipsoide von Ga, In und N stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die Kohlenstoffatome nur schematisch dargestellt.

In der Verbindung **1a** liegt das Indiumatom fehlgeordnet vor. In1 und In2 liegen mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 46,25% und einem Abstand von jeweils 30 pm beidseitig außerhalb der Ebene der drei Stickstoffatome des Triazenids. Bei den Galliumatomen konnte keine Fehlordnung gefunden werden, Ga1 und Ga2 liegen aber

mit 32 pm und 15 pm ebenfalls *out of plane* zur zentralen NNN-Ebene. Allerdings ist bei den hier angegebenen Bindungsparametern zu beachten, dass diese durch die zum Teil sehr geringen Besetzungsfaktoren der Metalle, insbesondere die des Galliums, mit einem großen Fehler behaftet sind. Es kann wahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass die Triazenide jeweils als delokalisiertes π -System mit gleichen Bindungslängen von N1–N2 und N2–N3, wie dies auch für die anderen Trielverbindungen dieser Arbeit beschrieben wird, vorliegen. Die größeren Bindungslängen des Indiums im Vergleich zum Gallium und der sich daraus ergebende spitzere Bisswinkel sind zu erwarten und können dem größeren Ionenradius des Indiums zugeschrieben werden.

Tabelle II.2.2: Ausgewählte Strukturparameter [pm, °] der Triel^I-triazenide **1a** (M = In) und **1c** (M = Ga).

	1a (In1)	1a (In2)	1c (Ga1)	1c (Ga2)
M–N1	240,3(4)	239,1(4)	220,1(5)	
M–N3	241,4(4)	242,1(4)	216,1(5)	
M–N4				206,1(12)
M–N6				204,7(12)
N1–N2	131,1(2)	131,1(2)	130,0(5)	
N2–N3	130,4(2)	130,4(2)	131,0(5)	
N4–N5				127,0(4)
N5–N6				130,0(5)
N1–M–N3	52,33(9)	52,38(9)	58,28(16)	
N4–M–N6				61,7(3)
N2–N1–C11–C16	45,7(3)	45,7(3)	–48,3(6)	
N2–N3–C31–C36	43,4(3)	43,4(3)	–38,0(7)	
N5–N4–C71–C76				58,0(6)
N5–N6–C101–C106				44,8(6)

Wie die raumerfüllende Darstellung in Abbildung II.2.6 zeigt, sind die Metallzentren der beiden Verbindungen im Festkörper durch den Liganden stark abgeschirmt. Hierdurch ist eine Dimerisierung wie dies bei Verbindung **3a** zu beobachten ist, allein aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, die kürzesten intermolekularen Ga \cdots Ga-Abstände betragen 610 pm, die In \cdots In-Abstände 882 pm. Allerdings sind die Metallzentren für kleinere Moleküle wie z.B. Lösungsmittelmoleküle noch zugänglich. Signifikante von den Metallen ausgehende π -Aren-Wechselwirkungen zu den peripheren Mesitylresten, wie

dies bei einigen vergleichbaren Amidinatkomplexen [70] beobachtet wird, treten in diesem Fall nicht auf.

Da die Triel^I-kationen keine Substituenten tragen, passen sie gut in die „Tasche“, die durch die Triazenide mit den *m*-Terphenylresten gebildet wird. Als Indikator für die geringen Verzerrungen können die Torsionswinkel der äußeren Mesitylreste herangezogen werden. Diese liegen beim Indium (79,6°, 72,1°, 90,3°, 71,6°) wie auch beim Ga1 (83,5(6)°, 106,3(5)°, 87,5(5)°, 112,7(5)°) und Ga2 (82,5(5)°, 96,6(5)°, 73,8(5)°, 91,5(5)°) nahe an 90°.

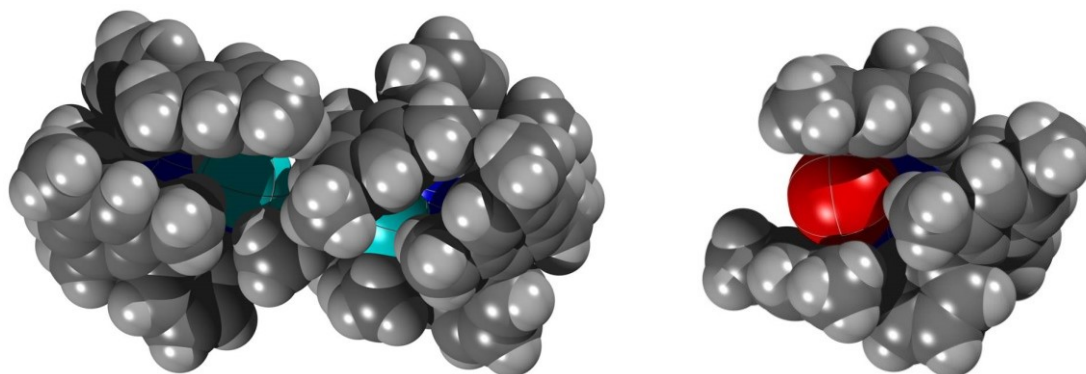


Abbildung II.2.6: Raumerfüllende Darstellung der Triel^I-Verbindungen **1a** (rechts) und **1c** (links).

Tabelle II.2.3: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Triel^I-triazenide **1a** und **1c**.

	1a	1c
Summenformel	C ₄₈ H _{50,08} In _{0,93} N ₃	C ₉₆ H _{101,82} Ga _{0,17} N ₆
Molmasse [g/mol]	775,19	1351,86
Temperatur [K]	273(2)	173(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Formeleinheiten	4	4
Daten / Parameter	10140 / 490	19536 / 954
GOF	0,869	0,829
R1	0,0386	0,0794
wR2	0,0960	0,2353
Metrik [pm, °]		
<i>a</i>	1121,95(14)	2393,2(3)
<i>b</i>	1529,97(16)	1569,9 (2)
<i>c</i>	2508,1(3)	2452,1(3)
<i>α</i>	90,00	90,00
<i>β</i>	94,535(5)	117,165(3)
<i>γ</i>	90,00	90,00

II.2.7 Kristallstrukturdaten von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlCl}_2$ (**1d**) und $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{BCl}_2$ (**1e**)

Die Triazenide **1d** und **1e** kristallisieren bei 0 °C aus *n*-Heptan in hellgelben lumineszierenden Blöcken im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\bar{P}1$ bzw. im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$. Abbildung II.2.7 zeigt die vereinfachten Darstellungen der im Festkörper molekular vorliegenden Verbindungen, weitere Parameter können den Tabellen II.2.4 und II.2.7 entnommen werden.

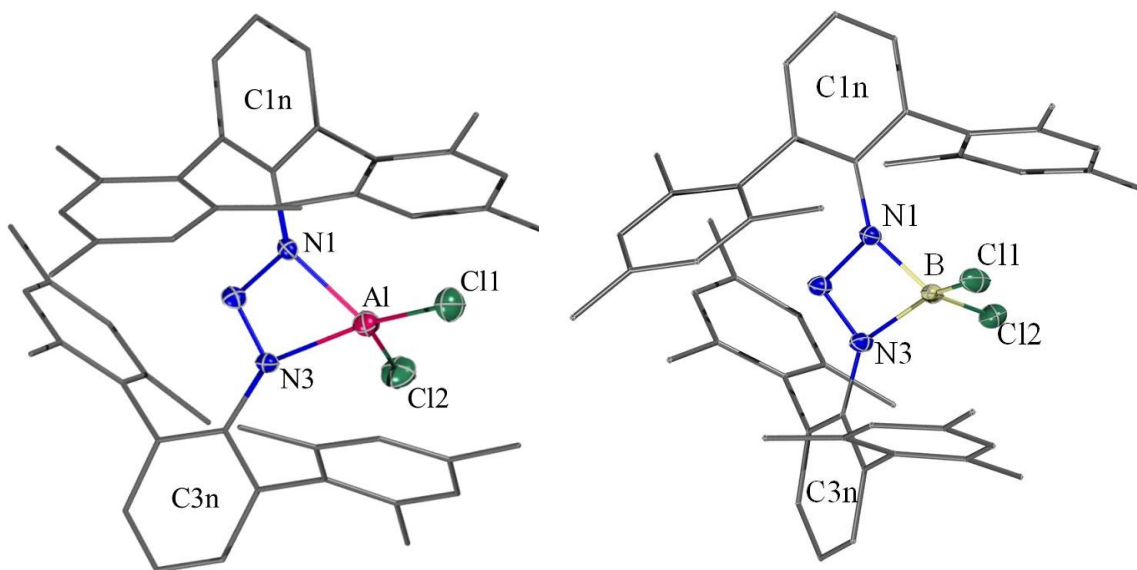


Abbildung II.2.7: Nummerierte Molekülstrukturen von **1d** (links) und **1e** (rechts). Die Ellipsoide von Al, B, Cl und N stellen jeweils eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die Kohlenstoffatome nur schematisch dargestellt.

Die Zentralatome Aluminium und Bor werden jeweils verzerrt tetraedrisch von zwei Chloratomen C11 und C12 und den η^2 -chelatisierenden Stickstoffatomen der Triazenidgruppe N1 und N3 umgeben. Die beiden Bindungen zwischen den drei Stickstoffatomen N1–N2 und N2–N3 sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch, was auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem hindeutet. Bei **1e** sind die beiden Bindungslängen N1–N2 und N2–N3 mit jeweils 132,8(3) pm im Vergleich zu den anderen Triel^{III}-triazeniden dieser Arbeit geringfügig länger (vgl. Tab. II.2.4). Grund hierfür sind wahrscheinlich die im Vergleich zu seinen schwereren Homologen höheren kovalenten Anteile der Bindung des Lewis-sauren Bors zum Liganden. Das Abziehen der Elektronendichte vom Triazenid weitet entsprechend die Stickstoffbindungen.

Die beiden Bindungen des Aluminiums bzw. des Bors zu den Stickstoffatomen N1 und N3 des konjugierten Triazenids sind erwartungsgemäß gleich lang. Die verhältnismäßig starke Zunahme der Bindungslänge von B–N1 160,0(4) pm zu Al–N1 193,7(2) pm ist zu

großen Teilen den Größenunterschieden der zentralen Ionen geschuldet, aber auch der stärkeren Abnahme der Elektronegativität von Bor zu Aluminium. Vom Aluminium zum Gallium nimmt der Ionenradius weiter zu, aber gegen den allgemeinen Trend steigt auch die Elektronegativität, wodurch die Bindungslänge Ga–N1 mit 201,5(2) pm in der Verbindung **1b** nur unwesentlich länger als die entsprechende Al–N1-Bindung ist.

Tabelle II.2.4: Ausgewählte Strukturparameter [pm, °] der Triel^{III}-triazenide **1e** (M = B, X = Cl), **1d** (M = Al, X = Cl), **1b** und **2a** (M = Ga, X = I).

	1e	1d	1b	2a
M–N1	160,0(4)	193,7(2)	201,5(2)	200,7(3)
M–N3	159,9(4)	194,0(3)	201,8(2)	201,9(3)
M–X1	179,7(3)	204,11(17)	248,72(2)	248,39(5)
M–X2	180,2(4)	210,90(13)	249,76(4)	249,32(6)
N1–N2	132,8(3)	131,6(3)	131,8(3)	130,9(4)
N2–N3	132,8(3)	131,2(3)	131,3(3)	129,8(4)
N1–M–N3	77,68(18)	65,21(10)	62,58(8)	62,73(11)
N1–M–X1	111,9(2)	112,96(9)	109,74(6)	114,34(8)
N1–M–X2	118,5(2)	121,35(8)	126,65(6)	121,99(8)
N3–M–X1	118,4(2)	126,93(10)	122,88(6)	121,65(8)
N3–M–X2	110,8(2)	105,50(8)	111,28(6)	106,17(8)
X1–M–X2	114,69(18)	116,09(7)	114,776(14)	117,96(2)
N2–N1–C11–C16	28,6(4)	36,5(4)	32,9(4)	25,2(5)
N2–N3–C31–C36	38,6(4)	36,0 (4)	42,5(4)	34,9(5)

Im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen der Triele mit Amidinat- oder Guanidinatliganden sind die beobachteten M–N-Bindungen in der Regel etwas länger und die M–Cl-Bindungen kürzer. Verantwortlich dafür ist der schwächere Donorcharakter der Triazenide (vgl. Tab. II.2.5 und II.2.6). Aus den längeren M–N-Bindungen ergeben sich auch spitzere Bisswinkel, wodurch bei den Triazeniden im Vergleich zu anderen Liganden die tetraedrische Umgebung der Zentralatome noch stärker verzerrt vorliegt.

Die deutlich verkürzte Bindungslänge Al–C11 von 204,11(17) pm im Vergleich zu Al–C12 von 210,90(13) pm ergibt sich aus einer Unterbesetzung von Chlor in der C11-Position im Kristall. In lediglich 50 - 70% der Moleküle befindet sich ein Chloratom an dieser Position, in den übrigen Molekülen befindet sich hier ein Wasserstoffatom,

welches zwar nicht röntgendiffraktometrisch, aber $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu identifizieren ist.

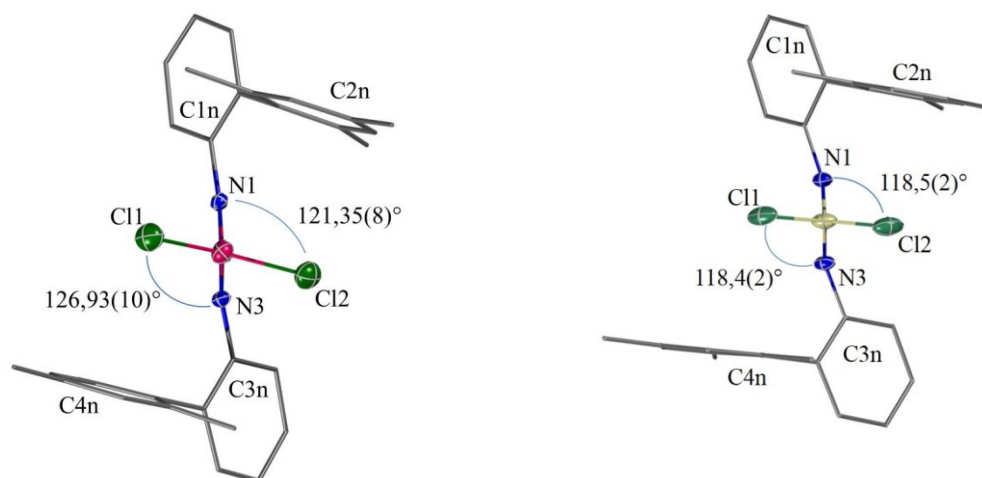


Abbildung II.2.8: Verbindung **1d** (links) und **1e** (rechts) mit Sicht auf das Zentralatom. Zwei Mesitylreste sowie die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Wie in der Abbildung II.2.8 zu sehen ist, verzerrt auch der sterische Anspruch des Liganden die tetraedrische Koordinationssphäre des Zentralatoms. Die Mesitylreste C2n und C4n stoßen die räumlich nahen Chloratome ab, was zu einer entgegengesetzten Verschiebung führt. Die größte Abweichung von den idealen $109,5^\circ$ ist beim Winkel N3–Al–Cl1 zu beobachten. Dieser besonders stumpfe Winkel wird durch die beschriebene Besonderheit des geringen Besetzungsfaktors des Cl1 verursacht. Durch die verkürzte Bindung muss der Winkel vergrößert werden, um den Abstand zum räumlich limitierenden Mesitylsubstituent C4n zu halten. Wie dies für diese Ligandenfamilie typisch ist, sind die beiden *m*-Terphenylreste gegenüber der zentralen NNN-Ebene verdreht, wie die entsprechenden Torsionswinkel N1–N2–C11–C16 und N2–N3–C31–C36 mit $36,5(4)^\circ$ und $36,0(4)^\circ$ für **1d** bzw. $28,6(4)^\circ$ und $38,6(4)^\circ$ für **1e** zeigen. Da für die leichten Homologen der Triele keine π -Aren-Wechselwirkungen mit dem Liganden zu erwarten sind, liegen auch die Torsionswinkel zwischen den Mesitylsubstituenten und den zentralen C₆H₃-Ringen im erwarteten Bereich (**1d**: $78,6^\circ$, $85,6^\circ$, $78,8^\circ$, $69,9^\circ$; **1e**: $79,9^\circ$, $74,3^\circ$, $80,8^\circ$, $78,8^\circ$).

Tabelle II.2.5: Ausgewählte Strukturparameter [pm, °] des Triazenids **1d**, des methylierten Aluminiumtriazenids $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$ sowie eines sterisch anspruchsvollen Amidinats als Vergleichsverbindung.

Verbindung	$\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlCl}_2$ 1d	$\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$	$[\text{DmpC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{AlCl}_2$
Quelle	diese Arbeit	[28]	[84]
Al–N	193,7(2) 193,0(3)	196,60(11) 198,22(11)	187,4(2) 187,3(2)
Al–Cl/C	204,11(17) 210,90(13)	194,8(4) 194,53(19)	211,1(1) 211,0(1)
N–Al–N	65,21(10)	64,26(4)	71,13(9)
N–Al–Cl/C	112,96(9) 121,35(8) 126,93(10) 105,50(8)	119,25(7) 114,17(9) 108,08(7) 117,34(7)	115,05(8) 117,84(8) 118,33(8) 116,56(8)
Cl/C–Al–Cl/C	116,09(7)	120,53(10)	112,29(5)

Tabelle II.2.6: Ausgewählte Strukturparameter [pm, °] des Triazenids **1e** sowie eines Amidinats und eines Guanidinats als Vergleichsverbindungen.

Verbindung	$\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{BCl}_2$ 1e	$[\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{BCl}_2$	$\text{Cy}_2\text{NC}(\text{NCy})_2\text{BCl}_2$
Quelle	diese Arbeit	[85]	[86]
B–N	160,0(4) 159,9(4)	156,1(4) 156,7(4)	155,4(3) 155,3(3)
B–Cl	179,7(3) 180,2(4)	183,5(3) 184,2(3)	185,44(19) 185,44(19)
N–B–N	77,68(18)	82,15(18)	84,44(18)
N–N/C–N	98,143(4)	129,55(19)	101,2(2)
N–B–Cl	111,9(2) 118,5(2) 118,4(2) 110,8(2)	115,25(19) 115,62(18) 115,36(18) 115,36(18)	114,43(6) 116,69(6) 116,69(6) 114,43(6)
Cl–B–Cl	114,69(18)	110,52(16)	108,75(16)

Tabelle II.2.7: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Triel^{III}-triazenide **1b** · 2 C₇H₈, **1d**, **1e** und **2a**.

	1e	1d	1b · 2 C₇H₈	2a
Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ BCl ₂ N ₃	C ₄₈ H ₅₀ AlCl ₂ N ₃	C ₆₂ H ₆₆ GaI ₂ N ₃	C ₄₄ H ₄₂ GaI ₂ N ₃
Molmasse [g/mol]	750,62	766,79	1176,70	936,33
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten	4	2	2	2
Daten / Parameter	9906 / 499	10848 / 499	10110 / 597	9695 / 459
GOF	0,937	0,828	0,993	0,978
R1	0,0620	0,0629	0,0368	0,0438
wR2	0,1732	0,1639	0,0986	0,1218
Metrik [pm, °]				
<i>a</i>	1570,11(12)	1075,85(6)	1148,73(4)	1152,01(5)
<i>b</i>	1625,74(13)	1177,64(8)	1597,83(6)	1304,63(5)
<i>c</i>	1655,57(11)	2006,60(14)	1613,80(6)	1448,63(6)
<i>α</i>	90,00	100,546(2)	82,2900(10)	98,8220(10)
<i>β</i>	97,682(2)	94,801(2)	82,0910(10)	105,8930(10)
<i>γ</i>	90,00	111,468(2)	71,9180(10)	98,6920(10)

II.2.8 Kristallstrukturdaten von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{GaI}_2$ (**1b**) und $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{GaI}_2$ (**2a**)

Die Gallium^{III}-Verbindungen **1b** und **2a** kristallisieren aus Toluol bei -30 °C in lumineszierenden gelben bis hellgrünen Blöcken bzw. bei 0 °C in hellgelben Platten im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\bar{P}1$. Abbildung II.2.9 zeigt die vereinfachten Darstellungen der im Festkörper molekular vorliegenden Verbindungen, weitere Parameter können den Tabellen II.2.4 und II.2.7 entnommen werden.

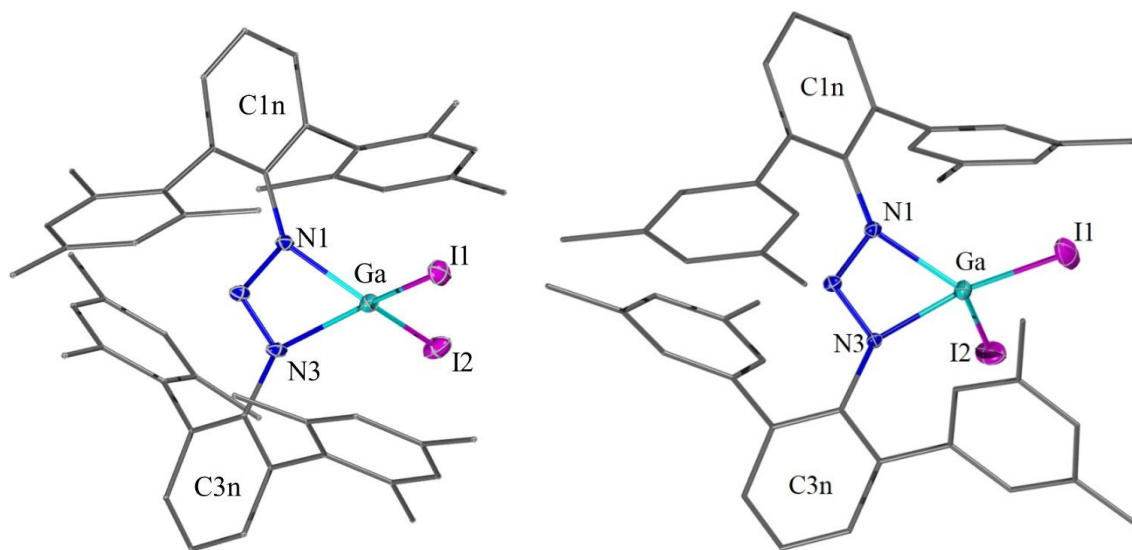


Abbildung II.2.9: Nummerierte Molekülstrukturen mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] von **1b** (links) und **2a** (rechts). Die Ellipsoide von N, Ga und I stellen jeweils eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die Kohlenstoffatome nur schematisch dargestellt.

Die beiden Verbindungen **1b** und **2a** unterscheiden sich in ihrem Aufbau lediglich in der Anzahl und Anordnung der Methylgruppen der jeweiligen peripheren Arylreste. Dementsprechend ist auch ihre räumliche Struktur sehr ähnlich. Die tendenziell längeren Bindungen des Triazenids und die des Galliums in der Verbindung **1b** spiegeln die höhere Elektronendichte innerhalb der *m*-Terphenylreste wider, welche durch den +I-Effekt der insgesamt vier Methylgruppen mehr entsteht.

Die zentralen Galliumatome liegen jeweils vierfach koordiniert vor, zum einen binden die Triazenidgruppen mit den Stickstoffatomen N1 und N3 an das Gallium und zum anderen die Iodatome I1 und I2. Die durch das große Gallium bedingten langen Ga–N-Bindungen bewirken einen spitzen Bisswinkel von $62,58(8)^\circ$, infolge dessen die tetraedrische Umgebung des Galliums stark verzerrt wird. Die gleichen Bindungslängen von N1–N2 und N2–N3 sowie den Bindungen des Triazenids zum Gallium weisen auch bei dieser

Verbindung auf ein vollständig delokalisiertes π -Elektronensystem der Triazenidgruppe hin. Die Bindungen des Galliums zum Iod sind mit Ga–I1 248,72(2) pm und Ga–I2 249,76(4) pm für **1b** bzw. Ga–I1 248,39(5) pm und Ga–I2 249,32(6) pm für **2a** erwartungsgemäß etwas kürzer als in dem Amidinat [^tBuC(CyN)₂]₂GaI₂ [71] und dem β -Diketiminat Dipp₂nacnacGaI₂ [87]. Wie auch in den Vergleichsverbindungen (vgl. Tab. II.2.8) weisen die beiden Bindungen leicht unterschiedliche Längen auf. Analog zu den Verbindungen **1d** und **1e** werden auch bei **1b** und **2a** die Halogenatome von den peripheren Mesityl- bzw. Xylylresten abgestoßen, wodurch sich eine Verzerrung des Tetraeders bildet. Erwartungsgemäß liegt die Abstoßung des sperrigeren Mesitylrests hierbei höher (Abb. II.2.10).

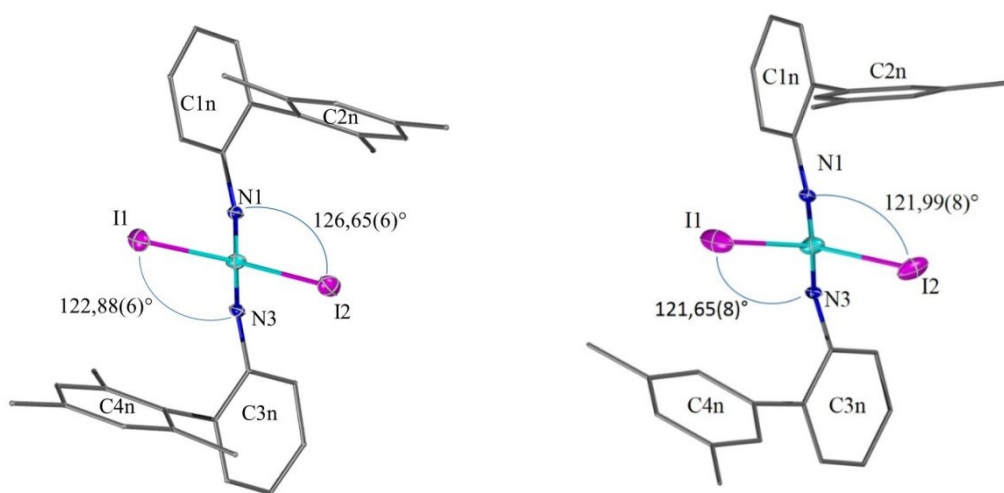


Abbildung II.2.10: Verbindung **1b** (links) und **2a** (rechts) mit Sicht auf das Galliumatom, zwei Arylreste sowie die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die Orientierung der zentralen C₆H₃-Ringe der *m*-Terphenylsubstituenten zur NNN-Ebene, ablesbar an den Torsionswinkeln N2–N1–C11–C16 (**1b**: 32,9(4)°, **2a**: 25,2(5)°) und N2–N3–C31–C36 (**1b**: 42,5(4)°, **2a**: 34,9(5)°), ist vergleichsweise konstant. Die vier Mesitylsubstituenten von **1b** weichen mit Torsionswinkeln bezüglich der zentralen C₆H₃-Ebene von 71,5(3)°, 83,6(4)°, 75,8(3)° und 88,8(4)° nur wenig von 90° ab. Durch die *meta*-ständigen Methylgruppen der Verbindung **2a** können die Xylylreste auch kleinere Winkel bilden (96,2(5)°, 62,5(6)°, 58,2(5)°, 63,5(5)°).

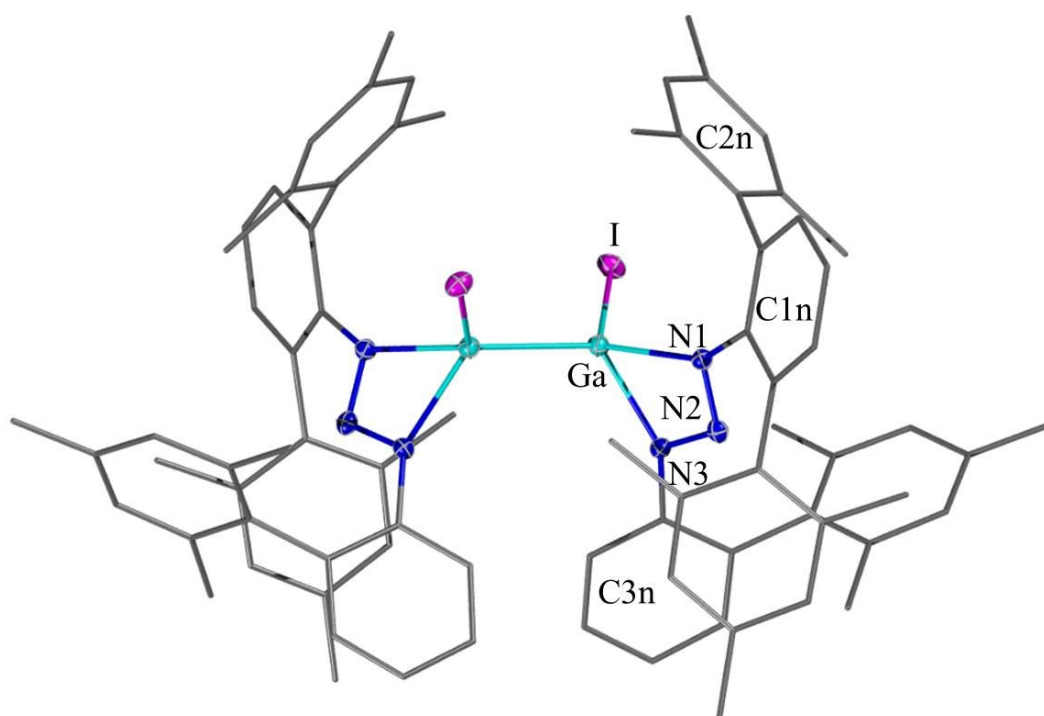
Tabelle II.2.8: Ausgewählte Strukturparameter [pm, °] der Triazenide **1b** und **2a** sowie eines sterisch anspruchsvollen Amidinats und β -Diketiminats als Vergleichsverbindungen.

Verbindung	Dmp ₂ N ₃ GaI ₂ 1b	(Me ₄ ter) ₂ N ₃ GaI ₂ 2a	[^t BuC(CyN) ₂] ₂ GaI ₂	Dipp ₂ nacnacGaI ₂
Quelle	diese Arbeit	diese Arbeit	[71]	[87]
Ga–N	201,5(2)	200,7(3)	193,9(4)	192,4(1)
	201,8(2)	201,9(3)	194,6(4)	194,8(1)
Ga–I	248,72(2)	248,39(5)	250,8(1)	255,28(2)
	249,76(4)	249,32(6)	249,1(1)	250,82(2)
N–Ga–N	62,58(8)	62,73(11)	68,1(2)	99,25(5)
N–Ga–I	109,74(6)	114,34(8)	115,7(2)	n. a.
	126,65(6)	121,99(8)	117,4(2)	n. a.
	122,88(6)	121,65(8)	119,3(2)	n. a.
	111,28(6)	106,17(8)	118,4(2)	n. a.
I–Ga–I	114,776(14)	117,96(2)	111,8(1)	109,413(7)

n. a.: in der Quelle nicht angegeben

II.2.9 Kristallstrukturdaten des Digallans ($\text{DmpMphN}_3\text{GaI}$)₂ (**3a**)

Die Verbindung **3a** kristallisiert bei 0 °C aus *n*-Heptan in gelben Nadeln im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$. Eine kristallografisch bedingte zweizählige Drehachse mit der Symmetrieoperation $-x, y, 0,5-z$ verläuft durch den Mittelpunkt der Ga–Ga-Bindung. Abbildung II.2.11 zeigt die vereinfachte Darstellung der im Festkörper molekular vorliegenden Verbindung, weitere Parameter können der Tabelle II.2.9 entnommen werden.



Ga–N1	204,7(3)	N1–Ga–I	114,83(9)
Ga–N3	203,3(3)	N3–Ga–I	107,20(9)
Ga–I	251,49(5)	N1–Ga–Ga	121,35(9)
Ga–Ga	245,88(8)	N3–Ga–Ga	120,26(9)
N1–N2	131,6(4)	I–Ga–Ga–I	–114,56(2)
N2–N3	131,1(4)	N2–N1–C11–C16	–34,3(5)
N1–Ga–N3	62,06(12)	N2–N3–C31–C36	143,3(4)

Abbildung II.2.11: Nummerierte Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] von **3a**. Die Ellipsoide von N, Ga und I stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die Kohlenstoffatome nur schematisch dargestellt.

Die zentralen Galliumatome liegen jeweils vierfach koordiniert in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung vor. Mit den gebundenen Stickstoffatomen N1 und N3 sowie dem Zentralatom N2 des Triazenids bilden sie ein annähernd planares Deltoid, ein Iodatome sowie das benachbarte Galliumatom vervollständigen die Koordinationssphäre. Die Ga–Ga-Bindung liegt mit 245,88(8) pm im Bereich der bekannten Amidinate des

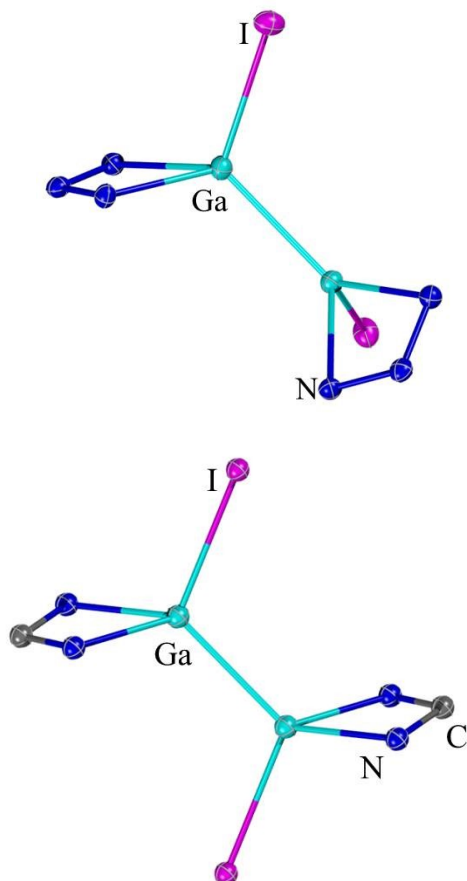


Abbildung II.2.12: Darstellung der Festkörperstrukturen der Verbindung **3a** (oben) und der Vergleichsverbindung $[\{\text{Ga}(\text{tBuC}(\text{Neipp})_2)_2\}]_2$ [73] (unten). Zur besseren Übersicht wurden die Kohlenwasserstoffreste der Liganden weggelassen.

Typs $[\{\text{LGaI}\}_2]$ [73]. Das Triazenid liegt auch hier als vollständig delokalisiertes π -Elektronensystem mit innerhalb der Fehlergrenzen gleichen N–N-Bindungslängen von 131,6(4) pm bzw. 131,1(4) pm vor. In den Vergleichsverbindungen, den fünf bekannten Amidinaten, liegen die beiden Ebenen N–C–N–Ga aus dem Amidinat und dem Gallium parallel oder annähernd parallel zueinander. Senkrecht dazu steht die Ebene I–Ga–Ga–I. Die Verbindung **3a** stellt diesbezüglich eine Besonderheit dar: Die beiden Ebenen der Deltoide N1–N2–N3–Ga sind entlang der Ga–Ga-Achse verdreht und stehen in einem Winkel von 44,72(14)° zueinander, der Diederwinkel I–Ga–Ga–I beträgt –114,56(2)°.

Die Iod- und Galliumatome liegen somit nicht mehr in einer Ebene. Bis auf den etwa 5° weiteren Bisswinkel stimmen die Bindungswinkel des Galliums in der Verbindung **3a** mit denen der

Amidinate weitestgehend überein. Die Ursache für die ungewöhnliche Verdrehung der Molekülhälften ist wahrscheinlich in Interligand-Wechselwirkungen zu finden. Durch die beobachtete gauche-artige Konformation werden abstoßende und anziehende Wechselwirkungen der Arylsubstituenten optimiert. Möglicherweise wirken sich auch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren der Iodatome und Orbitalen mit σ^* -Charakter bezüglich der Ga–N-Bindungen stabilisierend aus (vgl.

Bindungssituation in H₂O₂, N₂H₄). Der Biphenyl- sowie der *m*-Terphenylrest sind in ähnlichem Maße, wie dies für die Galliumtriazenide **1b** und **1c** beobachtet wird, gegenüber der Triazenid-NNN-Ebene verdreht (N2–N1–C11–C16 –34,3(5)° und N2–N3–C31–C36 143,3(4)°). Die Orientierung der sperrigen Mesitylreste bezüglich der jeweils verknüpften C₆H₃- bzw. C₆H₄-Ringe weicht mit 115,4(4)° und 120,5(4)° für den *m*-Terphenylrest und 102,8(5)° für den Biphenylrest verhältnismäßig stark von 90° ab.

Tabelle II.2.9: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3a** · C₇H₁₆

Summenformel	C ₈₅ H ₉₆ Ga ₂ I ₂ N ₆	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1594,92	Daten / Parameter	9586 / 447
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,049
Kristallsystem	Monoklin	R1	0,0472
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,1113
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	2467,18(9)	<i>α</i>	90,00
<i>b</i>	1753,50(5)	<i>β</i>	118,617(3)
<i>c</i>	2052,99(8)	<i>γ</i>	90,00

II.2.10 Spektroskopische Untersuchungen der Trieltriazenide **1a** - **1e**, **2a**, **3a**

Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen wurden neben der Röntgenstrukturanalyse zur Vervollständigung auch NMR-spektroskopische Methoden angewandt. Standardmäßig wurden die ¹H- und ¹³C-Kerne gemessen, bei den Verbindungen **1e** und **1d** auch die ¹¹B- und ²⁷Al-Kerne. Dabei standen die erhaltenen Spektren der Verbindungen **1a**, **1c**, **1d**, **1e** und **3a** im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse und sind in Tabelle II.2.10 aufgeführt. Bei den Verbindungen **1b** und **2a** wurden aus den Reaktionslösungen jeweils nur so wenige Kristalle erhalten, dass für die NMR-Spektroskopie nicht ausreichend Substanz zur Verfügung stand.

Die gelben Kristalle des dimeren Galliumtriazenids **3a** begannen sich in C₆D₆ bereits nach wenigen Minuten langsam zu zersetzen, wodurch insbesondere die zuletzt aufgenommenen 2D-Spektren nicht mehr auswertbar waren. Die Drehbarkeit der Biphenyl- und *m*-Terphenylsubstituenten ist hier stark eingeschränkt, was zur Aufspaltung der Resonanzen der Methylgruppen führt, da deren chemische Umgebung

nicht mehr identisch ist. Die Zuordnung dieser Resonanzen ist durch den unsymmetrischen Liganden ohnehin erschwert und aufgrund der fehlenden 2D-Spektren nicht mehr eindeutig möglich.

Bei den Verbindungen **1a** und **1d** konnte anhand der Röntgendiffraktometrie die Fehlordnung der Indiumlagen bzw. Chlorlagen zwar vermutet werden, die teilbesetzten Wasserstofflagen wurden aber erwartungsgemäß nicht gefunden. Im Falle der Verbindung **1a** sind ebenso die bekannten Resonanzen des Triazens **I** erkennbar, der Wert der Fehlbesetzung des Indiums liegt auch nach Auswertung der NMR-Spektren durch Integration im Bereich von 7 - 9%. Die Fehlbesetzung des Chlors in der Verbindung **1d** kann durch die ¹H-NMR-Spektroskopie ebenfalls nachgewiesen werden. Das Signal des Al-H findet sich bei einer chemischen Verschiebung von 4,88 ppm. Da das Singulett allerdings sehr breit ist, sind eine genauere Integration und damit eine Quantifizierung der Fehlbesetzung nicht möglich. In der Vergleichsverbindung Dmp₂N₃AlH₂ findet sich die Resonanz der Wasserstoffatome am Aluminium bei 2,99 ppm [28]. Das benachbarte, stark elektronenziehende Chlor ist bei Verbindung **1d** für die starke Verschiebung des Signals ins Tieffeld verantwortlich.

Tabelle II.2.10: ¹H-NMR-Resonanzen in ppm ausgewählter Triel- und Pnictogentriazenide.

Verbindung		<i>o</i> -CH ₃ s, 24H	<i>p</i> -CH ₃ s, 12H	4/6 C ₆ H ₃ d, 4H	4/6 C ₆ H ₃ t, 2H	<i>o</i> -Mes s, 8H	Lit.
Dmp ₂ N ₃ H	I	1,87	2,17	6,79	6,87	6,78	[59]
Dmp ₂ N ₃ BCl ₂	1e	1,95	2,21	6,73		6,86	d. A.
Dmp ₂ N ₃ AlCl ₂	1d	1,96	2,19	6,78	6,91	6,89	d. A.
Dmp ₂ N ₃ Gal ₂	1b	2,03	2,21	6,68	6,83	6,86	d. A.
Dmp ₂ N ₃ AsCl ₂		1,96	2,27	6,97	7,31	6,83	[20]
Dmp ₂ N ₃ SbCl ₂		1,96	2,17	6,76	6,92	6,83	[20]
Dmp ₂ N ₃ BiCl ₂		1,99	2,15	6,78	6,81	6,85	[20]
Dmp ₂ N ₃ In	1a	1,96	2,12		6,75-6,85		d. A.
Dmp ₂ N ₃ As		1,96	2,21	6,79	6,86	6,78	[20]
Dmp ₂ N ₃ Sb		2,05	2,16		6,75-6,81	6,73	[20]

Bei der Synthese der Verbindung **2a** sowie den Reduktionsansätzen von **1c** kam es anders als bei den Bor- und Aluminiumtriazeniden nicht zur Spaltung des Triazenids. Die ¹H-NMR-Daten sprechen eher für eine Zersetzung mit Protonierung des Triazenids,

jedoch weichen insbesondere die Resonanzen der Methylgruppen erheblich von denen der Triazene **I** und **II** ab. Nach Reduktion der Verbindung **1c** können als Hauptprodukt stets die drei gleichen markanten Signale im Bereich der Methylgruppen sowie die bekannte *N-H*-Resonanz detektiert werden (Tab. II.2.11). Durch Integration ergeben sich Werte von jeweils zwölf Protonen für die Signale im Methylbereich und ein Proton für das Triazen. Die Aufspaltung der eigentlich zu erwartenden zwei Singulets (*o*-CH₃ 24H und *p*-CH₃ 12H) in drei Singulets von jeweils 12H kann nur durch die eingeschränkte Drehbarkeit der Mesitylreste und damit einhergehend die Veränderung der chemischen Umgebung, wie dies analog bei Verbindung **3a** auftritt, erklärt werden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das Triazen als neutraler Ligand auftritt und an das durch Reduktion gebildete Lewis-saure Galliumtriiodid koordiniert und somit die Drehbarkeit der Mesitylringe einschränkt. Die restlichen Resonanzen im aromatischen Bereich können aufgrund der vorhandenen Nebenprodukte, Resten von Toluol und deuteriertem Benzol teilweise nur ungenau zugeordnet werden.

Tabelle II.2.11: ¹H-NMR-Resonanzen in ppm ausgewählter Verbindungen sowie des Addukts **I** · GaI₃.

Verbindung	<i>o</i> -CH ₃ s, 24H	<i>p</i> -CH ₃ s, 12H	4/6 C ₆ H ₃ d, 4H	4/6 C ₆ H ₃ t, 2H	<i>o</i> -Mes s, 8H	<i>N-H</i> S, 1H	Lit.
Dmp ₂ N ₃ H (I)	1,87	2,17	6,79	6,87	6,78	8,63	[59]
Dmp ₂ N ₃ GaI ₂ (1b)	2,03	2,21	6,68	6,83	6,86	–	diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ K	1,97	2,15		6,83-6,86	6,73	–	[28]
Addukt I · GaI ₃	1,82 12H 1,94 12H 2,17 12H			7,12-7,17	6,79	8,63	diese Arbeit

Bei der Synthese der Verbindung **2a** konnte neben den genannten sehr wenigen Kristallen nur ein öliges Gemisch isoliert werden, dass nach den Ergebnissen der NMR-Analysen aus zwei Hauptprodukten besteht, welche in etwa gleichen Teilen nebeneinander vorliegen. Durch ein zweidimensionales cosy-Spektrum konnten die Signale den beiden Verbindungen zugeordnet werden. Da die *N-H*-Resonanz mit einem Integral von etwa 1,4 detektiert werden kann, ist von zwei nebeneinander vorliegenden Triazenaddukten auszugehen, die allerdings nicht weiter charakterisiert werden konnten.

Tabelle II.2.12: $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen in ppm des Triazens **II** sowie der beiden Addukte.

Verbindung	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> - C ₆ H ₃ - (CH ₃) ₂	<i>p</i> - C ₆ H ₃ - (CH ₃) ₂	C ₆ H ₃ N t, 2H	4/6 C ₆ H ₃ N d, 4H	N-H s, 1H	Lit.
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ H	2,10	6,68	6,91	7,00	7,24	8,81	[28]
II							
Addukt 1	2,08 21H 2,17 3H	6,65	6,85	n.z.	7,21	8,81	d. A.
Addukt 2	2,11 21H 2,20 3H	6,69	6,96	n.z.	7,26	8,81	d. A.

n.z.: nicht zuzuordnen

II.2.11 DFT-Berechnungen zur Stabilität von Triel^I-triazeniden

Wie die einleitend bereits erwähnten Berechnungen von *Su* [51] gezeigt haben, können zur Abschätzung der Reaktivität von Triel^I-Verbindungen die Energiebarrieren zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen herangezogen werden. Um die Literaturwerte der β -Diketiminat mit den Triazeniden vergleichen zu können, wurden für alle Rechnungen mit dem Modellkomplex Ph₂N₃E für E = B, Al, Ga und In (Abb. II.2.13) die gleichen Methoden (B3LYP für Singulett, UB3LYP für Triplett) und der gleiche Basissatz (LANL2DZ) wie in der Literatur angewandt. Nach der Optimierung der Geometrie wurden alle Strukturen einer Frequenzanalyse unterzogen. Ausgehend davon, dass die Singulett-Zustände den Grundzuständen entsprechen, wurden anschließend die Energiedifferenzen der ermittelten *single-point*-Energien berechnet ($E_{\Delta\text{ST}} = E_{\Delta\text{Singulett}} - E_{\Delta\text{Triplett}}$), diese sind in Tabelle II.2.13 dargestellt. Die negative Energiedifferenz im Falle des Bors deutet auf einen Triplett-Grundzustand hin. Im Falle des Indiumtriazenids können die berechneten geometrischen Daten mit experimentellen Daten aus der Verbindung **1a** verglichen werden. Ein im berechneten Molekül um etwa 3° größerer Bisswinkel, eine um etwa 7 pm kürzere

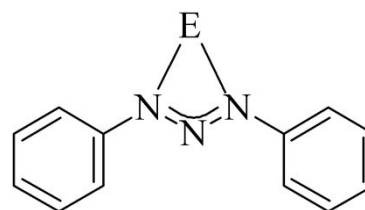


Abbildung II.2.13: Modellkomplex für die Berechnung der Energien für E = B, Al, Ga, In.

In–N-Bindung und eine um etwa 3 pm kürzere N–N-Bindung zeigen einen vertretbaren Fehler, auch unter Einbeziehung der unterschiedlichen Substituenten am Triazenid. Die Ergebnisse der berechneten Energien $E_{\Delta ST}$ bestätigen die Tendenz der Stabilität der schweren Homologen der Triele in der Oxidationsstufe +I. Der direkte Vergleich mit den Werten für die β -Diketimate zeigt, dass die Energiebarriere vom Singulett- zum Triplett-Zustand bei den Triazeniden insgesamt geringer ist, der Triplett-Zustand sogar dem Grundzustand für das Bortriazenid entspricht. Durch die sich daraus ergebenden sehr hohen Reaktivitäten der Modellverbindung könnten nicht nur intramolekulare C–C-Insertionen, wie sie von *Su* [51] berechnet wurden, sondern auch N–N-Insertionen erfolgen. Dies könnte ein Anhaltspunkt für die beobachtete Spaltung der Triazenide sein. Die relativen Energien der Aluminium-, Gallium- und Indiumtriazenide liegen vergleichbar mit den Werten der β -Diketimate dicht beieinander. Dies widerspricht allerdings den praktischen Erfahrungen, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit gemacht wurden.

Tabelle II.2.13: Vergleich der berechneten relativen Energien der Triel^I-triazenide mit denen der Triel^I- β -diketimate.

Element	$E_{\Delta ST}$ [kcal/mol]	$E_{\Delta ST}$ [kcal/mol] Lit [51]
B	–18,84	3,466
Al	22,91	45,73
Ga	29,40	54,46
In	31,65	55,07

II.3 Verbindungen mit bifunktionellen Triazenidoliganden

II.3.1 Überblick

In der Medizin kommen Triazene und neuerdings auch ihre Komplexverbindungen als Wirkstoffe für eine Vielzahl von Erkrankungen zur Anwendung. So wird beispielsweise die Verwendung von Goldtriazeniden zur Therapie gegen multiresistente Keime diskutiert. Bereits seit längerer Zeit werden Triazene auch in der Chemotherapie, insbesondere bei Leukämie eingesetzt [88]. Nach intravenöser Gabe findet eine proteolytische Spaltung statt, deren Metaboliten unter anderem Diazoniumsalze sind. Diese starken biologischen Alkylierungsmittel haben zum einen eine Anti-Tumor-Wirkung, können zum anderen aber auch selbst karzinogen und mutagen wirken [89]. In diesem Zusammenhang wurden auch Bistriazene untersucht. Diese sind durch die doppelte Triazenfunktion nicht nur in der Lage DNA zu alkylieren, sondern durch Verbrückung sogar die tertiäre Struktur zu verändern, was zur unmittelbaren Apoptose, dem programmierten Zelltod führt [90]. Diese verbrückenden Eigenschaften werden außerdem bei vielen weiteren chemischen Anwendungen wie beispielsweise der Synthese von Polymeren genutzt. Als Liganden sind die Bistriazeneide dagegen bisher nur selten zu finden. Einige Beispiele für mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit dem Liganden 1,2-Bis(phenyltriazenido)benzol wurden von *Beck* beschrieben [91]. In einer etwas neueren Arbeit derselben Arbeitsgruppe wurde die Synthese eines makrozyklischen Bistriazens mit einer entsprechenden Koordinationstasche, die insbesondere für Übergangsmetalle passen sollte, beschrieben. Alle Versuche, den sehr kleinen Makrozyklus Bis(biphenyltriazen) herzustellen, scheiterten wahrscheinlich aufgrund von Platzproblemen, was bereits in der grafischen Darstellung (Abb. II.3.1 a) ersichtlich wird. Erst nach Einfügen einer 1,2-Ethindiyldgruppe als Abstandhalter (Abb. II.3.1 b) gelang die Synthese des annähernd planaren Proliganden in geringer Ausbeute [92].

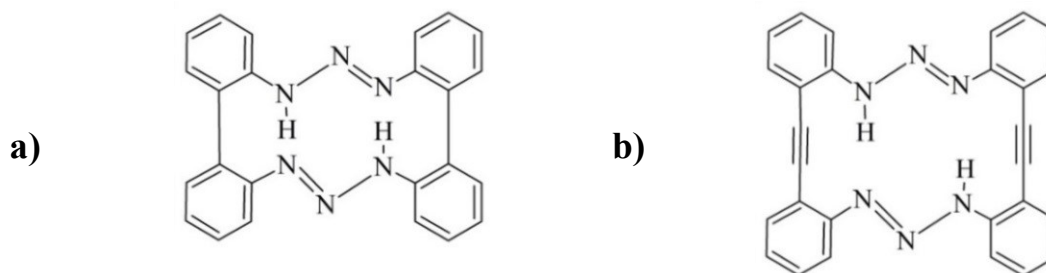


Abbildung II.3.1: Ziel der Synthese von *Beck* war das Bis(biphenyltriazen) (a), erst nach Einführung eines Abstandhalters konnte das Bis(tolantriazen) (b) synthetisiert werden [92].

Bistriazenidokomplexe mit großen, sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylresten wurden bisher nur von *Vinduš* [28] synthetisiert. Das Bistriazen *o,o*-(DmpN₃H)₂-biphenyl bildet mit Kalium^I, Thallium^I und Zink^{II}

zweikernige Komplexe, kann aber auch durch Drehung über die verbrückende Biphenylgruppe ein-kernige Produkte, wie beim Aluminium^{III}, bilden. Im Falle des Zink^{II} können auch gemischte Verbindungen auftreten. Mit dem Liganden *p,p*-(DmpN₃H)₂-biphenyl bildet sich bei der Umsetzung mit Dimethylzink das ungewöhnliche dreikernige Trimer A (Abb. II.3.2), mit einem dreieckigen Hohlraum mit

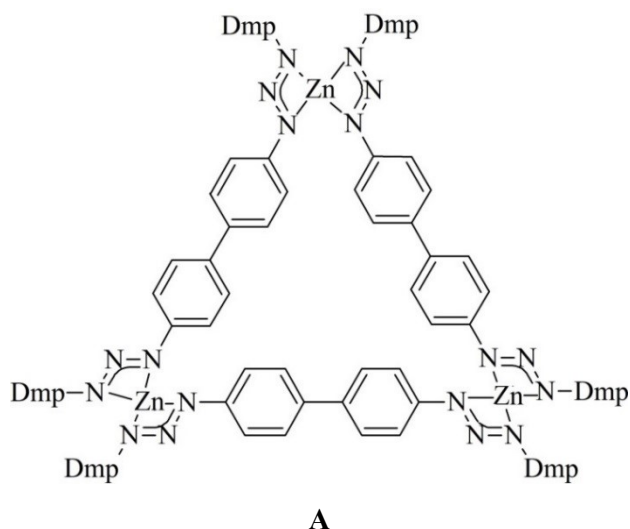
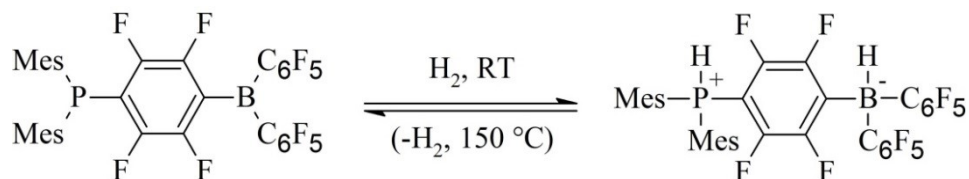


Abbildung II.3.2: Der dreikernige Komplex $[p,p\text{-}(\text{Dmp}_2\text{N}_6)\text{Zn-biphenyl}]_3$ A [28].

einem Durchmesser von etwa 55 pm. In seiner Arbeit diskutiert *Vinduš* daher auch die Verwendung derartiger Liganden für den Aufbau von *metal organic frameworks*. Solche MOFs sind poröse Feststoffe mit gigantischen Oberflächen und treten daher in direkte Konkurrenz mit Zeolithen oder Aktivkohlen. Anwendungen erhofft man sich insbesondere bei der Speicherung, Trennung und Reinigung von Gasen, als chemische Detektoren, als lumineszierende Materialien, bei der heterogenen Katalyse sowie der Photokatalyse [93, 99, 100, 151].

Bei gleichzeitiger Fixierung von Lewis-Säuren und Lewis-Basen in der sterisch abgeschirmten Koordinationssphäre des Bistriazenids würde man sogenannte frustrierte Lewis-Paare (FLP) erhalten. Dieser Begriff bezeichnet eine Kombination von Lewis-Säuren und Lewis-Basen innerhalb einer Lösung, die aufgrund elektronischer oder wie hier sterischer Faktoren an der Bildung eines stabilen Addukts gehindert werden. Die dadurch verbleibende Lewis-Azidität und -Basizität ermöglichen den Zugang zu neuen kooperativen Reaktionen mit zugesetzten Substraten. Die Fixierung und Aktivierung von kleinen Molekülen führte schließlich zur Entdeckung einer Vielzahl von neuen Reaktionen und ungewöhnlichen Reaktionswegen. Die Aktivierung von Diwasserstoff und die anschließende Umsetzung in metallfreien katalytischen Hydrierungsreaktionen ist ein häufig beobachtetes Merkmal von FLPs. [94] Die erste heterolytische Spaltung von

Wasserstoff (Schema II.3.1) geht auf *Stephan* zurück und wurde 2006 in *Science* publiziert. [95] Dies war der Startschuss für weitere umfangreiche Forschungen in diesem Gebiet.



Schema II.3.1: Erstes Beispiel einer Aktivierung von Diwasserstoff durch ein FLP [94].

II.3.2 Synthese der bifunktionellen Triazenidokomplexe 4a, 5a - 5c, 6a

Grundsätzlich decken sich die Methoden zur Synthese der bifunktionellen Triazenidokomplexe mit denen der monofunktionellen (siehe Kapitel II.1). Auffälligerweise konnten aber über die Route der Salzmetathese, welche bei den monofunktionellen Triazenen in der Regel mit guten Ausbeuten einhergeht, bei den Bistriazenen keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden. In allen Ansätzen trat im Laufe der Reaktion eine Zersetzung ein, welche sich in der Dunkelfärbung der Lösungen zeigte. Grund hierfür könnten die veränderten elektronischen Verhältnisse sein, die sich im Gegensatz zu den bisher bekannten Bistriazenen dadurch ergeben, dass beide Triazensubstituenten an ein gemeinsames aromatisches System binden.

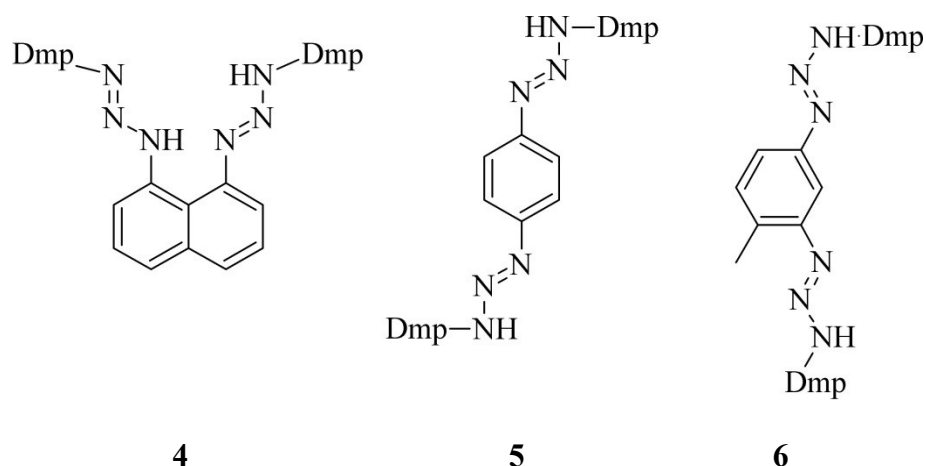


Abbildung II.3.3: Neu synthetisierte bifunktionelle Triazenide 4 - 6.

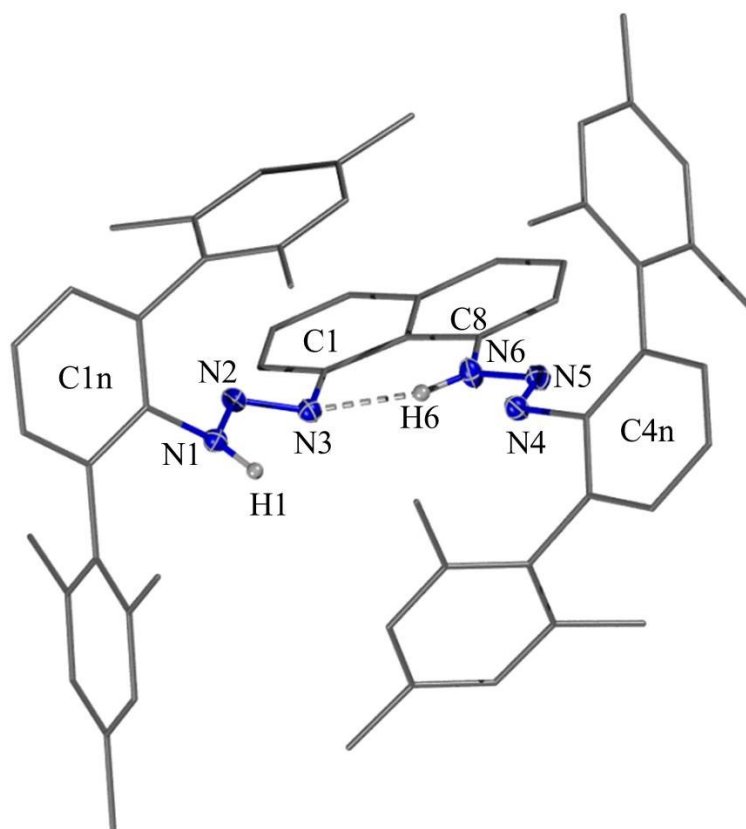
Die beiden Proliganden 4 und 6 neigen bereits in Lösung nach einiger Zeit zur Zersetzung, was mit einer Verdunklung der Lösung von hellgelb über rot nach schwarz

einhergeht. Dies erschwert bereits die Isolierung der reinen Substanzen erheblich. Lediglich in der Reaktion mit elementarem Natrium konnten die entsprechenden Komplexe **4a** und **6a** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Die monomere Verbindung **4a** kristallisiert aus einem Gemisch aus *n*-Heptan und Toluol beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus der gesättigten Lösung in orangenen Blöcken aus. Die dimere Verbindung **6a** ist in aromatischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich und fällt hauptsächlich als beiger amorpher Feststoff aus. Nur einige wenige messbare Kristalle konnten zur Strukturaufklärung erhalten werden. In der Reaktion der Bistriazene **4** und **6** mit Natrium wird allerdings, auch bei längerer Reaktionszeit, immer nur einer der beiden Triazensubstituenten metalliert. Bei Verbindung **4a** ist das verbleibende Proton nicht nur über eine Wasserstoffbrückenbindung gut stabilisiert, sondern auch nach außen hin sehr gut abgeschirmt. Während der Synthese des Proliganden **4**, muss eine Zwischenverbindung existieren, bevor die Lösung mit Wasser gequenchet wird, bei der sich innerhalb der beiden verhältnismäßig starren Triazenide zwei Lithiumkationen auf engem Raum befinden. Es scheint, als könne der doppelt metallierte Komplex nur über die Addition der Azide mit dem zweifach lithiierten Naphthalin hergestellt werden und nicht mehr über eine nachträgliche Deprotonierung. Im Fall der Verbindung **6a** ist das verbleibende Proton gut zugänglich, die unvollständige Metallierung ist auf den ersten Blick nicht zu begründen. Wahrscheinlich durch die schnelle Bildung des Dimers entsteht ein sehr schlecht löslicher Komplex, der nun mit dem festen Natrium keine Reaktion mehr eingehen kann. Mit löslichen Metallierungsmitteln wird das verbleibende Triazen sicher auch metalliert werden können. Diese durch die Dimerisierung bedingte Reaktivität könnte der Schlüssel sein, in Zukunft auf einem effizienten und intelligenten Weg unterschiedlich substituierte Bistriazene zu synthetisieren, die als Ausgangspunkt für triazenbasierte frustrierte Lewis-Paare dienen.

Mit dem Proliganden **5** haben sich Säure-Base-Reaktionen mit den Metallalkylen $i\text{Bu}_3\text{Al}$, Me_2Zn , und Bu_2Mg bewährt. Die präparativ einfachen Reaktionen verlaufen mit nur geringen Nebenreaktionen und die Produkte können in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Bistriazens **5** in Alkanen wurden alle Reaktionen in Toluol durchgeführt. Mit $i\text{Bu}_3\text{Al}$ bildet sich der monomere zweikernige Aluminiumkomplex **5a**. Vermutlich aufgrund der vier Isobutylgruppen ist die Verbindung im Gegensatz zum Proliganden selbst wie auch zu seinen anderen Verbindungen in aromatischen Lösungsmitteln und auch Alkanen besonders gut löslich. In

der Reaktion mit Me_2Zn bildet der Proligand **5** die dreikernige zyklische Verbindung **5b**. Theoretisch sind neben dem gebildeten Trimer auch Monomere oder verschiedene zyklische oder kettenförmige Oligomere denkbar, die trimere Form scheint aber besonders bevorzugt in ihrer Bildung zu sein. Auch der oben dargestellte analoge Zinkkomplex **A** (siehe Abb. II.3.2) von *Vinduš* [28], dessen Liganden anstatt des Phenyl- einen Biphenyllinker besitzen, zeigt dieses Strukturmotiv. Das Magnesiumtriazenid **5c** wurde trotz wiederholter Versuche nur als amorpher Niederschlag erhalten, der sich nach seiner Bildung nicht mehr in Lösung bringen ließ. Eine Strukturbestimmung der Verbindung mithilfe der Röntgendiffraktometrie blieb daher aus. Die extrem schlechte Löslichkeit kann ein Hinweis auf eine polymere Struktur sein, die Ergebnisse aus der Feststoff-NMR-Spektroskopie deuten allerdings eher auf das Vorliegen einer molekularen Verbindung hin. Die genaue Struktur konnte nicht aufgeklärt werden.

II.3.3 Kristallstrukturdaten von 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (4) und 1-(DmpN₃Na)-8-(DmpN₃H)-naphthalin (4a)



N1–N2	134,26(15)	C41–C46–C61–C66	84,21(17)
N2–N3	126,79(15)	C41–C42–C51–C52	92,73(15)
N4–N5	126,19(15)	C11–C16–C31–C32	103,76(15)
N5–N6	133,84(15)	C11–C12–C21–C26	95,60(16)
N1–C11	142,94(17)	N2–N1–C11–C16	137,98(12)
N3–C1	143,22(16)	N2–N3–C1–C2	–33,66(16)
N4–C41	143,10(15)	N5–N4–C41–C46	50,86(17)
N6–C8	139,67(17)	N5–N6–C8–C7	–4,8(2)

Abbildung II.3.4: Nummerierte Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] des Proliganden **4**. Die Ellipsoide von N stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome, mit Ausnahme der N–H, verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt.

Das bifunktionelle Triazen **4** kristallisiert in gelben Kristallen aus Aceton in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung II.3.4 ist die vereinfachte Molekülstruktur der im Festkörper monomer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können der Tabelle II.3.1 entnommen werden.

Die Verbindung **4** ist aus einem Naphthalin-Grundgerüst aufgebaut, an dessen C1- und C8-Positionen jeweils eine Triazengruppe mit einem *m*-Terphenylsubstituenten geknüpft ist. Die Bindungslängen N1–N2 und N5–N6 sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch und liegen erwartungsgemäß im Bereich einer Stickstoff-Einzelbindung (134,26(15) pm bzw. 133,84(15) pm), die Bindungslängen N2–N3 und N4–N5 im Bereich einer Stickstoff-Doppelbindung (126,79(15) pm bzw. 126,19(15) pm). Der etwas größere Bindungsabstand der Doppelbindung N4–N5 ist vermutlich eine Auswirkung der Wasserstoffbrückenbindung N3···H6–N6, durch die Elektronendichte vom Stickstoffatom N3 abgezogen wird und die Doppelbindung sich leicht aufweitet. Wahrscheinlich aufgrund von Platzproblemen, welche durch die sterisch anspruchsvollen *m*-Terphenylreste entstehen, ist die Triazengruppe N1→N3 um 34,84(8)° zur Ebene des Naphthalins verdreht (siehe auch Abb. II.3.5).

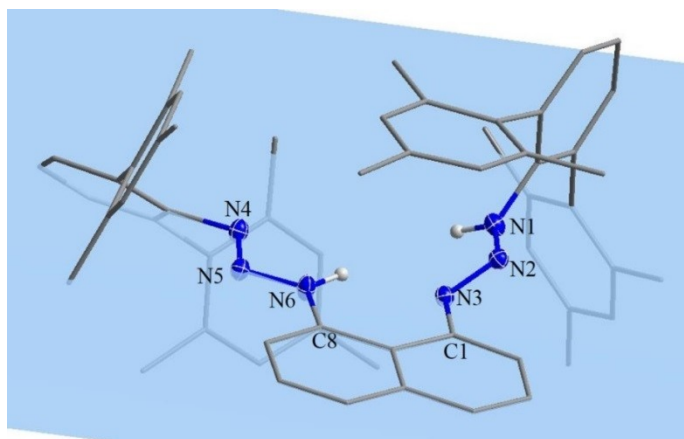
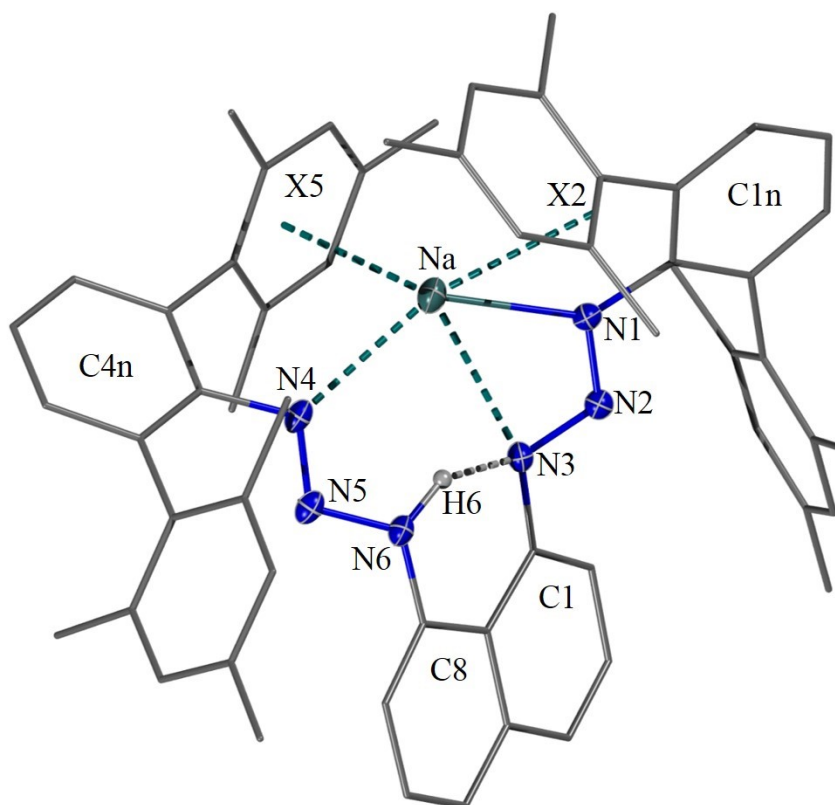


Abbildung II.3.5: Darstellung des Proliganden **4**. Durch die blaue Ebene, welche durch den Naphthylsubstituenten gelegt wurde, verdeutlicht sich die Drehung der Triazengruppe N1→N3 aus der Ebene heraus.

In Verbindungen der monofunktionellen Liganden **I**, **II** und **III** sind solche Verdrillungen

üblich und liegen in der Regel zwischen 25° und 70°. Dem entgegengesetzt liegt die zweite Triazengruppe N4→N6 mit –4,81(19)° nahezu koplanar zur Ebene des Naphthalins. Dies erhöht die elektronischen Wechselwirkungen der beiden benachbarten aromatischen π -Systeme. Das Kohlenstoffatom C8 erhält dadurch eine erhöhte Elektronendichte, was in der – verglichen mit N3–C1 (143,22(16) pm) – deutlich verringerten Bindungslänge N6–C8 von nur 139,67(17) pm ersichtlich wird. Die zentralen Ringe der beiden *m*-Terphenylsubstituenten liegen mit 137,98(12)° und 50,86(17)° deutlich außerhalb der Ebene der Triazene und weisen dementsprechend unauffällige C–N-Bindungslängen auf. Die beschriebenen Platzprobleme üben auf die Stellung der flankierenden Mesitylreste lediglich einen sehr geringen Einfluss aus, diese stehen mit einem Winkel von 84,22(17)°, 92,73(15)°, 103,76(15)° und 95,60(16)° nahe an dem idealen 90°-Winkel mit geringster Abstoßung.



Na–N1	236,7(2)	N5–N6	133,0(2)
Na–N3	281,6(2)	Na···X5(C51→53,55,56)	266,3(1)
Na–N4	264,1(2)	Na···X2(C21,22)	299,5(1)
N1–N2	130,4(2)	N1–Na–N3	48,79(6)
N2–N3	133,0(2)	N1–Na–N4	133,30(7)
N4–N5	128,3(2)	N3–Na–N4	85,97(6)

Abbildung II.3.6: Nummerierte Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] von **4a**. Die Ellipsoide von N und Na stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome, mit Ausnahme des N–H, verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt.

Durch die Reaktion des Proliganden **4** mit elementarem Natrium wird das Natriumtriazenid **4a** erhalten. Die Verbindung kristallisiert aus einer Mischung von *n*-Heptan und Toluol in orangenen Blöcken in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In Abbildung II.3.6 ist die vereinfachte Molekülstruktur der im Festkörper monomer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können der Tabelle II.3.2 entnommen werden.

Das Natrium als Zentralatom ist mit einer Bindungslänge von 236,7(2) pm an das Stickstoffatom N1 des Triazenids N1→N3 gebunden. Die Koordinationssphäre wird

zusätzlich durch das N3 des Triazenids N1→N3 (281,6(2) pm), das N4 des Triazens N4→N6 (264,182) pm) sowie π -Aren-Wechselwirkungen zu den beiden Mesitylsubstituenten X5(C51→53,55,56) und X2(C21,22) abgesättigt. Unter Einbezug aller dieser genannten Wechselwirkungen kann die Koordinationssphäre des Natriums als verzerrt pyramidal bezeichnet werden. Die Bindungslängen des Triazenids lassen, im Vergleich mit dem Proliganden **4**, auf eine mit N2–N3 133,0(2) pm leicht verkürzte Einfachbindung und eine Bindung der Bindungsordnung 1,5, die mit N1–N2 130,4(2) pm zwischen einer Einfach- und

einer Doppelbindung liegt, schließen. Die Ladungen des Triazenids liegen in diesem Fall daher nicht vollständig delokalisiert vor, die Bindungen zum Natrium sind folglich asymmetrisch. Auch die Bindungsverhältnisse des benachbarten Triazens ändern sich durch die Koordination des N4 an das Natrium. Die Doppelbindung N4–N5 wird um etwa 2 pm aufgeweitet, wohingegen

die Bindungslänge der Einfachbindung N5–N6 minimal abnimmt. Im Gegensatz zum Proliganden **4**, bei dem die Stickstoffatome N3 und N6 der beiden Triazene nahezu in der Naphthylebene liegen, ragt beim Natriumtriazenid **4a** das Stickstoffatom N3 um 12 pm aus der Naphthylebene heraus (Abb. II.3.7), der Torsionswinkel N3–C1–C2–C3 beträgt 176,20(1)°.

Um die koordinative Absättigung des Natriums durch das Stickstoffatom N4 der Triazengruppe und den beiden π -Aren-Wechselwirkungen zu den Mesitylresten realisieren zu können, müssen sich die sterisch anspruchsvollen Dmp-Substituenten einander annähern. Ausdruck dessen sind die von 90° stärker als beim Triazen **4** abweichenden Torsionswinkel der peripheren Mesitylreste von 94,5(3)°, 67,8(3)°, 66,4(3)° und 62,4(3)°.

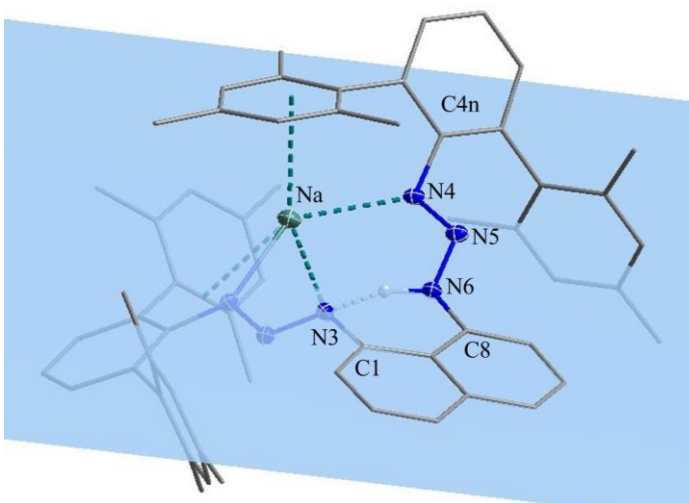


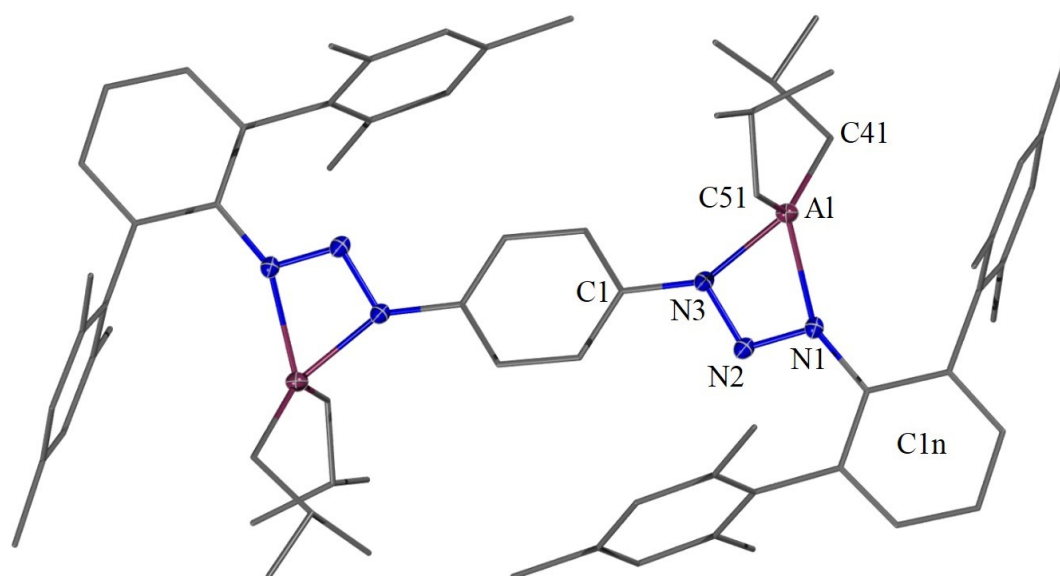
Abbildung II.3.7: Darstellung der Verbindung **4a**. Durch die blaue Ebene, welche durch den Naphthylsubstituenten gelegt wurde, verdeutlicht sich die Drehung der Triazenidgruppe aus dieser Ebene heraus.

Tabelle II.3.1: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (**4**).

Summenformel	C ₅₈ H ₅₈ N ₆	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	839,10	Daten / Parameter	11361 / 597
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,020
Kristallsystem	Triklin	R1	0,0460
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,1286
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	805,83(5)	<i>α</i>	92,441(2)
<i>b</i>	1525,32(10)	<i>β</i>	91,904(2)
<i>c</i>	1989,84(12)	<i>γ</i>	101,406(2)

Tabelle II.3.2: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 1-(DmpN₃Na)-8-(DmpN₃H)-naphthalin (**4a**).

Summenformel	C ₅₈ H ₅₇ N ₆ Na	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	861,09	Daten / Parameter	11433 / 603
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,815
Kristallsystem	Monoklin	R1	0,0495
Raumgruppe	P2 ₁ /n	wR2	0,1253
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	1543,51(19)	<i>α</i>	90,00
<i>b</i>	1999,0(2)	<i>β</i>	104,555(3)
<i>c</i>	1617,8(2)	<i>γ</i>	90,00

II.3.4 Kristallstrukturdaten von 1,4-(DmpN₃Al(ⁱBu)₂)₂-benzol (**5a**)

Al–C51	196,2(4)	N3–Al–N1	64,61(12)
Al–C41	169,5(4)	C51–Al–C41	129,3(2)
Al–N3	197,1(3)	C51–Al–N3	106,95(17)
Al–N1	197,9(3)	C41–Al–N3	111,49(17)
N1–N2	131,8(4)	C51–Al–N1	106,28(16)
N2–N3	132,0(4)	C41–Al–N1	119,42(17)
N1–C11	141,9(4)	N2–N3–C1–C6	–152,5(3)
N3–C1	142,7(4)	N2–N1–C11–C12	157,4(3)

Abbildung II.3.8: Nummerierte Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] von **5a**. Die Ellipsoide von N und Al stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt.

Das bifunktionelle Aluminiumtriazenid **5a** kristallisiert aus Toluol in roten Kristallen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verbindung weist eine C_2 -Symmetrie mit der Symmetrieeoperation $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ auf. In Abbildung II.3.8 ist die vereinfachte Molekülstruktur der im Festkörper monomer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können der Tabelle II.3.3 entnommen werden.

Im Zentrum des Bistriazenids **5a** befindet sich ein Benzolring, an den in *para*-Position zwei Triazenidfragmente mit jeweils einem *m*-Terphenylsubstituenten gebunden sind. An die äußeren Stickstoffatome der Triazenide bindet jeweils ein Aluminiumatom mit zwei Isobutylresten. Das Aluminium ist verzerrt tetraedrisch umgeben, die Verzerrung ergibt

sich aus dem geringen Bisswinkel des Triazenids von $64,6(1)^\circ$. Die restlichen Winkel liegen mit $129,3(2)^\circ$, $106,9(2)^\circ$, $111,5(2)^\circ$, $106,3(2)^\circ$ und $119,4(2)^\circ$ näher am idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$. Die Bindungen des Triazenids wie auch die Bindungen der Stickstoffatome zum Aluminium sind mit N1–N2 $131,8(4)$ pm und N2–N3 $132,0(4)$ pm bzw. N1–Al $197,9(3)$ pm und N3–Al $197,1(1)$ pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Dies spricht für eine vollständige Delokalisierung der negativen Ladung am Triazenid.

Durch den 1,4-Phenyldiyllinker und die beiden Triazenidgruppen befinden sich die beiden sperrigen Dmp-Substituenten in einem großen Abstand zueinander, wodurch es nur zu geringen Abstoßungseffekten der Mesitylgruppen kommt. Dies zeigt sich insbesondere an den Torsionswinkeln der Mesitylreste zu den mittleren Arenringen, die mit $103,1(4)^\circ$ und $93,0(4)^\circ$ relativ nahe an 90° liegen. Die beiden aromatischen Ringe C1n und C1→3 liegen mit $16,9(1)^\circ$ fast koplanar zueinander, jedoch dreht sich die dazwischenliegende Triazenidgruppe aus dieser Ebene heraus (Abb. II.3.9). Die Winkel zwischen der NNN-Ebene des Triazenids und den beiden Ringen betragen

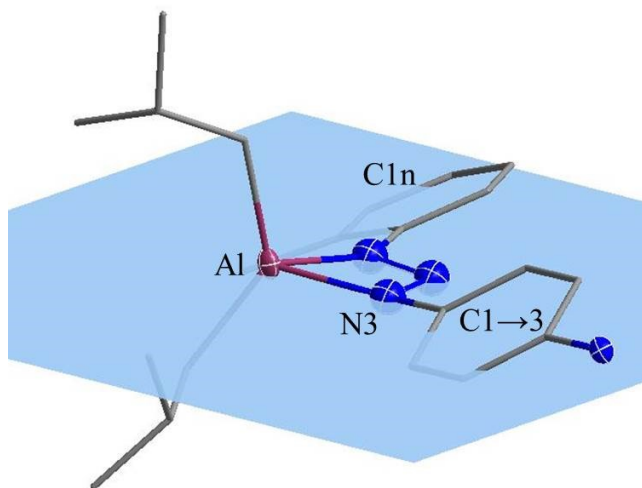


Abbildung II.3.9: Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung **5a**. Die blau eingezeichnete Ebene durch das Triazenid verdeutlicht die Drehung der angrenzenden Aromaten aus der Ebene heraus.

N1→N3 zu C1n $25,5(2)^\circ$ und N1→N3 zu C1→3 $32,5(2)^\circ$. Durch diese Unterbrechung der koplanaren Anordnung ist die elektronische Wechselwirkung der beiden aromatischen Systeme über die Triazenidgruppe deutlich vermindert. Die Bindungen N1–C11 mit $141,9(4)$ pm und N3–C1 mit $142,7(4)$ pm bestätigen dies. Die Abweichung von der normalerweise energetisch günstigeren koplanaren Anordnung ist vermutlich auf repulsive und attraktive Interligand-Wechselwirkungen zurückzuführen.

Tabelle II.3.3:		Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse von	
1,4-(DmpN ₃ Al(^t Bu) ₂) ₂ -benzol (9).			
Summenformel	C ₃₅ H ₄₅ AlN ₃	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	534,72	Daten / Parameter	7844 / 362
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,548
Kristallsystem	Monoklin	R1	0,1106
Raumgruppe	P2 ₁ /n	wR2	0,3577
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	1388,03(17)	<i>α</i>	90
<i>b</i>	1807,9(2)	<i>β</i>	114,377(4)
<i>c</i>	1411,46(19)	<i>γ</i>	90

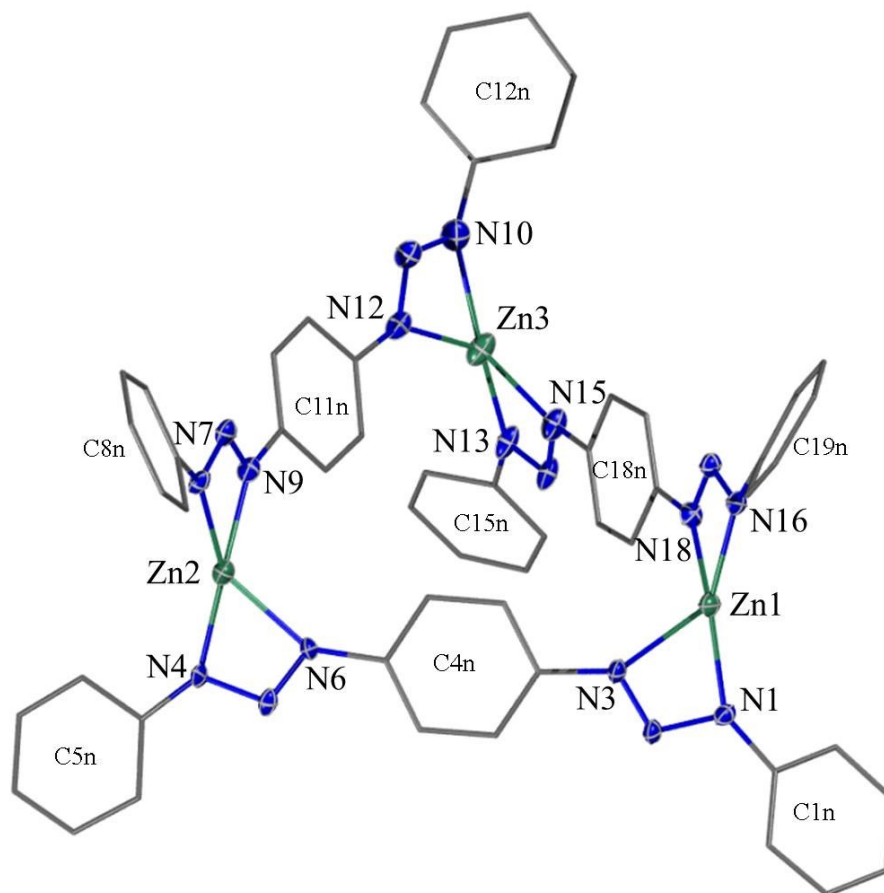
II.3.5 Kristallstrukturdaten von $[1,4-(\text{DmpN}_3)_2\text{-Zn-benzol}]_3 \cdot 6 \text{C}_7\text{H}_8$ (**5b** · 6 C_7H_8)

Abbildung II.3.10: Nummerierte Molekülstruktur von **5b**. Die Ellipsoide von N und Zn stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Mesitylgruppen sowie der Wasserstoffatome verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt.

Durch die Reaktion des bifunktionellen Triazens **5** mit Dimethylzink wird, auch bei im Überschuss eingesetztem Dimethylzink, das trimere Zinktriazenid **5b** erhalten. Die Verbindung kristallisiert aus Toluol in roten Quadrern in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung II.3.10 ist die vereinfachte Molekülstruktur der Verbindung dargestellt, weitere Parameter können den Tabellen II.3.4 und II.3.5 entnommen werden.

Analog zur Vergleichsverbindung **A** [p,p -(Dmp_2N_6)Zn-biphenyl] $_3$ (Abb. II.3.2) [28] ist die Verbindung **5b** aus drei bifunktionellen Triazenidoliganden und drei Zinkatomen aufgebaut. Im Unterschied zum Trimer **A**, welches eine kristallografisch bedingte zweizählige Drehachse besitzt, weist der Zinkkomplex **5b** kein zusätzliches Symmetrieelement auf. Jedes Zinkatom ist über zwei η^2 -Bindungen an Stickstoffatome zweier Bistriazenide gebunden, wodurch sich für jedes Zink eine verzerrt tetraedrische

Koordinationssphäre ergibt. Der Ligand N1→N6 bindet von unten an die von Zn1→Zn3 aufgespannte Ebene, der Ligand N7→N12 von oben und der dritte Ligand N13→N18 am Zn3 von unten und am Zn1 von oben. Durch diese Anordnung wird eine chirale Struktur in Form einer Helix definiert. Eine identische helikale Anordnung ist auch bei der Vergleichsverbindung **A** zu finden (vgl. Abb. II.3.11). Beide Verbindungen liegen allerdings aufgrund ihrer zentrosymmetrischen Raumgruppen als Racemate vor. Von den sechs kokristallisierten Toluolmolekülen befinden sich zwei innerhalb der dreieckigen Tasche des Komplexes. Die an die Zinkatome Zn1 und Zn2 koordinierten Triazenidgruppen besitzen unterschiedliche Bindungsabstände zwischen den Stickstoffatomen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Elektronendichte hier nur zum Teil delokalisiert vorliegt. Die jeweils längeren N–N-Bindungen befinden sich in allen vier Fällen an den terphenylsubstituierten Stickstoffatomen. An diesen Atomen (N1, N4, N7, N16) sitzt die höchste Elektronendichte, was sich auch an den kürzeren Bindungsabständen zum Zink hin zeigt. Übereinstimmende Strukturen, Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich auch in der Vergleichsverbindung **A**.

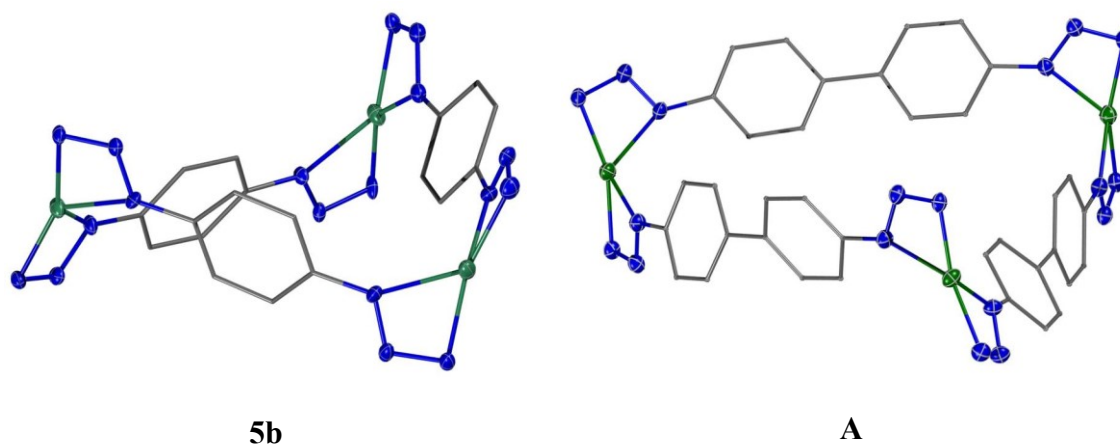


Abbildung II.3.11: Ausschnitte der Verbindungen **5b** (linksgängige Form) und **A** (rechtsgängige Form) zur Veranschaulichung der helikalen Anordnung. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Dmp-Reste sowie der Wasserstoffatome verzichtet.

Die Umgebung des dritten Zinkatoms Zn3 weist einige Besonderheiten auf und unterscheidet sich dadurch von der Umgebung der oben beschriebenen Zinkatome Zn1 und Zn2 bzw. der Umgebung der drei Zinkatome in der Vergleichsverbindung **A**. Neben der im Vergleich zu den anderen Zn–N-Bindungen um etwa 10 bis 12 pm auffällig längeren Zn3–N10-Bindung (216,4(5) pm) fällt vor allem die stark verkürzte Bindung des Triazenids N10→N12 zum Terphenylsubstituenten N10–C121 mit 137,1(7) pm auf. In

der Regel deuten solche kurzen Bindungsabstände von Bindungen an dieser Stelle auf elektronische Gründe hin, die durch die koplanare Anordnung des Triazenids mit dem zentralen Ring des *m*-Terphenyls hervorgerufen werden. Dies trifft hier allerdings mit einem Torsionswinkel von N11–N10–C121–C126 mit $-43,9(8)^\circ$ nicht zu. Auch der an das N12 gebundene Phenyldiylsubstituent liegt mit einem Diederwinkel N11–N12–C114–C115 von $15,7(6)^\circ$ nicht koplanar zum Triazenid, weshalb nur sterische Gründe infrage kommen, die sich durch die im Vergleich zum Komplex **A** kürzeren Liganden ergeben. In der Verbindung **5b** resultiert daraus ein kleinerer Ring, und beim Ringschluss kommt es offenbar zu einem *misfit*, was zusammen mit den verglichen mit **A** größeren Interligand-Wechselwirkungen der *m*-Terphenylreste zu einer Aufweitung der Zn3–N10-Bindung um etwa 12 pm führt. Dadurch verschieben sich auch die elektronischen Verhältnisse, was sich zum einen in der als Kompensation verkürzten N10–C121-Bindung zeigt und zum anderen in den symmetrischen Bindungslängen der Stickstoffatome der das Zn3 umgebenden Triazenidgruppen N10→12 und N13→15 (N10–N11 129,4(5) pm; N11–N12 129,4(5) pm bzw. N13–N14 131,9(5) pm; N14–N15 131,4(5) pm). Wie in der raumerfüllenden Darstellung der Verbindung **5b** zu sehen ist (Abb. II.3.12), bildet der Komplex einen dreieckigen Zylinder mit einer Tasche in der Mitte, in der zwei der sechs kokristallisierten Moleküle Toluol lokalisiert sind.

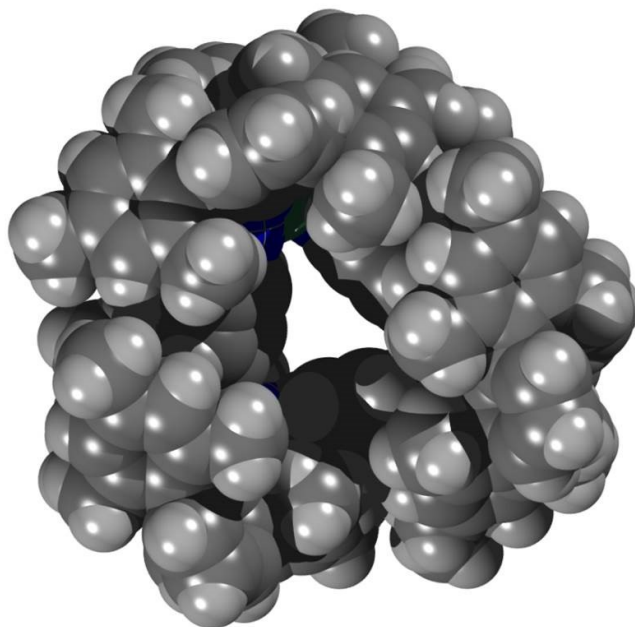
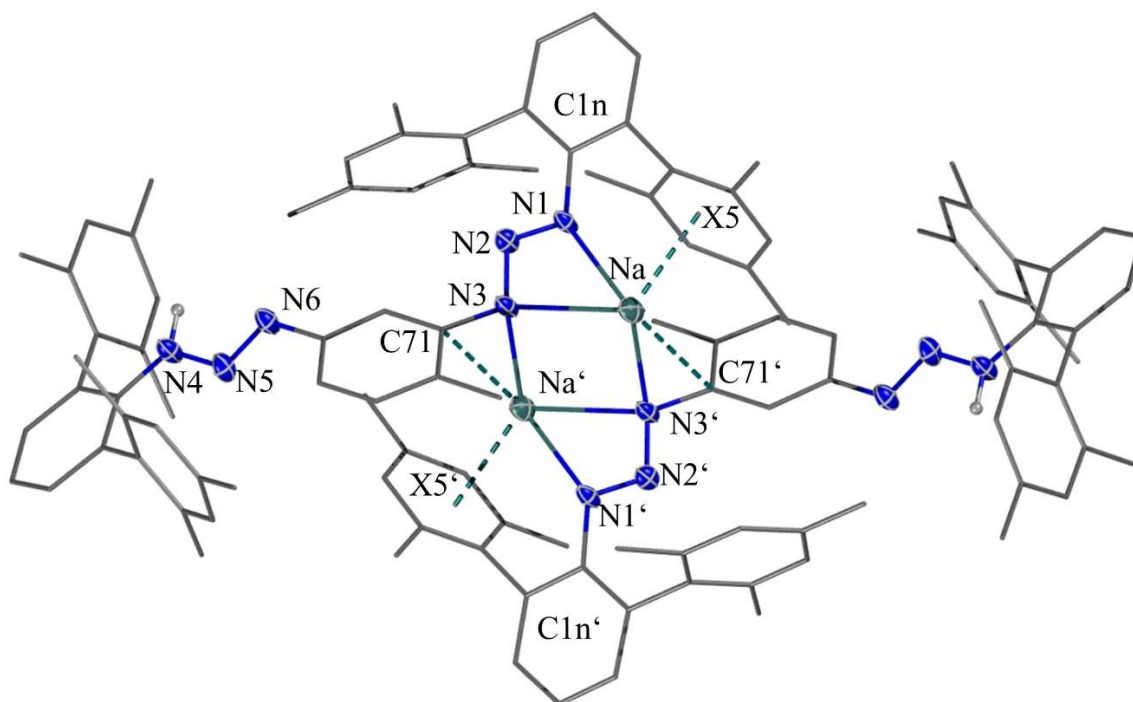


Abbildung II.3.12: Raumerfüllende Darstellung der Verbindung **5b** mit Blick auf die gebildete dreieckige Tasche.

Zn1–N1	203,1(4)	N8–N9	130,7(5)
Zn1–N3	205,4(4)	N10–N11	129,4(5)
Zn1–N16	201,1(4)	N11–N12	129,4(5)
Zn1–N18	205,3(4)	N13–N14	131,9(5)
Zn2–N4	202,3(4)	N14–N15	131,4(5)
Zn2–N6	206,6(4)	N16–N17	132,5(5)
Zn2–N7	201,7(4)	N17–N18	130,6(5)
Zn2–N9	205,3(4)	N10–C121	137,1(7)
Zn3–N10	216,4(5)	N1–Zn1–N3	62,39(15)
Zn3–N12	204,6(4)	N16–Zn1–N18	62,15(15)
Zn3–N13	204,2(4)	N4–Zn2–N6	61,84(14)
Zn3–N15	206,4(4)	N7–Zn2–N9	62,50(16)
N1–N2	133,8(5)	N10–Zn3–N12	59,87(17)
N2–N3	130,5(5)	N13–Zn3–N15	61,73(16)
N4–N5	132,6(5)	N11–N10–C121–C126	–43,9(8)
N5–N6	129,6(5)	N17–N18–C184–C183	4,0(7)
N7–N8	132,4(5)	N11–N12–C114–C115	15,7(6)

Summenformel	C ₂₀₄ H ₂₁₀ N ₁₈ Zn ₃	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	3110,01	Daten / Parameter	41061 / 1943
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,806
Kristallsystem	Triklin	R1	0,0715
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,2017
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	1844,8(3)	<i>α</i>	75,452(4)
<i>b</i>	2226,6(3)	<i>β</i>	83,225(4)
<i>c</i>	2230,7(3)	<i>γ</i>	78,178(4)

II.3.6 Kristallstrukturdaten von $[2\text{-(DmpN}_3\text{Na)}\text{-4-(DmpN}_3\text{H)-toluol}]_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (**6a** · 2C₇H₈)



Na–N1	235,3(4)	N1–Na–N3	52,73(14)
Na–N3	251,6(4)	N1–Na–N3'	121,28(14)
Na–N3'	244,8(5)	Na–N3–Na'	83,04(14)
Na · · C71	282,7(6)	N3–Na–N3'	96,96(14)
Na · · X5(C21,22,24→26)	267,6(2)	N3'–Na · · C71'	30,29(13)
N1–N2	129,5(5)	N1–Na–C71'	122,52(16)
N2–N3	134,3(5)	N2–N1–C11–C12	131,7(4)
N4–N5	134,4(5)	N2–N3–C71–C76	46,6(6)
N5–N6	127,4(5)	N5–N6–C75–C76	151,8(5)
N4–C41	140,0(6)	N4–N6–C41–C46	28,9(7)

Abbildung II.3.13: Nummerierte Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] von **6a**. Die Ellipsoide von N und Na stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome, mit Ausnahme der N–H-Atome, verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt.

Durch langsames Abkühlen einer Lösung von Verbindung **6a** in Toluol auf Raumtemperatur bilden sich blassgelbe Kristalle im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$. Abbildung II.3.13 zeigt die vereinfachte Darstellung der im Festkörper dimer vorliegenden Verbindung. Die beiden Molekülhälften des Dimers sind

punktsymmetrisch und können durch die Symmetrieoperation $-x$, $-y$, $-z$ aufeinander abgebildet werden. Weitere Parameter können der Tabelle II.3.6 entnommen werden.

Die zweikernige Verbindung **6a** ist aus zwei bifunktionellen Triazenen aufgebaut, von denen allerdings jeweils nur eine Triazengruppe jedes Proliganden metalliert ist, die zweite bleibt protoniert. Jedes Triazenid bindet mit den Stickstoffatomen N1 und N3 in einem η^2 -Bindungsmodus an ein Natriumatom, über eine weitere η^1 -Bindung des verbrückenden N3-Atoms zum symmetrieäquivalenten Natriumatom der zweiten Molekülhälfte bildet sich das Dimer. Dieses wird zusätzlich durch eine η^1 - π -Aren-Wechselwirkung zwischen dem Natriumatom und dem Kohlenstoffatom C71' des Tolyllinkers des zweiten Moleküls stabilisiert. Darüber hinaus wird die Koordinationssphäre des Natriums mit einer weiteren π -Aren-Wechselwirkung zu einem der Mesitylsubstituenten, welche als eine η^5 -Bindung (X5) beschrieben werden kann,

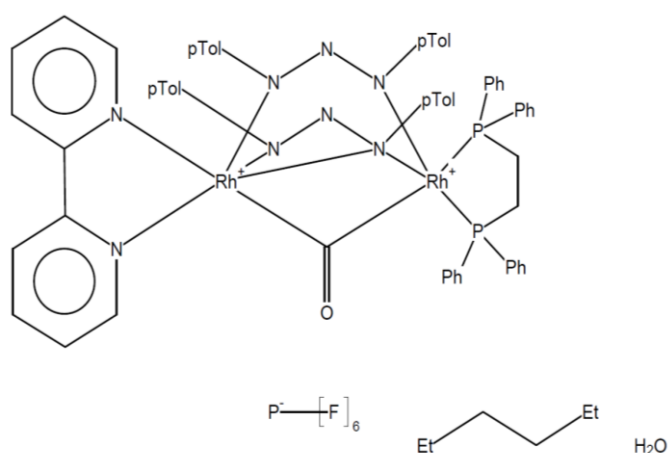


Abbildung II.3.14: Ein von *Viguri* [96] beschriebener Rhodiumkomplex mit einem ähnlichen Bindungsmodus wie bei der Natriumverbindung **6a**.

Rhodiumkomplex (Abb. II.3.14) beobachtet. Die Bindungslängen der Triazengruppe liegen mit N4–N5 134,4(5) pm und N5–N6 127,4(5) pm im zu erwartenden Bereich für eine Einfach- bzw. eine Doppelbindung. Der sperrige *m*-Terphenylsubstituent kann sich im Festkörper nur so anordnen, dass der mittlere Ring mit einer Abweichung von 25,4(3)° zur Ebene des Triazens liegt. Infolgedessen findet sich auch nur eine leicht verkürzte N4–C41-Bindung von 140,0(6) pm. Darüber hinaus liegen die Torsionswinkel der Mesitylreste C5n und C6n mit 88,4(6)° und 76,9(6)° nahe an 90°. Die N–N-Bindungslängen der Triazenidgruppe entsprechen mit 134,3(5) pm (N2–N3) einer typischen Einfachbindung und mit 129,5(5) pm (N1–N2) einer stärker aufgeweiteten

abgesättigt. Demzufolge befindet sich jedes Natriumatom in einer verzerrt tetragonal pyramidalen Koordinationssphäre, welche im Dimer kantenverknüpft vorliegt. Ein solcher Bindungsmodus, bei dem ein Metallatom über die Stickstoff-atome N1 und N3 an ein Triazenid bindet sowie ein weiteres Metallatom an dasselbe N3, wurde bisher erst in einem von *Viguri* [96] beschriebenen

Doppelbindung. Dementsprechend liegt die Ladung am Triazenid, wie dies auch bei Verbindung **4a** der Fall ist, eher lokalisiert am N3 vor. An dieses negativ geladene N3 koordinieren jeweils zwei Natriumatome mit den Bindungslängen 251,6(4) pm für N3–Na und 244,8(5) pm für N3–Na'. Der Mesitylrest C2n ist mit 101,6(6)° leicht in Richtung des Natriumatoms gekippt und bildet eine η^5 - π -Aren-Wechselwirkung aus. Der Abstand

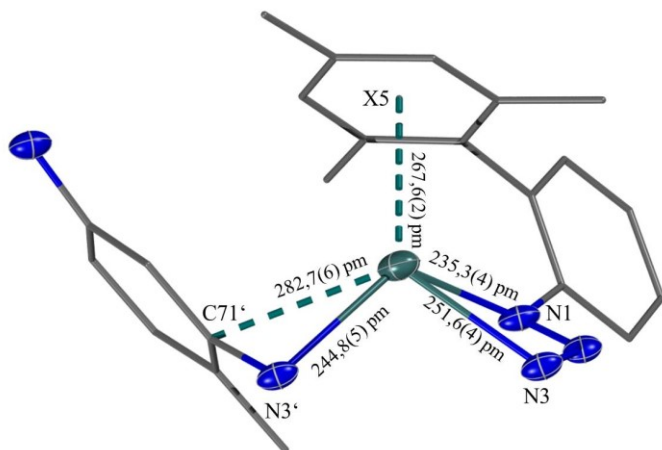


Abbildung II.3.15: Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung **6a**. Die Abbildung zeigt die tetragonal pyramidale Umgebung des Natriumatoms mit den wichtigsten Bindungslängen.

zwischen dem Ladungsschwerpunkt der beteiligten Kohlenstoffatome C21,22,24→26 des Mesitylrings C2n und dem Natriumatom beträgt 267,6(2) pm. Der Abstand des Natriumatoms zum Kohlenstoffatom C71' beträgt 282,7(6) pm (Abb. II.3.15). Durch die Dimerisierung bildet sich ein leicht verzerrtes Quadrat mit den Ecken N3–Na'–N3'–Na, dieses Strukturmotiv ist bei Natriumkomplexen häufiger zu finden. Die Innenwinkel betragen N3'–Na'–N3 97,0(1)° bzw. Na'–N3–Na 83,0(1)°. An zwei gegenüberliegende Seiten des Quadrats schließt sich jeweils ein Deltoid an, welches in einem Winkel von 54,2(2)° dazu steht. Es bildet sich aus den drei Stickstoffatomen des Triazenids und einem Natriumatom, der Bisswinkel beträgt 52,7(1)°.

zwischen dem Ladungsschwerpunkt der beteiligten Kohlenstoffatome C21,22,24→26 des Mesitylrings C2n und dem Natriumatom beträgt 267,6(2) pm. Der Abstand des Natriumatoms zum Kohlenstoffatom C71' beträgt 282,7(6) pm (Abb. II.3.15). Durch die Dimerisierung bildet sich ein leicht verzerrtes Quadrat mit den Ecken N3–Na'–N3'–Na, dieses Strukturmotiv ist bei Natriumkomplexen häufiger zu finden.

Tabelle II.3.6: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse von (2-(DmpN₃Na)-4-(DmpN₃H)-toluol)₂ · 2C₇H₈ (**6a** · 2**C₇H₈**).

Summenformel	C ₁₂₄ H ₁₃₀ N ₁₂ Na ₂	Formeleinheiten	1
Molmasse [g/mol]	1834,38	Daten / Parameter	12649 / 640
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,830
Kristallsystem	Triklin	R1	0,0874
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,2526
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	1146,8(2)	<i>α</i>	80,58(3)
<i>b</i>	1239,7(3)	<i>β</i>	76,52(3)
<i>c</i>	2077,9(4)	<i>γ</i>	68,84(3)

II.3.7 Spektroskopische Untersuchungen der bifunktionellen Triazenide **4a**, **5a** - **5c** und **6a**

Zur vollständigen Charakterisierung und Sicherung der Strukturen wurden auch von den Bistriazeniden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen, im Falle der Verbindung **5a** zusätzlich ein ²⁷Al-NMR-Spektrum. Im Protonenspektrum der Natriumverbindung **6a** ist leider kein eindeutiger Hinweis darauf zu finden, ob die Verbindung auch in Lösung dimer vorliegt. Für die Resonanz des N–H wurden zwei nahe zusammenliegende Signale gefunden (9,14 und 9,23 ppm). Durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Stickstoffatome N4 und N6 sind zwar zwei unterschiedliche Signale zu erwarten, der Wechsel des Protons zwischen diesen zwei Positionen sollte allerdings so schnell erfolgen, dass die langsame Methode der Kernspinresonanzspektroskopie dies mittelt. Daher könnten die beiden Signale durch eine Mischung bzw. ein Gleichgewicht aus Dimer und Monomer entstehen. Weitere Experimente, um diese Vermutung eindeutig zu klären, waren nicht erfolgreich. Durch die schlechte Löslichkeit ergaben sich für ein ¹³C-Spektrum Messzeiten von mindestens 72 Stunden, während derer sich die Substanz bereits zersetzt hatte. Die gesammelten spektroskopischen Ergebnisse stimmen für die Verbindungen **6a** und **4a** mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse überein.

Die Bistriazenidverbindungen des Liganden **5** 1,4-(DmpN₃H)₂-benzol von Zink **5b** und Magnesium **5c** sind wie bereits beschrieben in den gängigen Lösungsmitteln praktisch nicht löslich, weshalb zur weiteren Sicherung der Struktur Festkörper-¹H-

und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen wurden. Zum direkten Vergleich wurden auch die Spektren der analogen Aluminiumverbindung **5a** gemessen.

Die Signale in den Protonenspektren (Abb. II.3.17) sind sehr stark verbreitert, weshalb eine aussagekräftige Auswertung nicht vorgenommen werden kann. Die Resonanzen der drei Verbindungen **5a**, **5b** und **5c** im ^{13}C -NMR-Spektrum treten zum einen im aromatischen Bereich (90 - 170 ppm) und zum anderen im Bereich von Alkylresten (0 - 35 ppm) auf (Abb. II.3.18). Zur Beantwortung der Frage ob die Verbindung **5c** analog zur Verbindung **5a** als monomer oder ähnlich der Verbindung **5b** als Trimer oder Polymer vorliegt, liefern die Signale der Alkylreste wahrscheinlich die besten Hinweise. Im ^{13}C -Spektrum des trimeren Zinktriazenids sind in diesem Bereich lediglich die beiden Signale der *para*- und *ortho*-Methylgruppen der Mesitylsubstituenten zu erkennen. Bei der Aluminiumverbindung **5a** können darüber hinaus die Isobutylgruppen den Signalen (26 - 31 ppm) zugeordnet werden, die NMR-Spektren mit der gelösten Substanz untermauern diese Zuordnung.

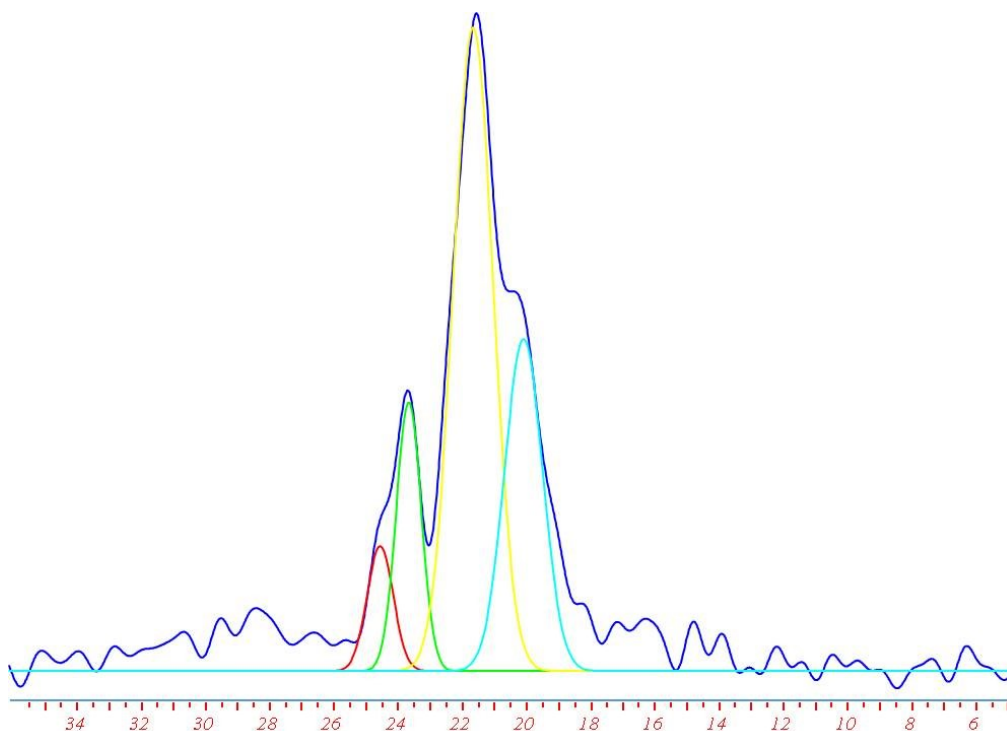
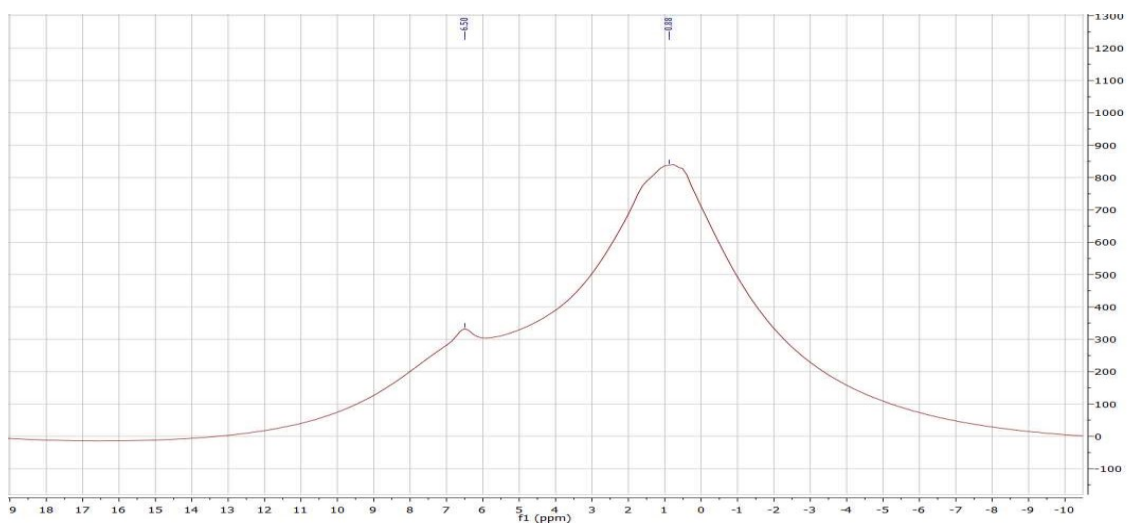


Abbildung II.3.16: Dekonvolution der Signale der Alkylreste im Festkörper- ^{13}C -NMR der Verbindung **5c**.

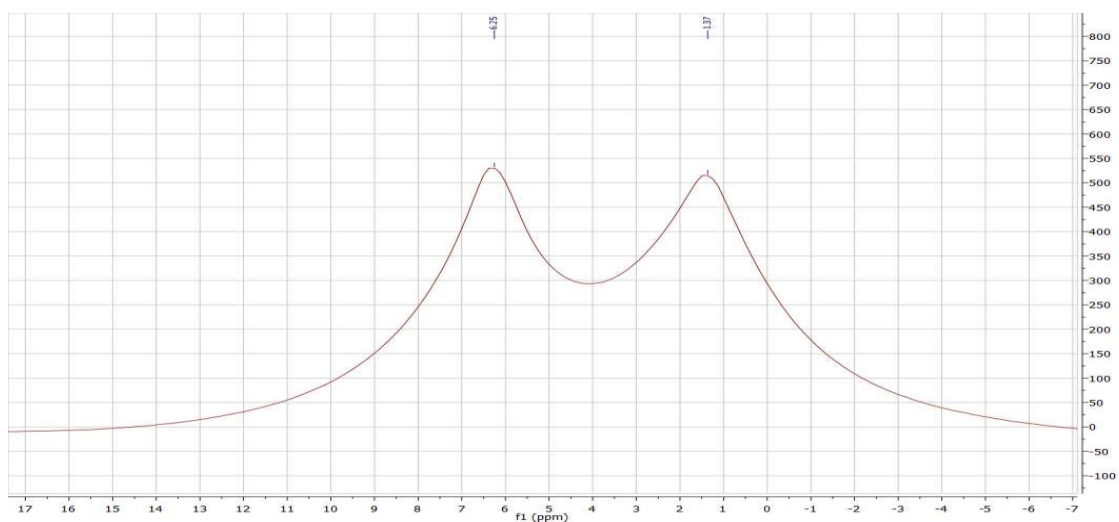
Das Spektrum von **5c** zeigt bei 21,6 ppm und 23,7 ppm zwei Signale mit jeweils einer deutlichen Schulter. Auch wenn dies bei durch *cross polarization* gekoppelten Spektren nicht eindeutig ist, liefert die Dekonvolution (Abb. II.3.16) zumindest einen Hinweis auf

mindestens vier Signale, welche den erwarteten chemischen Verschiebungen der *para*- und *ortho*-Methylgruppen (20,1 ppm *p*-CH₃ und 21,6 ppm *o*-CH₃) sowie einer Butylgruppe (23,7 ppm 2/3/4 Bu, 24,5 ppm 1 Bu) entsprechen würden. Allerdings können keine quantitativen Aussagen zu den Butylgruppen getroffen werden, demnach könnten beispielsweise auch Dimere, wie bei Verbindung **6a**, vorliegen.

$^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **5a**, 1,4-(DmpN₃Al(iBu)₂)₂-benzol



$^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **5b**, [1,4-(Dmp₂N₆)Zn-benzol]₃



$^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **5c**, 1,4-(DmpN₃MgBu)₂-benzol

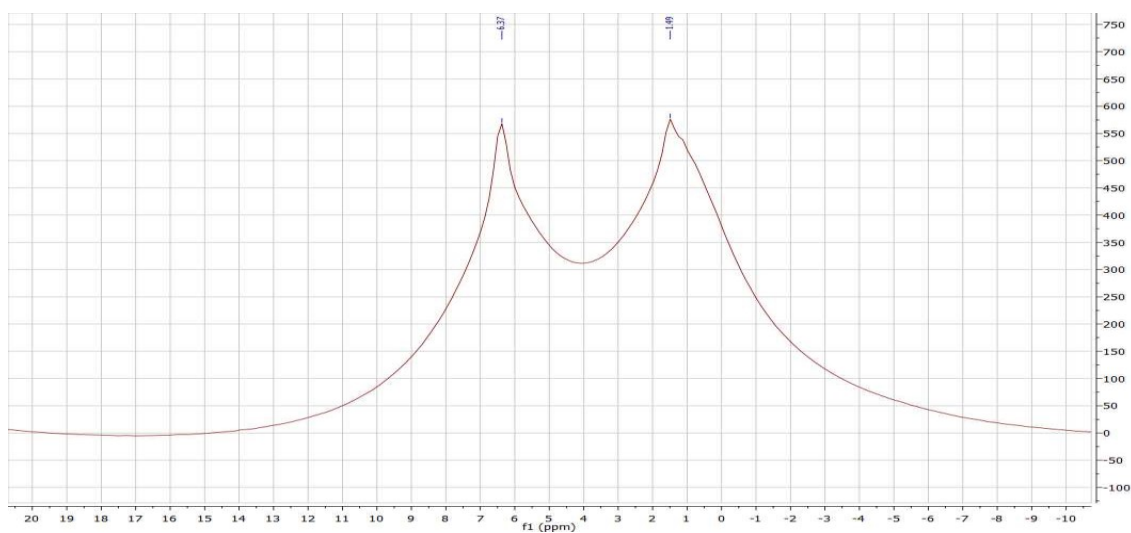
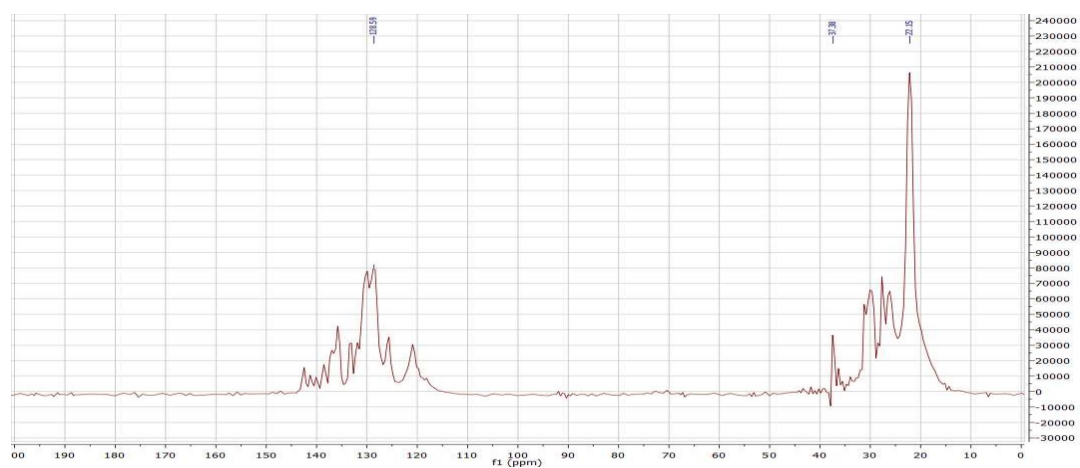
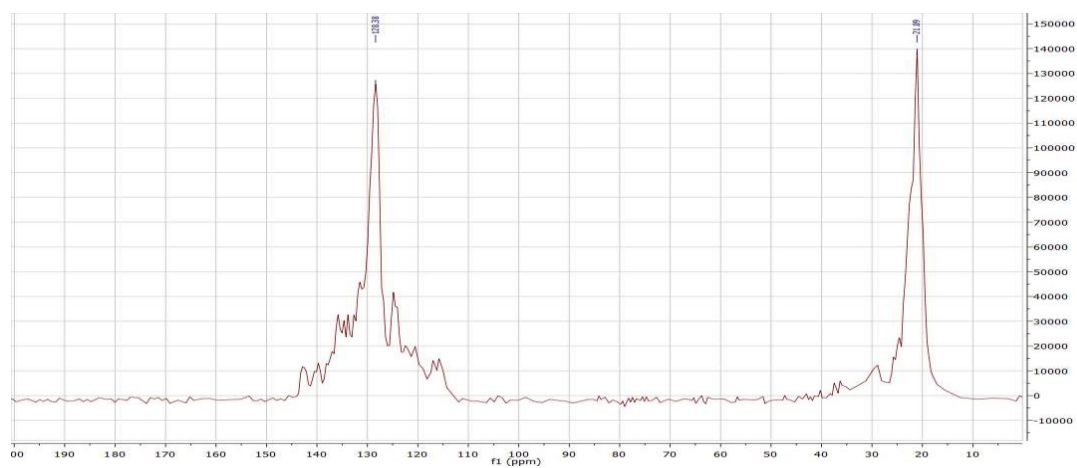


Abbildung II.3.17: Feststoff- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei Bistriazenidokomplexe **5a**, **5b**, **5c**.

^{13}C -NMR der Verbindung **5a**, 1,4-(DmpN₃Al(iBu)₂)₂-benzol



^{13}C -NMR der Verbindung **5b**, [1,4-(Dmp₂N₆)Zn-benzol]₃



^{13}C -NMR der Verbindung **5c**, 1,4-(DmpN₃MgBu)₂-benzol

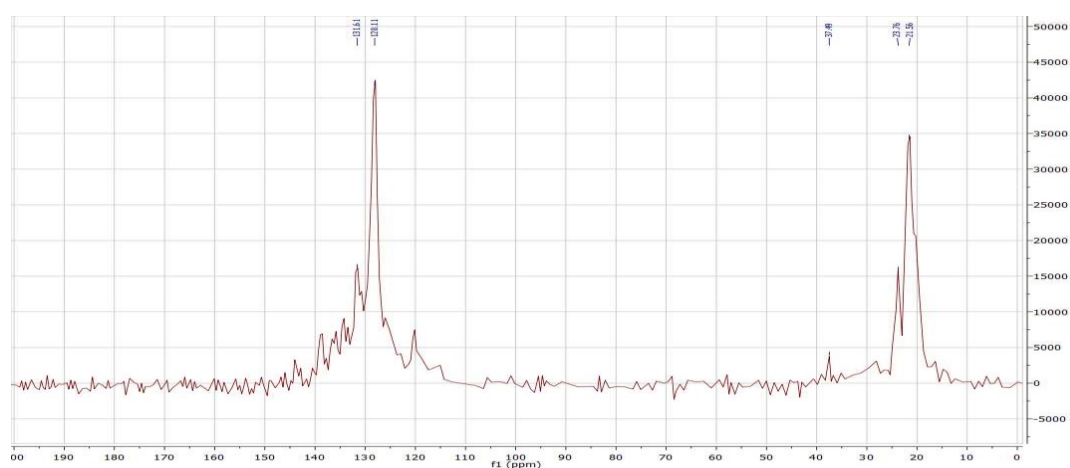


Abbildung II.3.18: Feststoff- ^{13}C -NMR-Spektren der drei Bistriazenidokomplexe **5a**, **5b** und **5c**.

II.4 Fluorenylverbindungen

II.4.1 Überblick

Seit der zeitgleichen Entdeckung des Ferrocens durch *Kealy* und *Pauson* [101] sowie *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine* [102] 1951 und der späteren Aufklärung von Struktur und Bindungsverhältnissen durch *Wilkinson*, *Woodward* [103] und *Fischer* [104] 1952 kann der Cyclopentadienylligand als Grundstein der heutigen Organometallchemie angesehen werden. Seine elektronischen Eigenschaften und das faszinierende Bindungsmotiv machen ihn zu einem wichtigen Bestandteil der modernen Katalyse. Jedoch verhält er sich oftmals wie ein dreifach koordinierter Zuschauerligand, der an der Reaktion nicht teilnimmt. Erst durch Anellierung von einem oder zwei Benzolringen entstehen Indenyl- bzw. Fluorenylliganden, die in der Lage sind, Reaktionen um ein Vielfaches schneller zu katalysieren [105]. Erste Indenylverbindungen wurden bereits kurz nach der Entdeckung des Ferrocens hergestellt und charakterisiert, die verwandten Fluorenylverbindungen dagegen blieben lange Zeit unbekannt. Einzelne Verbindungen wurden zwar in einigen Patenten erwähnt, sie wurden allerdings nie vollständig charakterisiert [106]. Als erster der heute bedeutenden Fluorenylkomplexe der Titangruppe wurde 1965 $\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2$ von *Samuel* und *Setton* [107] synthetisiert, aber erst 1974 charakterisiert [108]. Die dem Ferrocen analoge Verbindung CpFeFlu wurde erst 1977 von *Treichel* [109] über die Reduktion der Zwischenstufe $[(\text{Cp})\text{Fe}(\eta^6\text{-FluH})]\text{PF}_6$ mit Kalium-^{tert}butanolat erhalten, Flu_2Fe konnte bisher noch gar nicht synthetisiert werden. Entgegen den Erwartungen lag in der Kristallstruktur des CpFeFlu für das Eisen keine η^5 -Bindung zum zentralen C_5 -Ring, sondern eine η^6 -Bindung zu einem C_6 -Fragment des Fluorenyls vor. Spätere spektroskopische Untersuchungen von *Novikova* [110] quantifizierten die Aktivierungsbarriere zwischen den beiden genannten unterschiedlichen Koordinationsarten auf 94,1 kJ/mol. Eine Aufklärung der Kristallstruktur der Verbindung mit einer η^5 -Bindung des Eisens zum mittleren C_5 -Ring gelang *Carpentier* erst 2008 [111].

Die Fluorenylliganden können zwar formal von den Cyclopentadienylen abgeleitet werden, unterscheiden sich aber, wie bereits das obige Beispiel zeigt, in ihrer Stabilität und Reaktivität deutlich von ihnen. Durch die zusätzlich annelierten C_6 -Ringe am Cyclopentadienid wird zum einen die Sperrigkeit erhöht, was sich auf die Koordinationssphäre des Metalls auswirkt. Der aber wohl größte und wahrscheinlich wichtigste Unterschied ist zum anderen die Veränderung der elektronischen Verhältnisse. Das Fluorenyl ist nur zu einer η^5 -Koordination über den C_5 -Ring befähigt, wenn die zwei

Elektronenpaare der angrenzenden aromatischen C₆-Ringe zur Verfügung gestellt werden [112]. Die ungleichmäßig verteilte Ladung senkt die energetischen Barrieren, was zur haptotropen Verschiebung des Metallzentrums von $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$ führt (Abb. II.4.1), dem sogenannten *ring-slippage*-Effekt, und damit die allgemeine kinetische Instabilität dieser Komplexe erklärt [113].

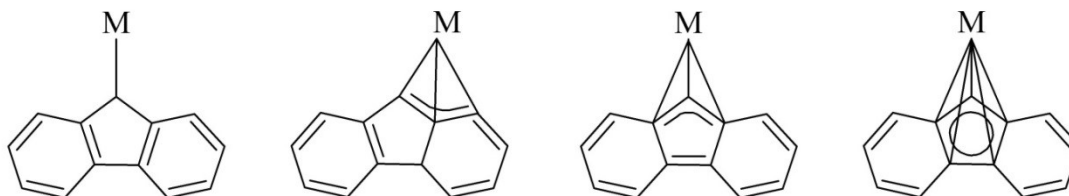


Abbildung II.4.1: Häufige Koordinationsarten des Fluorenyl-Liganden in seinen Verbindungen [106], links: η^1 , Mitte: jeweils η^3 , rechts η^5 .

Zusätzlich verstärkt wird dieser Effekt durch starke Donorliganden bzw. Donorlösungsmittel. Der *ring-slippage*-Effekt ist in diesen Fällen irreversibel, die nur schwache η^1 -Bindung führt schließlich zur Bildung des Bisfluorenyls [114]. Die verschiedenen Bindungsmodi des Fluorenyls können nicht nur als Festkörperstruktur, sondern auch in Lösung mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Resonanz des C9-Kohlenstoffatoms verschiebt sich mit zunehmender Haptizität ins Tieffeld (η^1 : $\delta = 68$ ppm; η^3 : $\delta = 78$ ppm; η^5 : $\delta = 100$ ppm) [106]. Wie *Thiel et al.* [115] zeigten,

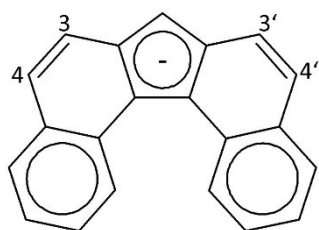


Abbildung II.4.2:
Dibenzo[*c,g*]fluorenyl
[115].

kann diese „Dekoordination“ durch die Erweiterung des π -Systems vermieden werden. Im Dibenzo[*c,g*]fluorenyl liegen formal drei aromatische 6π -Elektronensysteme vor, wodurch seine elektronische Struktur der des Cyclopentadienids sehr ähnlich ist (Abb. II.4.2). Die hier vorliegenden HC=CH-Fragmente in 3- bzw. 3'-Position können quantenchemischen Rechnungen zufolge als von den aromatischen Systemen isolierte Doppelbindungen verstanden werden. Experimente zur selektiven Hydrierung

bzw. Cyclopropanierung bestätigten diese Annahmen.

Der *ring-slippage*-Effekt macht zwar einerseits die Isolierung einiger Fluorenylverbindungen besonders schwierig, sorgt aber andererseits auch für deren hohe katalytische Aktivität, weshalb diese Verbindungen in der industriellen Produktion von Polyolefinen eine wichtige Rolle spielen [106].

Das 1953 von *Ziegler et al.* [116] entwickelte Mülheimer Normaldruck-Polyethylen-Verfahren zur katalytischen Polymerisation von Ethen ermöglichte den Zugang zu neuen, teilweise kristallinen Kunststoffen mit höherer Härte und Steifigkeit. Durch die geringe Aktivität der anfangs verwendeten Katalysatoren blieben allerdings größere Mengen davon im Produkt zurück, was zu einer aufwendigen und dadurch kostenintensiven Aufarbeitung führte. Die in den 1980er Jahren von *Kaminsky* und *Sinn* [117] entwickelten Katalysatoren aus einem Metallocendihalogenid der Titangruppe und Methylaluminoxan (MAO) als Co-Katalysator bilden *in situ* als aktive Spezies ein Metallocenmethylkation, welches eine zehnfach bis hundertfach höhere Aktivität gegenüber den klassischen Ziegler-Natta-Systemen zeigt. Mit 1 g Titan können beispielsweise bis zu 40 Tonnen Polyethylen hergestellt werden. Die Restmengen an Katalysator, insbesondere an Chlor, wurden dadurch so drastisch minimiert, dass diese in der weiteren Verarbeitung nicht mehr störend sind und im Produkt verbleiben können [118]. Ein weiterer Meilenstein in der Polymerisation prochiraler Olefine war die Entdeckung des Zusammenhangs zwischen der Symmetrie der Metallocendihalogenide und der Taktizität der Produkte. Mit dem zunächst eingesetzten Zirconocen Cp_2ZrCl_2 konnte nur ataktisches Polypropylen hergestellt werden. Mit dem durch Verbrückung sterisch starren *ansa*-Titanocen [Ethylenbis(-1-indenyl)]titan-dichlorid (Gemisch aus *meso*-Form und Racemat) konnte *Ewen* [119] erstmals neben 37% ataktischem auch 63% isotaktisches Polypropylen herstellen. *Kaminsky* und *Brintzinger* zeigten daraufhin, dass mit chiralen Katalysatoren hoch isotaktisches Polypropylen hergestellt werden kann, welches aufgrund seiner Eigenschaften von besonderer industrieller Bedeutung ist [120]. Durch die Verwendung von C_s -symmetrischen Fluorenylkomplexen können außerdem auch syndiotaktische Polymere in großen Mengen und hoher Reinheit hergestellt werden [121]. Auch wenn bereits große Fortschritte in der katalytischen Polymerisation gemacht wurden, läuft noch immer die Suche nach neuen Katalysatoren, um Polymere mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu bekommen. Die größere Stabilität der verbrückenden *ansa*-Fluorenylkomplexe führte dazu, dass innerhalb kurzer Zeit eine Vielzahl von verschiedenen neuen Verbindungen vorgestellt wurde. Neben der Variation der aromatischen Systeme stand vor allem die Art der Verbrückung dieser Systeme im Fokus der Forschung. Dadurch gelang auch die Synthese des ersten Hafniumfluorenylkomplexes, dessen unverbrückte Verbindung bis heute unbekannt ist [121]. In Abbildung II.4.3 sind einige typische Beispiele von verbrückten und unverbrückten Fluorenylkomplexen des Zirconiums dargestellt.

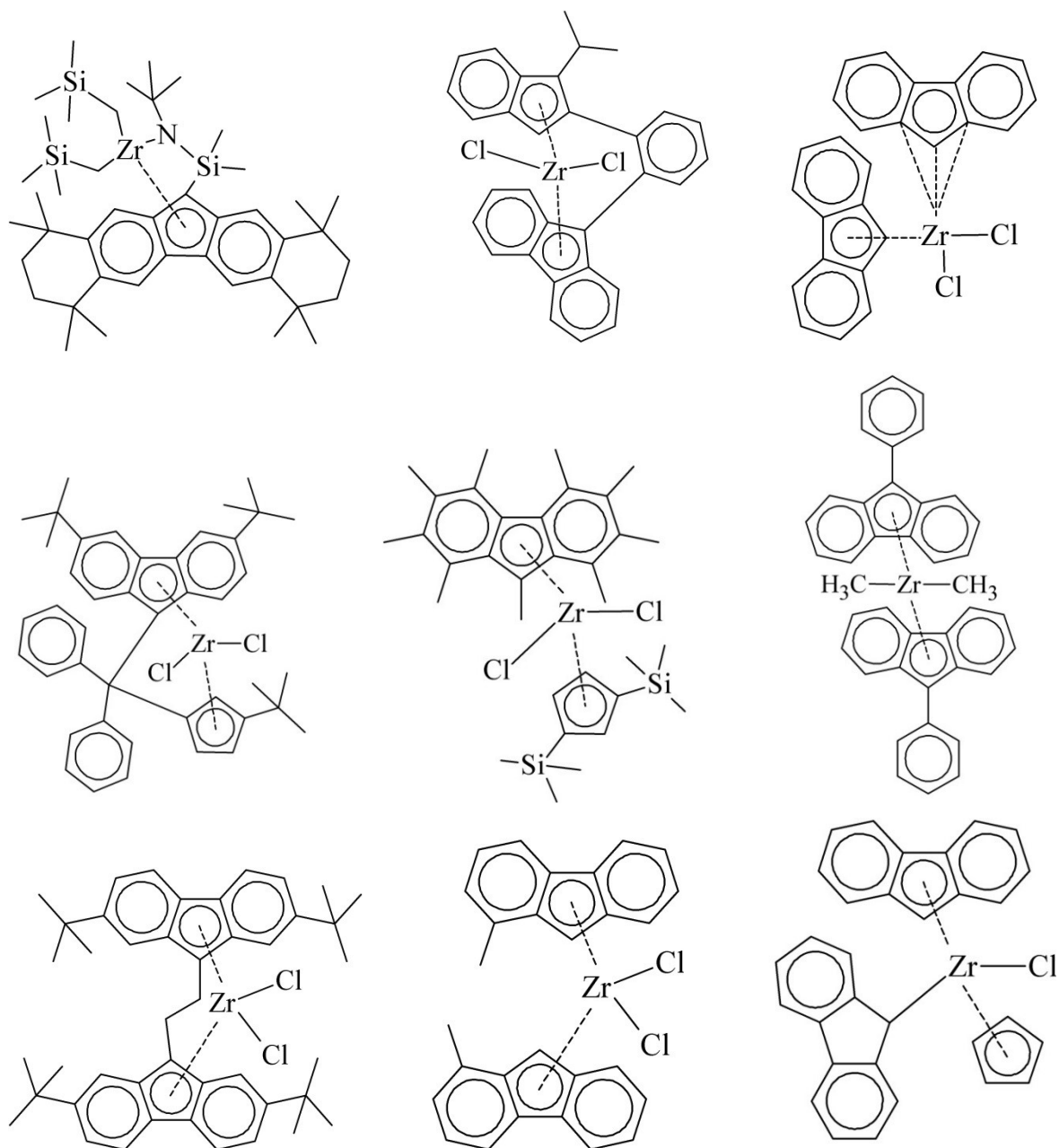


Abbildung II.4.3: Beispiele für literaturbekannte Fluorenylverbindungen des Zirconiums.

Oben links: (((η^5 -1,1,4,4,7,7,10,10-octamethyl-2,3,4,7,8,9,10,12-octahydrodibenzofluoren-12-yl)dimethylsilyl)-t-butylamido)-bis((trimethylsilyl)methyl)-zirconium [122]

Oben mitte: dichloro-(2-(1-isopropylinden-2-yl)-1-(fluoren-9-yl)benzene)-zirconium [123]

Oben rechts: η^5 -Fluorenyl- η^3 -fluorenyl-dichloro-zirconium(IV) [124]

Mitte links: (η^5 , η^5 -3,6-di-t-butyl-9-[(3-t-butylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)(diphenyl)methyl]fluorenyl)-dichloro-zirconium [125]

Mitte mitte: Dichloro-(η^5 -1,2,3,4,5,6,7,8,9-nonamethylfluorenyl)-(η^5 -1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienyl)-zirconium [126]

Mitte rechts: Dimethyl-bis(η^5 -9-phenylfluorenyl)-zirconium(IV) [127]

Unten links: (1,2-bis(η^5 -2,7-Di-t-butyl-9-fluorenyl)ethane)-dichloro-zirconium [128]

Unten mitte: Dichloro-bis(η^5 -1-methylfluorenyl)-zirconium [129]

Unten rechts: Chlorido-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -fluorenyl)-fluorenyl-zirconium(IV) [130]

II.4.2 Synthese des Fluorens 8 und der Fluorenyle 8a - 8d

Die Stabilität von Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylkomplexen kann durch Alkylierung bzw. Arylierung der jeweiligen Liganden und einer damit einhergehenden Steigerung des Donorcharakters erhöht werden. Die Variationen des Cyclopentadienyl-liganden, insbesondere der populäre peralkylierte Cp*-Ligand, fanden in den letzten Jahren in der Hauptgruppen-, Übergangsmetall- wie auch der *f*-Blockchemie eine breite Verwendung. Die alkylierten und insbesondere die arylierten Formen des Indenyl- und Fluorenylliganden finden hingegen kaum Beachtung [126]. Neben der Stabilität und dem sterischen Anspruch der substituierten Ringsysteme steigt zusätzlich auch ihre Aktivität in der Olefinkatalyse, was diese Verbindungen auch für die industrielle Produktion interessant macht. So hat beispielsweise das Zirconocen Dichloro-bis(2,7-dimesitylfluoren)-zirconium eine Aktivität von 30,2 t Polyethylen (mol Zr)⁻¹ h⁻¹, was in etwa der fünffachen Aktivität des klassischen Zirconocens Cp₂ZrCl₂ entspricht [114]. Da die Symmetrie des Katalysators während der Katalyse für die Gleichmäßigkeit des Polymeraufbaus verantwortlich ist, liefern die starren *ansa*-Liganden ein besonders einheitliches Produkt [129]. Möglicherweise könnte auch mit der Verwendung von besonders sperrigen, chiralen Fluorenylliganden die Symmetrie während der Katalyse weitestgehend beibehalten werden, durch die fehlende *ansa*-Verbrückung sind die Liganden beweglicher und haptotrope Verschiebungen damit leichter. Eine erhöhte Aktivität dieser Ligandenklasse wäre das Resultat.

Die Synthese von unsymmetrisch substituierten Fluorenen durch elektrophile Substitution am Fluorengrundkörper (Abb. II.4.4) ist allerdings mit erheblichem synthetischem Aufwand verbunden. Um beispielsweise ein an der Position 4 substituiertes Fluoren zu bekommen, ist die Verwendung von Schutzgruppen für die Positionen mit der höchsten

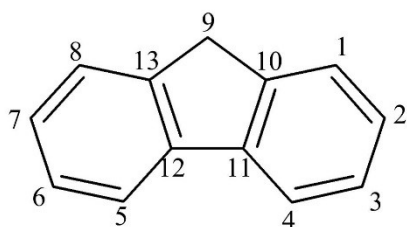


Abbildung II.4.4: Nummerierung von Fluoren.

Elektronendichte 2 und 7 die noch am wenigsten umständliche Syntheseroute [131]. Bei der Vielzahl der mittlerweile bekannten Methoden zur Fluorensynthese kommt der des in der Regel durch Palladium katalysierten Ringschlusses des zentralen fünfgliedrigen Rings ausgehend von einem Biphenyl die wohl größte Bedeutung zu [132]. Die

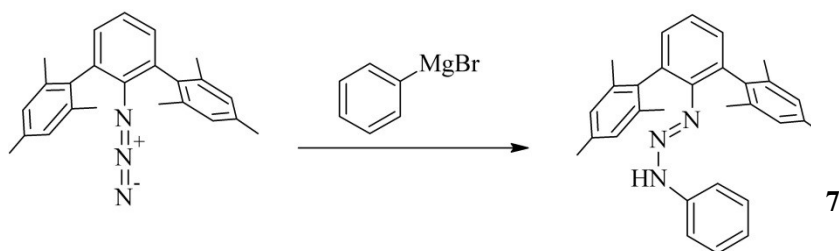
C–H-Aktivierung mit anschließender C–C-Verknüpfung läuft allerdings nur unter harschen Bedingungen mit geringer Stereoselektivität oder geringer Toleranz von

funktionellen Gruppen ab. Eine diesbezüglich wesentlich verbesserte Syntheseroute wurde 2014 von *Ren* [133] vorgestellt. Der Ringschluss wird hierbei nicht wie bisher durch einen metallischen Katalysator, sondern durch Dediazotierung mit anschließender intramolekularer elektrophiler Substitution ausgelöst. Diese Reaktionen sind zwar seit 1964 bekannt [134], aufgrund der Instabilität der Diazoniumverbindungen konnte aber bisher noch kein Mechanismus aufgeklärt werden und auch die Verwendung dieser Ringschlussbildung blieb weitestgehend limitiert. Die Arbeitsgruppe um *Ren* setzte stabile Triazene ein, welche auch als maskierte Diazoniumverbindungen angesehen werden können, um eine Vielzahl verschieden substituierter Fluorene in guten bis sehr guten Ausbeuten zu synthetisieren. Darüber hinaus konnte mit weiteren Experimenten auch der Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt werden. Durch protische Spaltung des Triazens entsteht zunächst die reaktive Diazoverbindung, welche durch Abgabe von Distickstoff ein arylisches Kation als Intermediat bildet. Durch Koordination an eine benachbarte Methylgruppe entsteht anschließend ein fünffach koordiniertes Carbokation, welches nach Abspaltung eines Protons den neuen Fünfring schließt.

Wie sich bei den Versuchen mit den Triazeniden der Triele, insbesondere den Verbindungen des Bors **1e** und des Aluminiums **1d** (Kapitel II.2.4 und II.2.5), zeigte, spalten sich die Triazenide auch unter Lewis-sauren Bedingungen und bilden wahrscheinlich analog zur protischen Spaltung Diazoniumverbindungen. Bei Vorliegen mindestens einer *ortho*-Methylgruppe, wie dies beim Liganden **I** der Fall ist, bilden sich Fluorene als Ringschlussprodukte. Das dabei entstandene Fluoren **8** ist mit seinem stark unsymmetrischen Substitutionsmuster einzigartig. Zwar konnten in der Vergangenheit durch die zuvor beschriebenen Synthesemethoden bereits ähnliche Fluorene hergestellt werden, diese wurden jedoch hauptsächlich auf ihre optoelektronischen Anwendungen in LEDs, Feldeffekttransistoren oder der Photovoltaik hin untersucht, als Ligand in die metallorganische Chemie fanden diese Fluorene allerdings bisher keinen Einzug. Der positive induktive Effekt der Methyl- und Mesitylsubstituenten lässt einen Liganden mit hohem Donorcharakter erwarten, dessen Stabilität zusätzlich durch den sterischen Anspruch erhöht sein sollte und auf eine hohe Aktivität in der Olefinkatalyse hoffen lässt.

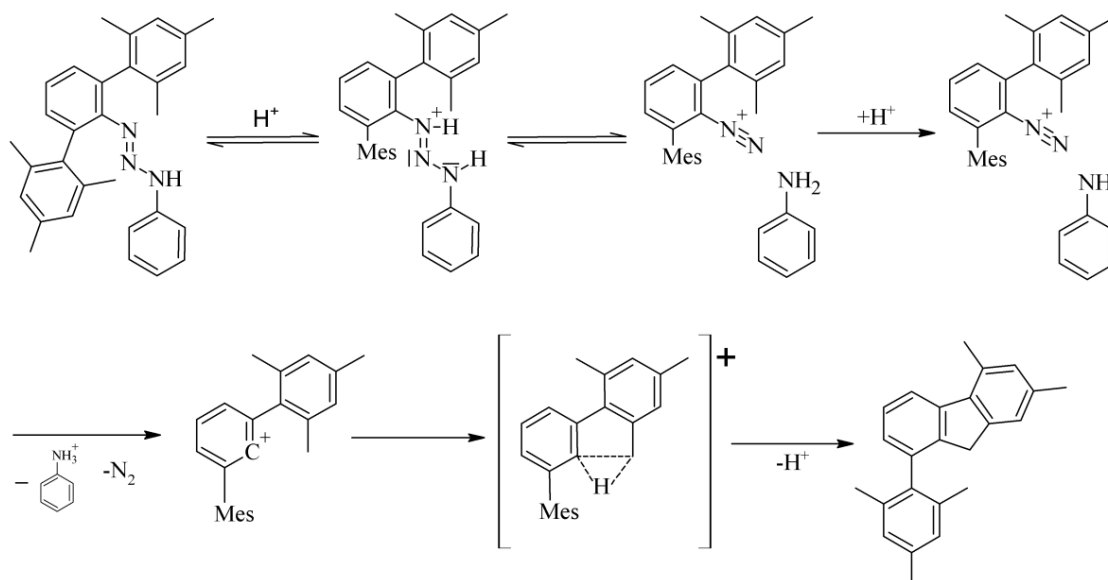
Zur gezielten Synthese des Fluorens **8** ist die Lewis-Säure katalysierte Zersetzungsreaktion des Liganden **I** nicht geeignet. Das durch die Spaltung des Triazenids als Nebenprodukt gebildete *m*-Terphenylamin macht die Reaktion nicht nur sehr unökonomisch, sondern kann auch nur mit sehr großem Aufwand vom Produkt

abgetrennt werden. Daher ist als Ausgangsstoff ein Triazen zu wählen, das synthetisch leicht und in hohen Ausbeuten herzustellen ist und dessen Amin einfach vom Fluoren abgetrennt werden kann. Die von *Ren* verwendeten Triazene sind für *m*-Terphenylsubstituenten ungeeignet, da sie nur über den Weg der Diazotierung mit Pyrrolidin zugänglich sind. Die dabei obligatorische chromatografische Aufarbeitung trennt aber nebeneinander vorliegende *m*-Terphenyle nur sehr unzureichend. Das Triazen **7** (Schema II.4.1) hingegen erfüllt alle genannten Anforderungen.



Schema II.4.1: Synthese des Triazens **7** als Ausgangsstoff für die anschließende Fluorensynthese.

In der Additionsreaktion von *m*-Terphenylazid und Phenylmagnesiumbromid werden Ausbeuten von etwa 90% erreicht, das in der sich anschließenden durch Protolyse entstehende Aniliniumkation kann zu großen Teilen durch einfaches Waschen mit Wasser abgetrennt werden. Ein geringer Anteil dessen polymerisiert und kann als sehr schwer löslicher, dunkelroter, zäher Feststoff abgetrennt werden.



Schema II.4.2: Vorschlag für den Mechanismus der protolytischen Spaltung des Triazens **7** mit anschließendem Ringschluss zum Fluoren **8**, angelehnt an *Ren* [133].

Ein Vorschlag für den Mechanismus, angelehnt an die Experimente von *Ren*, ist in Schema II.4.2 dargestellt. Eingeleitet durch eine Protonierung verläuft die Spaltung des Triazens **7** aus sterischen Gründen bevorzugt in Richtung des Diazoniumsalzes des *m*-Terphenyls. Die im stark sauren Milieu rasche Protonierung des gleichzeitig entstandenen Anilins macht diesen ersten Schritt irreversibel. Das bei Raumtemperatur instabile Diazoniumsalz bildet unter Abgabe von Distickstoff ein arylisches Kation, dessen Ladung sterisch abgeschirmt in der Tasche des *m*-Terphenyls sitzt. Die analytischen Auswertungen der Protolyse unter verschiedenen Bedingungen legen nahe, dass das Kation so langlebig ist, dass es neben dem intramolekularen Ringschluss auch mit den zwangsläufig vorhandenen Säureanionen oder Wassermolekülen intermolekulare Reaktionen eingehen kann. Über den Übergangszustand des fünffach koordinierten Kohlenstoffatoms wird das damit katalytische Proton wieder abgespalten und eine neue C–C-Bindung geknüpft. Um bei der Protolysereaktion möglichst wenig Nebenprodukte, dafür aber hohe Ausbeuten zu erzielen, ist die Wahl der Säure und der Reaktionsbedingungen entscheidend. Bei ersten Versuchen zeigten sich die Anionen der Essigsäure und der Salzsäure als zu starke Nucleophile, große Anteile des entsprechenden Esters bzw. Chlorids fanden sich im Reaktionsgemisch. Das Anion der Trifluormethansulfonsäure, das Triflat, ist bekannt für seine besonders schwache Nucleophilie, allerdings auch für seine hohe katalytische Aktivität, besonders in aromatischen Lösungsmitteln. Die Reaktionen in Toluol wie auch in *n*-Heptan lieferten ein stark verunreinigtes Gemisch, aus dem nur etwa 40% des Fluorens **8** extrahiert werden konnten. Um die Nebenreaktionen möglichst klein zu halten, wurde das Triazen in einer weiteren Versuchsreihe direkt mit 8 M Schwefelsäure bzw. mit 85%iger Phosphorsäure verrieben. Wahrscheinlich aufgrund der stark hygroskopischen Wirkung der beiden Säuren fanden sich trotz der wässrigen Bedingungen nur geringe Mengen des Terphenylalkohols im Produktgemisch. Die Mengen der jeweiligen Ester blieben ebenso gering, es konnten bis zu 75% des Produkts nach Umkristallisation erhalten werden.

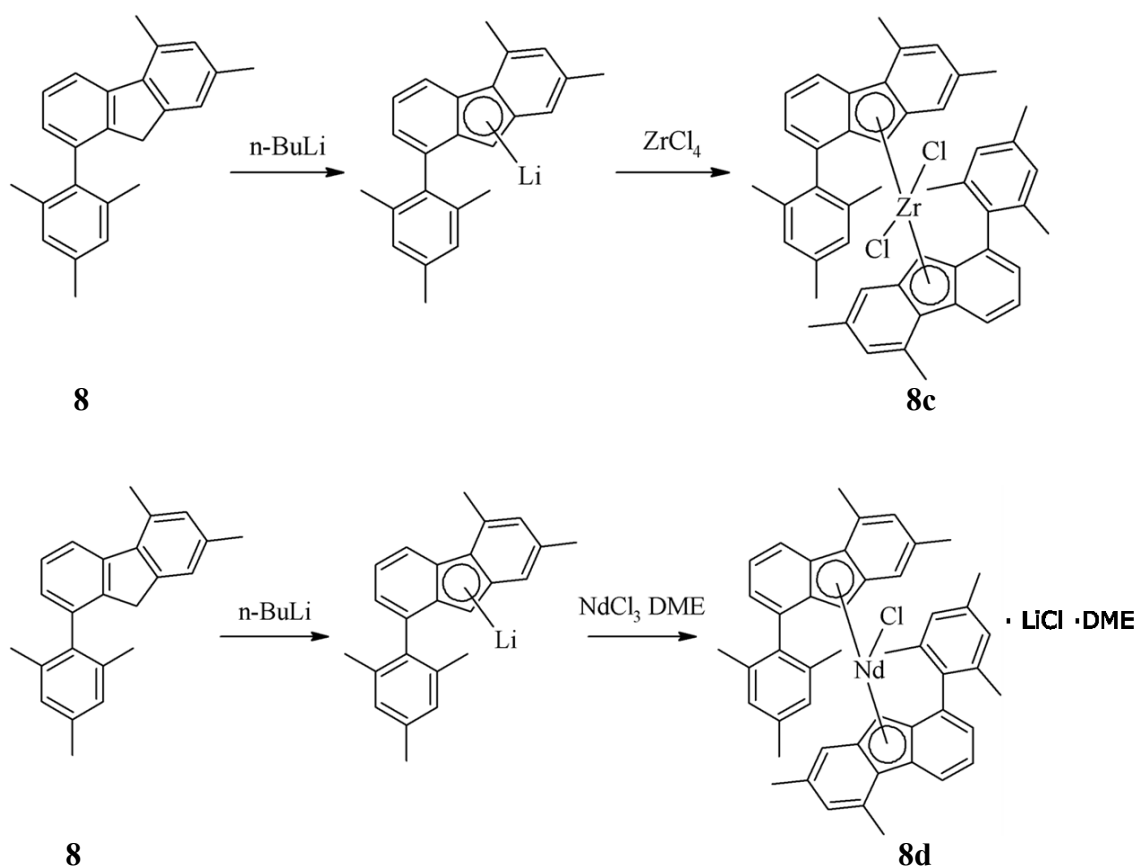
Das Fluoren **8** bildet beim Umkristallisieren aus Ethanol dunkelbraune dicke Nadeln, die auch röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Bei zu großen Verunreinigungen insbesondere durch Terphenylverbindungen oder auch durch zu schnelles Abkühlen der Lösung bildet sich ein amorpher beiger Feststoff in Form von kleinen verwachsenen Kugeln. In Alkanen ist **8** nur schlecht löslich und bildet beim Umkristallisieren farblose Kristalle, deren Struktur allerdings nicht aufgeklärt werden konnte.

Mithilfe dieser Synthesemethode sind theoretisch durch Variation des *m*-Terphenyls auch weitere Fluorene zugänglich. Zum einen können die Substituenten an den beiden peripheren Ringen nahezu beliebig variiert werden, die einzige Voraussetzung ist mindestens eine *ortho*-Methylgruppe. Zum anderen können die Positionen 4, 5 und 6 durch eine einfache Friedel-Crafts-Alkylierung des 1,3-Dichlorbenzols als Vorstufe des *m*-Terphenyls nach *Markley* [135] substituiert werden.

Zusammenfassend lässt sich zur Synthese des Fluorens **8** festhalten, dass durch eine weitere Optimierung der Synthese zukünftig wahrscheinlich noch bessere Ausbeuten zu erzielen sind. Im Vergleich zu den harschen Bedingungen bei der Spaltung der Triazene der Arbeitsgruppe von *Ren* (100 °C, Trifluoressigsäure, 1 h) lassen sich die Triazene, die in dieser Arbeit verwendet wurden, auch unter weniger drastischen Bedingungen spalten (Raumtemperatur, verdünnte Schwefelsäure). Zur Variation der Substituenten stehen zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung.

Das im Vergleich zum unsubstituierten Fluoren azidere Fluoren **8** wurde in kurzer Reaktionsdauer mit gängigen Basen wie *n*-Butyllithium, Kalium, Kaliumhydrid oder Na(hmds) deprotoniert. Das Lithiumfluorenyl konnte zwar nicht isoliert werden, die *in situ* erzeugte Verbindung eignet sich allerdings hervorragend als Zwischenstufe für Salzmetathesereaktionen. Das Kaliumfluorenyl **8a** bildet in Toluol auch bei Raumtemperatur über Wochen hinweg eine stabile Verbindung und liegt in Form von polymeren Zickzack-Ketten vor. Diese Struktur liegt typischerweise auch bei ähnlichen Kaliumfluorenylen bzw. Kaliumcyclopentadienylen vor. Abweichungen von dieser polymeren Struktur treten vor allem bei der Zugabe von Kronenethern auf, wodurch in der Regel molekulare Strukturen entstehen. Gleiches gilt auch für derartige Verbindungen des Natriums. Neben etlichen polymeren Strukturen sind lediglich zwei dimere Verbindungen [136, 137] und die tetramere Verbindung [NaFlu(TMPDA)]₄ [138] mit Fluorenylliganden bekannt. Auch bei ähnlichen Ligandensystemen treten neben Monomeren und Polymeren immer nur zyklische Tetramere auf. Das zyklische hexamere Strukturmotiv der Verbindung **8b** wurde auch bei anderen Elementen in Komplexen mit Cp-ähnlichen Liganden bisher lediglich bei zwei Bleiverbindungen [139, 140] sowie einer Thalliumverbindung [141] beobachtet, weshalb die Struktur der Verbindung **8b** eine echte Besonderheit darstellt. Die Bildung der ungewöhnlichen Zyklen kann auf die sterisch anspruchsvoll substituierten Liganden zurückgeführt werden [139].

Ausgehend vom *in situ* erzeugten Lithiumfluorenyl konnten in Salzmetathesereaktionen das Zirconiumfluorenyl **8c** und das Neodymfluorenyl **8d** in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden. Die Verbindung **8c** löst sich direkt nach der Synthese in *n*-Heptan und kristallisiert beim Abkühlen auf Raumtemperatur in dunkelorange luftstabilen Blöcken, die allerdings nach ein bis zwei Tagen mit keinem der gängigen Lösungsmitteln mehr zu lösen waren. Beide Verbindungen wurden, wie auch andere ähnliche Komplexe, jeweils als Racemat erhalten; für das Vorliegen der *meso*-Form konnten keine Hinweise gefunden werden. Insbesondere die Arbeitsgruppe von *Alt* verweist in ihren Veröffentlichungen [106, 114] immer wieder darauf, dass durch verbleibende Spuren von THF die Stabilität von Fluorenylverbindungen aufgrund des *ring-slippage*-Effekts rapide abnimmt. Erst mit der strikten Vermeidung von THF in allen Syntheseschritten konnten zahlreiche unverbrückte Fluorenylkomplexe hergestellt werden.



Schema II.4.3: Synthese des Zirconiumfluorenyls **8c** (oben) und des Neodymfluorenyls **8d** (unten).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Lanthanoidtrihalogeniden in aromatischen Lösungsmitteln oder Alkanen ist die Verwendung von THF für Salzmetathesereaktionen

in diesen Fällen dennoch eine gute Alternative. Wie *Beletskaya* [142, 143] zeigte, wirkt sich in der Synthese der Lanthanoidfluorenyle $\text{Flu}_2\text{LnCl}_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Lu}$) die Verwendung von THF nicht auf die Stabilität der Produkte aus. Die erhaltenen *at*-Komplexe von *Beletskaya*, deren Struktur allerdings nur durch IR- und ^1H -NMR-Spektrografie bestimmt wurde, sind analog zur Verbindung **8d** aufgebaut. Somit ist **8d** der erste Bisfluorenylkomplex eines Lanthanoids, dessen Struktur durch Röntgendiffraktometrie gesichert wurde. Bei der Synthese wurde allerdings durch die Verwendung des DME-Addukts von Neodym^{III}-chlorid, welches sich hinreichend in Diethylether löst, auf THF verzichtet. Ob in diesem Fall die Anwesenheit von THF die Synthese tatsächlich stört, kann daher nicht mit Sicherheit gesagt werden. Durch Verwendung des Natrium- oder Kaliumfluorenyls als Ausgangsstoff für die Synthese kann die zusätzliche Koordination des Salzes möglicherweise verhindert werden. Die Verbindung **8d** kristallisiert aus Toluol in – je nach Größe – hellgrünen bis dunkelgelben Kristallen.

II.4.3 DFT-Berechnungen zur Stereochemie von **8c** und der Dimerisierung von **8**

Bei tetrasubstituierten Metallocenen, die an jedem Ring einen R- und einen R'-Rest tragen, können nach *Schlögl* [144] insgesamt drei mögliche Stereoisomere auftreten. Davon liegen zwei als Racemat vor und das dritte als *meso*-Verbindung, in Abbildung II.4.5 sind diese drei Stereoisomere grafisch am Beispiel eines 1,2,1',2'-tetrasubstituierten Ferrocens dargestellt.

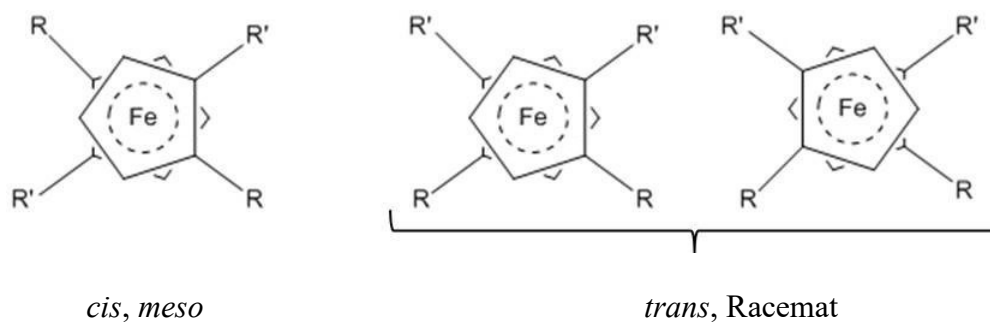
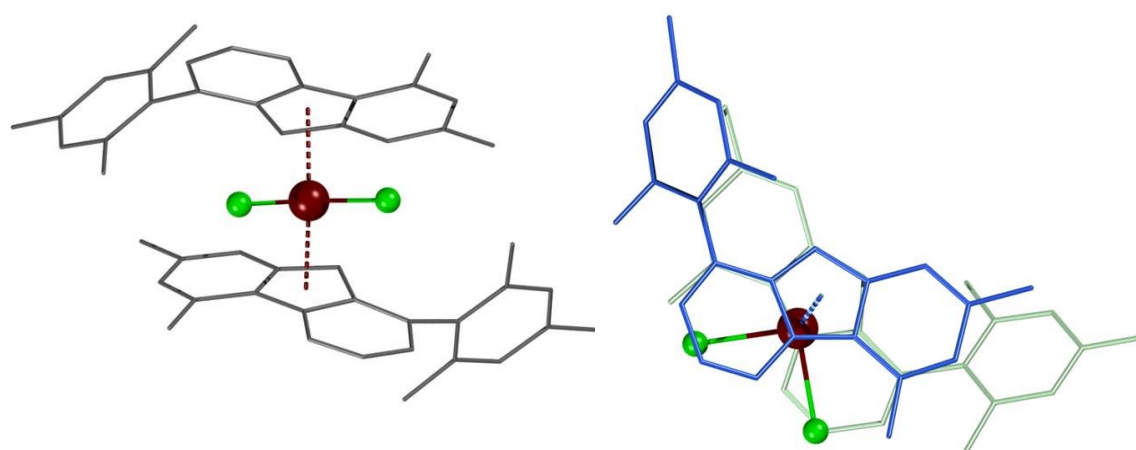


Abbildung II.4.5: Die drei möglichen Stereoisomere des tetrasubstituierten Ferrocens [144].

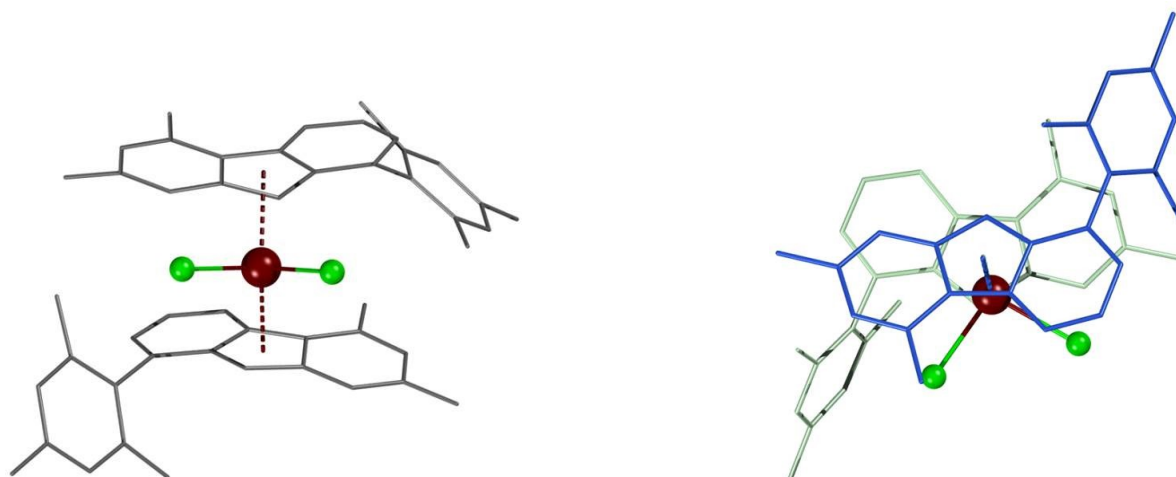
Die beiden Komplexe **8c** und **8d** können analog zum oben gezeigten Beispiel ebenso als tetrasubstituiertes Metallocen, welches durch die beiden zusätzlichen Chloroliganden ein abgewinkeltes Sandwich bildet, aufgefasst werden. Demnach können der Theorie zufolge zwei chirale *trans*-Konfigurationen und eine achirale *cis*-Konfiguration auftreten. In den röntgendiffraktometrischen Experimenten zur Strukturaufklärung konnten (wie auch bei der Vergleichsverbindung (MeFlu)₂ZrCl₂ [129]) bei den Verbindungen **8c** und **8d** nur die Racemate in *trans*-Konfiguration gefunden werden. Bei Ausbeuten des Racemats von 44% für **8c** und 55% für **8d** könnten sich die *meso*-Formen zwar gebildet haben, aber nicht auskristallisiert sein. Die Einheitlichkeit der Kristalle spricht auch nicht für das parallele Auskristallisieren beider Formen.

Um einen Hinweis darauf zu erhalten, warum jeweils nur das Racemat gefunden werden konnte, wurde die energetische Differenz der beiden Formen berechnet. Als Modellmoleküle wurden die Verbindung **8c** sowie deren *meso*-Form gewählt (Abb. II.4.6). Die Geometrie beider Strukturen wurde mit der Methode M06 und dem Basissatz 6-31G* optimiert, anschließend erfolgten die Überprüfung der Strukturen anhand einer Frequenzanalyse und die Berechnung der *single-point*-Energie der optimierten Struktur mit dem Basissatz 6-311+G**. Die Bildungsenthalpie der *meso*-Form liegt demzufolge lediglich 4,7 kJ/mol über der des Racemats. Da auch die deutlich weniger sperrige Verbindung (MeFlu)₂ZrCl₂ als Racemat vorliegt, können

sterische Gründe bei der Bildung der Fluorenyle vernachlässigt werden. Wahrscheinlich ist die Ursache eher in der Struktur des in der Metathese als Ausgangsstoff eingesetzten Lithiumfluorenyls zu suchen, durch welche die Orientierung der beiden Fluorenylliganden in der Salzmetathesereaktion bereits vorgegeben wird. Durch Variation des Alkalimetalls im Edukt kann die Orientierung der Fluorenylliganden bestimmt werden, *trans* im Natriumfluorenyl **8b** und *cis* im Kaliumfluorenyl **8a**, wodurch möglicherweise auch die *meso*-Form der Verbindungen **8c** und **8d** synthetisiert werden können.



8c (*trans*-Konfiguration)

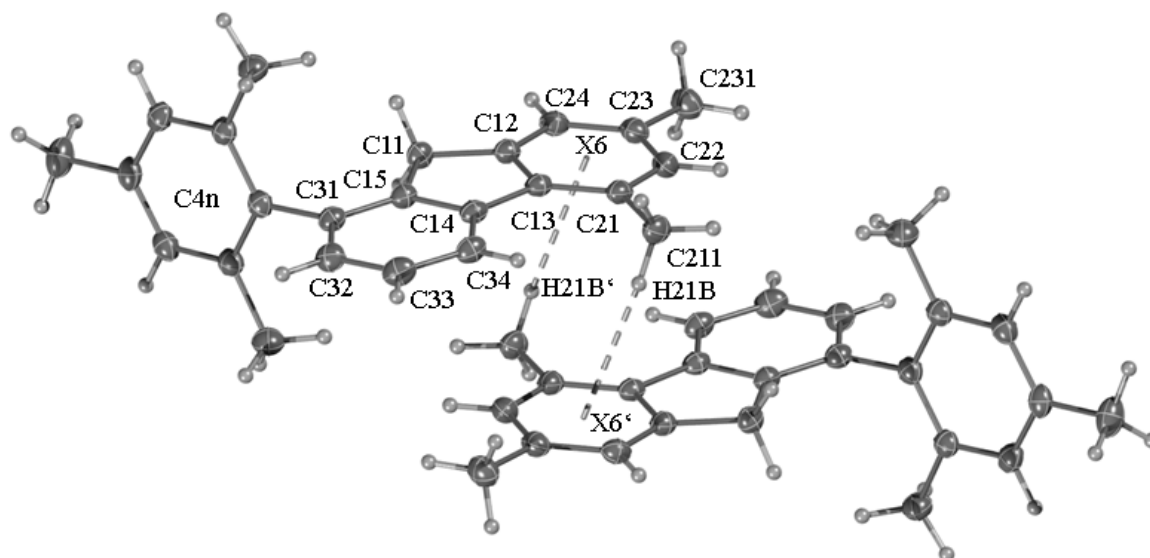


berechnete *meso*-Form der Verbindung **8c**

Abbildung II.4.6: Energieminimierte Strukturen der Verbindung **8c** in der gemessenen *trans*-Konfiguration (oben) und der theoretischen *cis*-Konfiguration (unten) optimiert auf M06 6-31G*-Niveau. Links ist jeweils die Seitenansicht dargestellt, rechts der Blick entlang der Achse durch die Mittelpunkte der C₅-Fragmente.

In den FD-massenspektrometrischen Analysen des Fluorens **8** wurden erstaunlicherweise stets auch schwächere Signale für exakt die doppelte Masse gefunden. Demnach müssen intermolekulare Kräfte existieren, die ein Dimer bei diesen extremen Bedingungen der Messung stabilisieren. Zur Quantifizierung dieser Kräfte wurden zunächst die Geometrie des Modellmoleküls 4-Methyl-Fluoren auf dem Niveau M06 6-311+G** optimiert und eine Frequenzanalyse auf gleichem Niveau durchgeführt. Der Vergleich mit dem ebenso berechneten Dimer zeigte nach Bereinigung der Nullpunktenergie eine Differenz in der Bildungsenergie von $-57,2$ kJ/mol. In der Kristallstruktur der Verbindung **8** deuten die Abstände der Wasserstoffatome der 4-Methylgruppe zum Zentrum eines annelierten Sechsrings des benachbarten Moleküls auf eine C–H · · π -Aren-Wechselwirkung hin. Typischerweise treten bei C–H · · π -Aren-Wechselwirkungen Bindungsenergien von -2 bis -6 kJ/mol auf [145]. Auch wenn es in jedem Dimer zwei solche Wechselwirkungen gibt, können das Verhalten in der Massenspektrometrie und die deutlich höhere berechnete Bindungsenergie der Dimere damit alleine nicht erklärt werden. Die parallel versetzte Anordnung der Fluorenylsubstituenten lässt vielmehr auf zusätzliche *London*-Dispersionskräfte schließen, welche die Dimere stabilisieren. Diese machen auch mit einer Größenordnung von -12 bis -21 kJ/mol den größten Anteil der Bindungsenergie von Benzoldimeren aus [146].

II.4.4 Kristallstrukturdaten des Fluorens FluMesH (8)



C11–C12	150,34(16)	C33–C32	139,03(19)
C11–C15	150,67(15)	C23–C24	139,32(17)
C14–C13	147,38(16)	C32–C31	139,91(17)
C15–C14	140,71(15)	C31–C41	149,65(16)
C13–C21	140,20(15)	H21B–X6	283,17(1)
C14–C34	140,09(16)	C12–C11–C15	103,03(9)
C21–C22	139,11(17)	C14–C15–C11	110,12(10)
C34–C33	138,87(18)	C15–C14–C13	108,34(9)
C22–C23	139,85(18)	C15–C31–C41–C46	94,64(13)

Abbildung II.4.7: Nummerierte Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] des Fluorens **8**. Die Ellipsoide von C stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Darstellung ohne Fehlordnung der Wasserstoffatome an den Methylgruppen C441 und C461. Symmetrieoperation ('): $-y, x-y, z$.

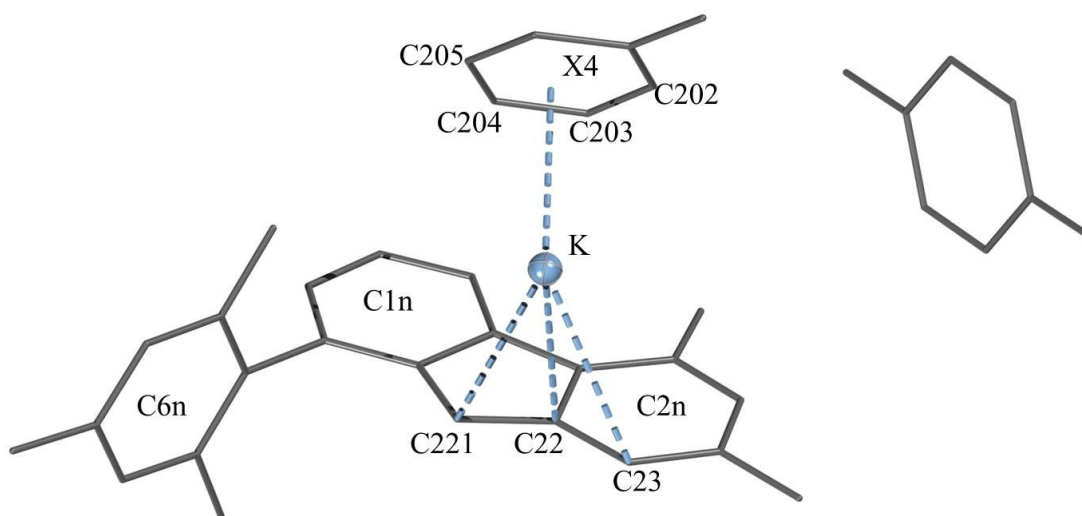
Das Fluoren **8** kristallisiert in dunkelbraunen Nadeln aus Ethanol in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$. In Abbildung II.4.7 ist die vereinfachte Molekülstruktur der im Festkörper dimer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können der Tabelle II.4.1 entnommen werden.

Die Monomere sind durch zwei C–H ··· π -Aren-Wechselwirkungen zwischen jeweils dem Wasserstoffatom H21B bzw. H21B' und dem Sechsring C12'/C13'/C21'→C23' bzw. C12/C13/C21→C23 mit dem Zentrum X6' bzw. X6 verbunden (Symmetrieoperation {'}: $-y, x-y, z$). Der Abstand H21B ··· X6' beträgt 283,17(1) pm. Die parallel versetzte

Anordnung der Fluoren-Einheiten lässt zusätzlich auf *London*-Dispersionskräfte schließen (vgl. II.4.3). Die kürzesten intermolekularen C · · · C-Abstände liegen bei 356,0(2) pm für C22 · · · C34' und bei 359,1 pm für C13 · · · C21'. Das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom C11 ist mit den beiden angrenzenden aromatischen C₆-Ringen mit einer Bindungslänge von C11–C12 150,34(16) pm bzw. C11–C15 150,67(15) pm verbunden, was den zu erwartenden Werten entspricht. Die Bindung C13–C14, welche die zweite Verbindung der beiden aromatischen Systeme darstellt, ist mit 147,38(16) pm im Vergleich zum unsubstituierten Fluoren mit 149,1 pm [147] leicht verkürzt. Die restlichen C–C-Bindungen liegen jeweils im zu erwartenden Bereich. Das Fluoren **8** weicht mit seiner leicht gebogenen Form auffällig stark von einer planaren Struktur ab. C32 und C22 ragen dabei mit einem Abstand von 10,06(14) pm bzw. 8,02(13) pm am weitesten aus der durch die Atome C11→15,21→24,31→34 definierten Ebene heraus. Der Mesitylrest steht mit einem Torsionswinkel von 94,64(13)° zum gebundenen C₆-Ring C14→15,31→34.

Tabelle II.4.1: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Fluorens FluMesH (**8**).

Summenformel	C ₂₄ H ₂₄	Formeleinheiten	18
Molmasse [g/mol]	312,43	Daten / Parameter	4558 / 222
Temperatur [K]	193(2)	GOF	1,797
Kristallsystem	Trigonal	R1	0,0478
Raumgruppe	R $\bar{3}$	wR2	0,1431
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	3502,76(9)	<i>α</i>	90,00
<i>b</i>	3502,76(9)	<i>β</i>	90,00
<i>c</i>	768,44 (2)	<i>γ</i>	120,00

II.4.5 Kristallstrukturdaten von FluMesK · 1,5 C₇H₈ (**8a**)

K–C221	303,6(3)	K–C203	320,7(4)
K–C22	293,6(3)	K–C204	317,5(4)
K–C23	324,1(4)	K–C205	325,5(4)
K–C221'	304,2(3)	K–X4 (C202→205)	299,2(1)
K–C11'	306,7(4)	K–X5	281,1(1)
K–C12'	309,9(3)	(C11→12,21,22,221)	142,0(4)
K–C21'	307,2(3)	C221–C11	128,76(3)
K–C22'	304,2(3)	X4–K–X5	105,99(7)
K–C202	331,0(4)	X4–K–C22	92,8(4)

Abbildung II.4.8: Nummerierte Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [pm, °] der Verbindung **8a**. Die Ellipsoide von K stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt. Das Toluolmolekül, welches keine Wechselwirkungen mit dem Kalium eingeht, liegt nur zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit und ist fehlgeordnet.

Die Verbindung **8a** kristallisiert in gelben Kristallen aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In Abbildung II.4.8 ist die asymmetrische Einheit der im Festkörper polymer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können der Tabelle II.4.2 entnommen werden.

Das Kaliumatom ist zum einen mit einer η^3 -Bindung an die Kohlenstoffatome C221, C22 und C23 des Fluorenylliganden koordiniert. Zum anderen wird seine Koordinationssphäre durch eine η^4 -Koordination an ein Toluol-Lösungsmittelmolekül abgesättigt. Das zweite Toluolmolekül ist fehlgeordnet, geht keine Wechselwirkungen mit dem Metallatom ein

und liegt nur zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit. Aus einer dritten $K \cdots \pi$ -Aren-Wechselwirkung mit η^5 -Bindung an den zentralen C_5 -Ring eines weiteren symmetrieäquivalenten Fluorenylliganden ergibt sich die polymere Struktur in Form langer Zickzack Stränge, in deren Zwischenräumen Toluol kokristallisiert (Abb. II.4.9).

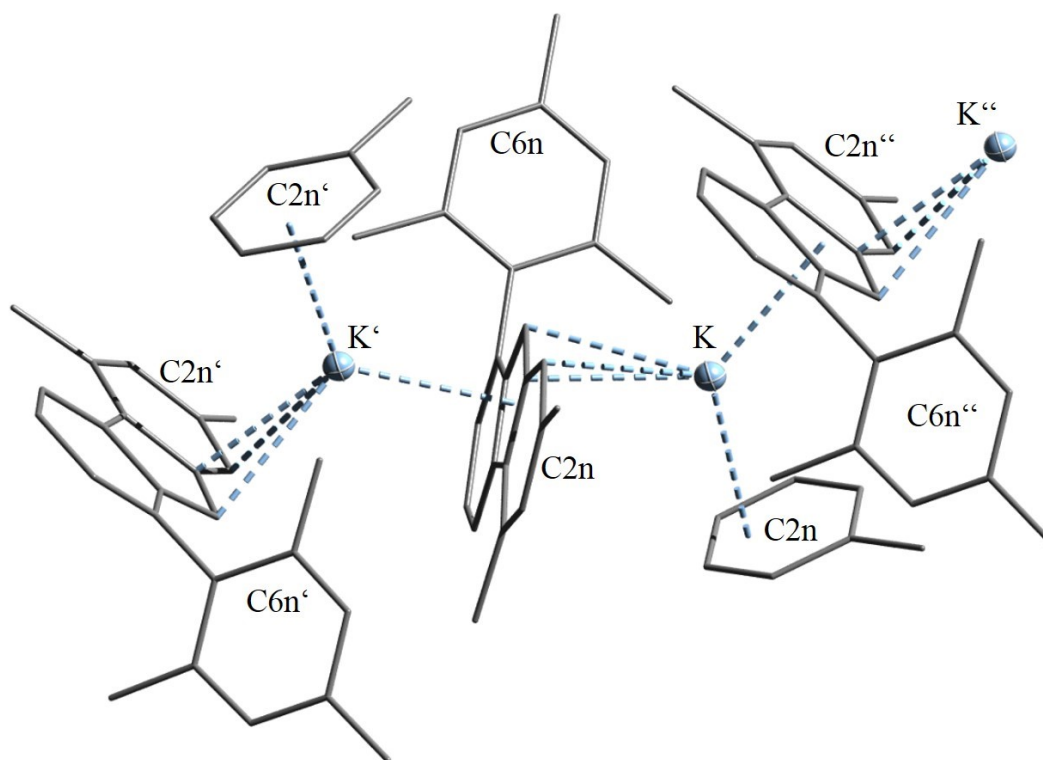


Abbildung II.4.9: Ausschnitt aus dem polymeren Strang der Verbindung **8a**. Die Fortsetzung des Polymers wird durch die die Symmetrieeoperationen $K \rightarrow K'$: $1-x, -0,5+y, 1,5-z$ und $K \rightarrow K''$: $1-x, 0,5+y, 1,5-z$ erzeugt.

Die Fluorenylgrundgerüste stehen in einem Winkel von $63,32(4)^\circ$ aufeinander, die Mesitylreste gehen keine Wechselwirkungen mit dem Zentralatom ein, sorgen allerdings für eine größere sterische Abschirmung und stehen mit $87,7(4)^\circ$ zum Fluorenylrest. Die Umgebung des Kaliumatoms kann als verzerrt trigonal planar bezeichnet werden, die drei Bindungswinkel betragen $X4-K-X5'$ $128,76(3)^\circ$, $X4-K-C22$ $105,99(7)^\circ$ und $C22-K-X5'$ $125,23(7)^\circ$. Im Gegensatz zur Verbindung **8** liegen die Kohlenstoffatome des Fluorenylgrundgerüsts bei Verbindung **8a** nahezu in einer Ebene. Am weitesten aus der Ebene heraus ragt wie auch bei **8** die Position des Kohlenstoffs C24, hier aber lediglich mit 3 pm. Außerdem verringern sich erwartungsgemäß die Bindungslängen der Bindungen C221-C22 bzw. C221-C11 um etwa 9 pm, was auf die vollständige Aromatisierung des zentralen C_5 -Rings hinweist und mit der Änderung der Hybridisierung des C221-Kohlenstoffs von sp^3 auf sp^2 einhergeht. Die äußeren C-C-Bindungen der

annelierten C₆-Ringe besitzen auffällig verkürzte Bindungslängen C13–C14 137,8(5) pm, C15–C16 137,2(4) pm, C23–C24 136,2(5) pm und C25–C26 137,0(5) pm, die daran angrenzenden Bindungen liegen mit C11–C16 141,6(5) pm, C14–C15 139,7(5) pm und C12–C13 142,0(4) pm im Bereich von konjugierten Doppelbindungen.

Tabelle II.4.2: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindung FluMesK · 1,5 C₇H₈ (**8a**).

Summenformel	C _{34,5} H ₃₅ K	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	488,73	Daten / Parameter	6503 / 327
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,785
Kristallsystem	Monoklin	R1	0,0571
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	wR2	0,1248
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	1061,74(13)	<i>α</i>	90,00
<i>b</i>	1098,60(13)	<i>β</i>	100,148(4)
<i>c</i>	2388,7 (3)	<i>γ</i>	90,00

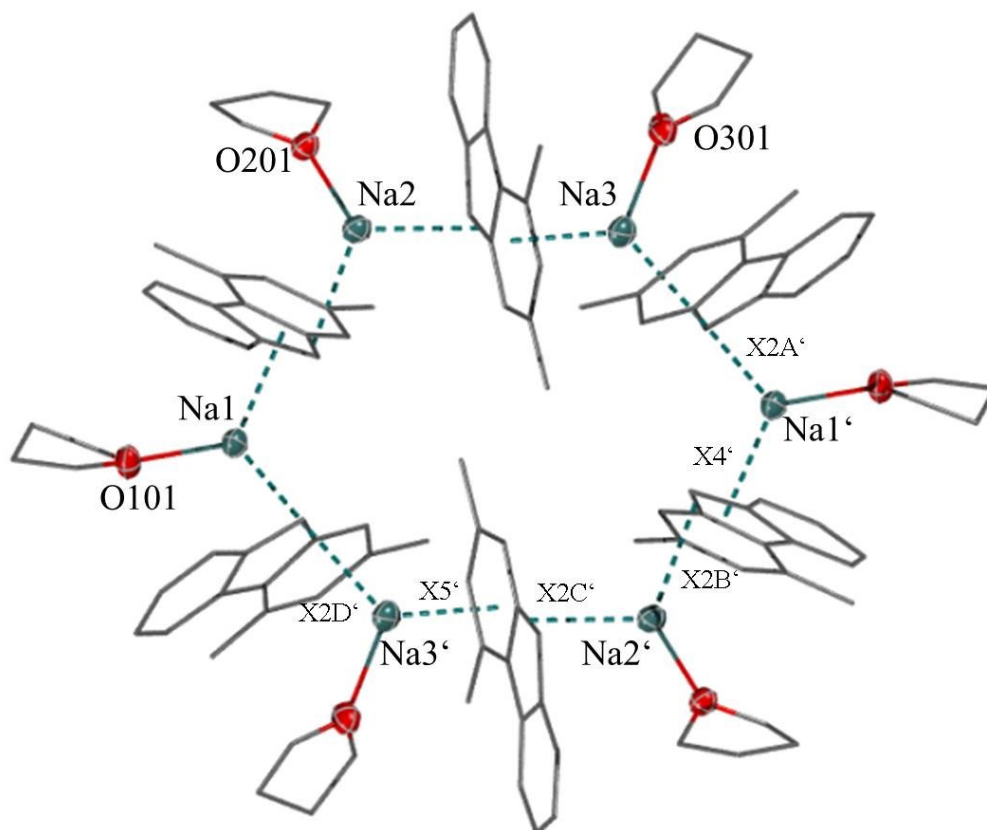
II.4.6 Kristallstrukturdaten von $(\text{FluMesNa})_6 \cdot (\text{THF})_6$ (**8b**)

Abbildung II.4.10: Teilnummerierte Molekülstruktur der Verbindung **8b**. Die Ellipsoide von Na und O stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Mesitylreste sowie der Wasserstoffatome verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt. Die mit einem Apostroph gekennzeichneten Atome wurden durch die Symmetrieoperation $(-x, -y, -z)$ erzeugt.

Die Verbindung **8b** kristallisiert in gelben Platten aus Toluol in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung II.4.10 ist die vereinfachte Molekülstruktur der im Festkörper hexamer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können der Tabelle II.4.3 entnommen werden.

Der Komplex liegt in Form eines abgeplatteten Rotationsellipsoids vor, die äquatoriale Ebene wird aus einem Sechsring in Sesselkonformation gebildet, dessen Ecken jeweils mit Natriumatomen besetzt sind. Die Spitzen des Sessels liegen dabei 72 pm außerhalb der Ebene (Abb. II.4.11). Zur Absättigung der Koordinationssphäre ist an jedes Natriumatom ein THF-Molekül koordiniert. Die Sauerstoffatome der sechs THF-Moleküle sind in flacherer Sesselkonformation angeordnet, die Spitzen liegen nur 12 pm außerhalb der aufgespannten Ebene. Zwischen den Natriumatomen liegen

annähernd senkrecht die Fluorenylliganden alternierend angeordnet und schließen mit den jeweils nach oben oder unten zum Pol gerichteten

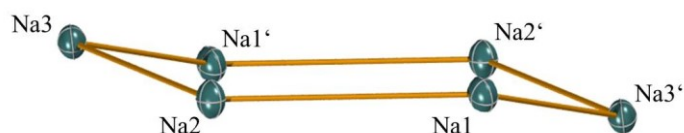


Abbildung II.4.11: Die Natriumionen der Verbindung **8b** sind in einem Sechseck in Sesselkonformation angeordnet.

Mesitylresten das Rotationsellipsoid. Aufgrund der vorliegenden C_i -Symmetrie und der drei symmetrieunabhängigen Natriumfluorenid-Einheiten kann der Komplex in drei unterschiedliche Fragmente aufgeteilt werden (Abb. II.4.12). Jedes der Fragmente besteht aus einem Fluorenylmolekül, welches an die beiden benachbarten Natriumatome unterschiedlich koordiniert ist. Die bei allen Natriumatomen mindestens einmal vorkommende η^2 -Koordinations geht dabei stets von den gleichen Positionen des Liganden aus (C11–C12, C61–C62, C111–C112). Zusätzlich dazu finden sich noch eine η^4 -Koordinations des Na1 zum C₅-Ring eines Fluorenylliganden (**8b-1**) sowie eine η^5 -Koordinations des Na3 zu einem annelierten C₆-Ring des Liganden (**8b-2**).

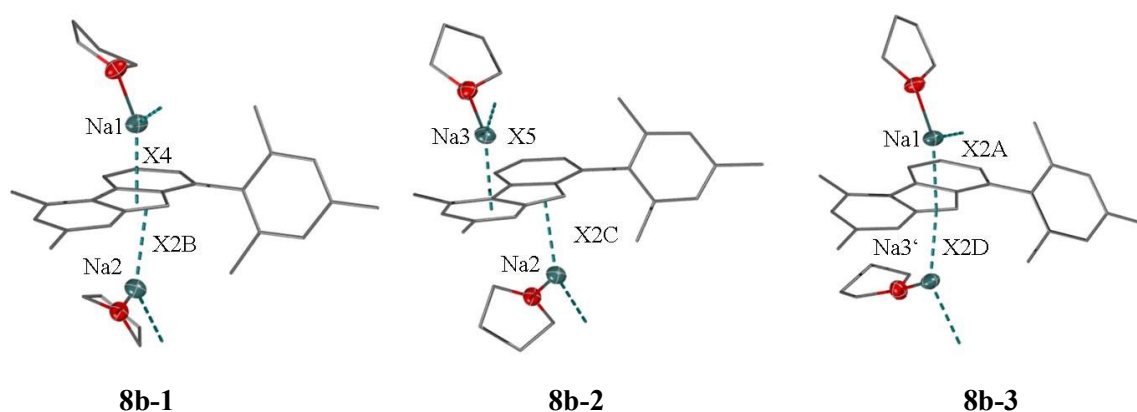


Abbildung II.4.12: Die drei Fragmente der Verbindung **8b**, aus denen der sechsgliedrige Ring zusammengesetzt ist. Die Bindungslängen [pm] betragen: Na1–X4 252,1(2), Na1–X2A 256,2(2), Na2–X2B 256,7(2), Na2–X2C 259,0(2), Na3–X5 241,8(2), Na3–X2D 248,4(2).

Die Na–C-Bindungen Na1–C12 259,3(4) pm, Na2–C62 258,9(4) pm und besonders die Bindung Na3–C12 255,0(4) pm zählen mit Bindungslängen von unter 260 pm zu den sehr kurzen Bindungen. Ähnliche Bindungslängen werden in den Vergleichsverbindungen [NaFlu(PMDTA)] und [NaFlu(TMPDA)]₄ beobachtet [138]. Kürzere Bindungen wurden lediglich im basenfreien Komplex NaFlu [148] mit einem Na–C-Abstand von 248,3(3) pm gemessen. Dieser außergewöhnlich kurze Bindungsabstand ist allerdings auf die geringe Koordinationszahl von CN = 3 zurückzuführen, das beschriebene Natriumatom wird propellerförmig von drei Fluorenylliganden umgeben.

Die C–C-Abstände in der Verbindung NaFlu [148] sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch, was auf ein zusammenhängendes konjugiertes π -System hindeutet. Die Bindungslängen und Bindungswinkel in den Verbindungen [NaFlu(PMDTA)] und [NaFlu(TMPDA)]₄ [138] weisen wie auch in den Verbindungen **8a** und **8b** stark unterschiedliche C–C-Abstände im Fluorenyl und Abweichungen vom idealen 120°-Winkel in den annelierten C₆-Ringen auf, was eine Störung des π -Systems zur Folge hat. Wie dies für die Verbindung **8a** bereits beschrieben wurde, deuten auch bei der Verbindung **8b** die Bindungslängen der C₅-Ringe auf ein zentrales delokalisiertes π -System hin. Die vier äußeren Bindungen in den Fluorenylresten (bspw. im Fragment **8b-1**: C71–C72, C73–C74, C81–C82, C83–C84) haben eine gemittelte Bindungslänge von 137,3 pm und damit einen hohen Doppelbindungscharakter. Die Bindung C73–C74, welche ebenfalls in dieser Position liegt, ist mit 134,9(6) pm die kürzeste C–C-Bindung innerhalb der Verbindung **8b**. In Abbildung II.4.13 sind die Bindungsverhältnisse innerhalb des Fluorenylliganden des Fragments **8b-1** exemplarisch für alle drei Fragmente dargestellt.

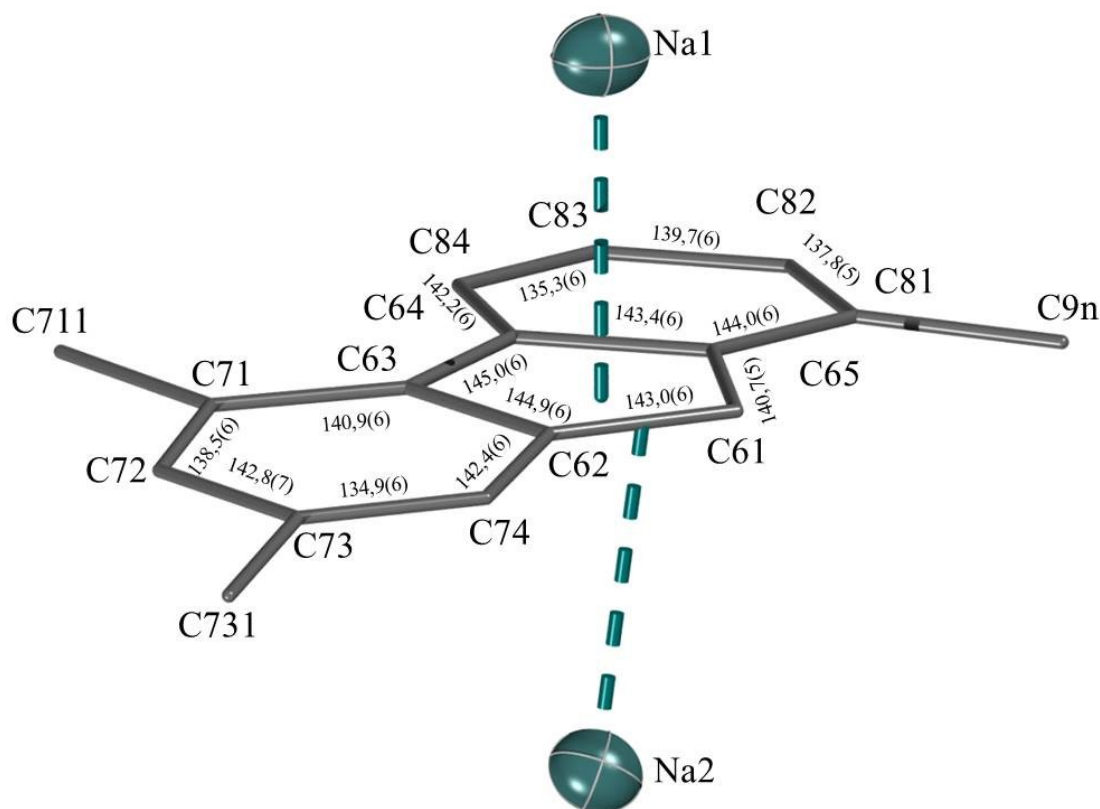


Abbildung II.4.13: Fragment **8b-1** mit Beschriftung der Atome und wichtigen Bindungslängen [pm]. Zur besseren Übersicht wurden auf die Darstellung des Mesitylrests C9n und der Wasserstoffatome verzichtet.

Im Fragment **8b-1** sind die beiden Bindungen des C5-Rings C61–C62 und C61–C65 unsymmetrisch, dies trifft auch auf das Fragment **8b-3** mit C11–C12 140,3(6) pm und C11–C15 142,5(6) pm zu. Im Fragment **8b-2** sind diese Bindungen dagegen mit C111–C112 142,1(6) pm und C111–C115 142,0(6) pm symmetrisch, obwohl die beiden koordinierten Natriumionen Na2 und Na3 stark mit dem Kohlenstoffatom C112, welches direkt an einer der Bindungen beteiligt ist, wechselwirken. Auffällig lange Bindungen sind an den Verknüpfungen der beiden annelierten C₆-Ringe zu finden. Insbesondere die Bindung C112–C113 im Fragment **8b-2** weist mit 147,4(7) pm die gleiche Bindungslänge auf wie im Proliganden **8** und ist damit die längste C–C-Bindung im Komplex **8b**. Durch die alternierende Anordnung der Fluorenylliganden haben die Mesitylsubstituenten ausreichend Platz zur Verfügung, die Torsionswinkel betragen C82–C81–C91–C92 75,5(6)°, C42–C41–C31–C32 –87,8(6)° und C132–C131–C141–C142 97,0(5)°.

Tabelle II.4.3: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (FluMesNa)₆ · (THF)₆ (**8b**).

Summenformel	C ₁₀₅ H ₁₁₇ Na ₃ O ₃	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1495,96	Daten / Parameter	21104 / 1019
Temperatur [K]	120(2)	GOF	1,580
Kristallsystem	Triklin	R1	0,1262
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,3526
Metrik [pm, °]			
<i>a</i>	1449,11(9)	α	109,970(5)
<i>b</i>	1818,69(10)	β	105,340(5)
<i>c</i>	1891,56 (11)	γ	98,890(5)

II.4.7 Kristallstrukturdaten von FluMes₂ZrCl₂ (**8c**) und FluMes₂NdCl₂Li · DME (**8d**)

Das Zirconiumfluorenyl **8c** kristallisiert in hellroten Kristallen aus *n*-Heptan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In Abbildung II.4.14 ist die vereinfachte Molekülstruktur der im Festkörper monomer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können den Tabellen II.4.4 und II.4.5 entnommen werden.

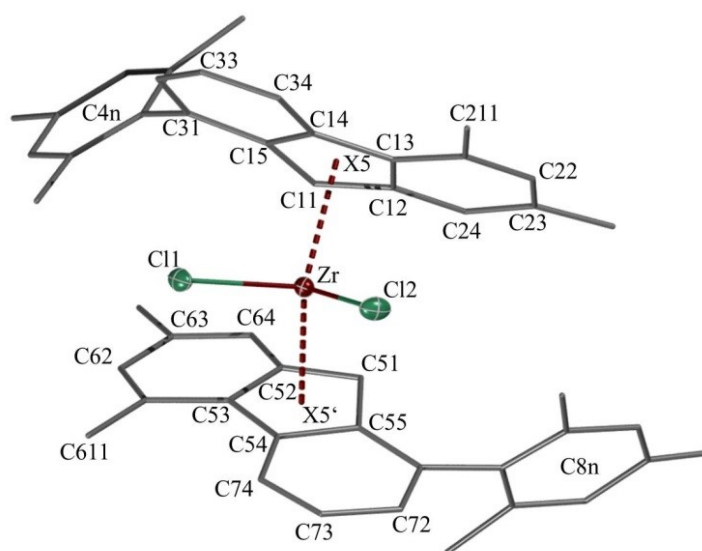
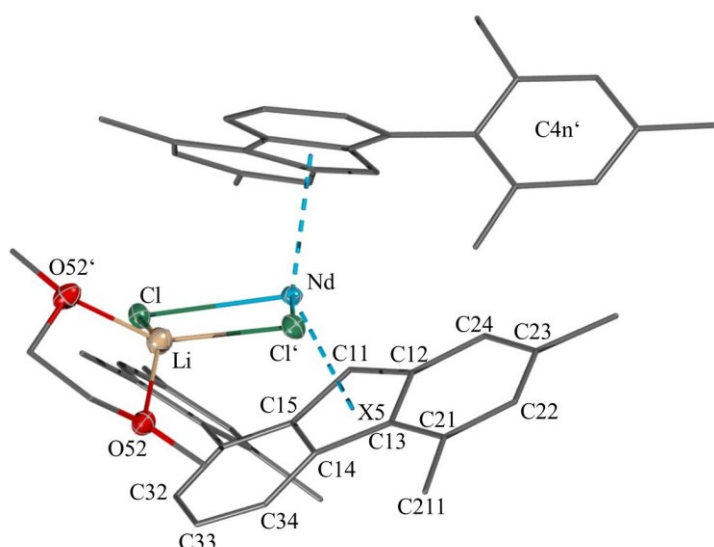


Abbildung II.4.14: Nummerierte Molekülstruktur der Verbindung **8c**. Die Ellipsoide von Zr und Cl stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet, die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt.

Das Neodymfluorenyl **8d** kristallisiert je nach Größe der Kristalle in hellgrünen bis gelben Kristallen aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Das Molekül ist C_2 -symmetrisch (Symmetrieoperation $-x, y, 2,5-z$), die Drehachse verläuft entlang der Verbindungsachse zwischen dem Lithium- und dem Neodymion. In Abbildung II.4.15 ist die vereinfachte Molekülstruktur der im Festkörper monomer vorliegenden Verbindung dargestellt, weitere Parameter können den Tabelle II.4.4 und II.4.5 entnommen werden.

Abbildung II.4.15: Nummerierte Molekülstruktur der Verbindung **8d**. Die Ellipsoide von Nd, Cl, Li und O stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet und die Kohlenstoffatome sind nur schematisch dargestellt.



Die Zirconium- und Neodymatome der chiralen Komplexe **8c** und **8d** sind über η^5 -Bindungen an jeweils zwei in *trans*-Konfiguration angeordnete Fluorenylliganden koordiniert. Durch zusätzliche Koordination von zwei Chloroliganden winkelt sich die Sandwich-Struktur ab, wodurch die Metallzentren in einer tetraedrischen Umgebung liegen. Durch die jeweils spitzen Cl–M–Cl- und stumpfen X5–M–X5'-Winkel ergibt sich eine starke Verzerrung des Tetraeders. Der Winkel Cl–Zr–Cl liegt mit $91,43(3)^\circ$ leicht unterhalb der Werte der Vergleichsverbindungen (vgl. Tab. II.4.4). Der Cl–Nd–Cl-Winkel ist im Vergleich dazu mit $80,80(2)^\circ$ merklich kleiner. Grund hierfür ist das kleine Lithiumatom, welches zwischen den beiden Chloratomen sitzt und eine attraktive Wechselwirkung auf diese ausübt. Die Abwinkelung der beiden Fluorenylliganden ist mit X5–M–X5' von $132,22(1)^\circ$ für **8c** bzw. $128,65(1)^\circ$ für **8d** vergleichbar mit Werten von sterisch deutlich weniger anspruchsvollen Fluorenylkomplexen (vgl. Tab. II.4.4). Die Bindungsabstände der Metallzentren zu den C–H-Kohlenstoffatomen (C11 und C51) sind verglichen mit den Abständen zu den restlichen quarternären Kohlenstoffatomen des C₅-Rings signifikant kürzer. Im Unterschied zu den Cp-Liganden ist dies bei den Fluorenylliganden aufgrund stärker lokalisierter Ladung am C–H-Kohlenstoffatom grundsätzlich zu beobachten. Bei der Zirconiumverbindung **8c** ist diese Bindung mit $246,6(3)$ pm bzw. $247,8(3)$ pm um etwa 5 bis 7 pm länger als bei den vergleichbaren Verbindungen, die durchschnittlichen Bindungslängen sind mit $258,9$ pm bzw. $256,6$ pm dennoch nahe an denen von (MeFlu)₂ZrCl₂ mit $257,1$ pm und Flu₂ZrCl₂ mit $255,9$ pm. Der durchschnittliche Metall–Kohlenstoff-Bindungsabstand in der Neodymverbindung **8d** liegt mit $277,1$ pm im normalen Bereich verglichen mit dem Wert der ähnlichen Sandwichverbindung ((Me₃Si)₂Cp)₂NdCl₂Li(THF)₂ [149] von $276,4$ pm.

Die Fluorenylliganden der beiden Verbindungen sind jeweils so gegeneinander verdreht, dass die sperrigen Mesitylsubstituenten in nahezu entgegengesetzter Richtung voneinander weg stehen. Durch leichte Drehung (**8c** $-64,9(4)^\circ$ / $-70,9(4)^\circ$; **8d** $64,8(3)^\circ$) sind die *ortho*-Methylgruppen so angeordnet, dass diese bei Abständen von **8c** C11 ··· H42C $259,72(9)$ pm, Cl2 ··· H82C $266,11(8)$ pm und **8d** Cl ··· H42B $265,17(7)$ pm mit den benachbarten Chloroliganden wechselwirken können. Für die Verbindung **8c** kann zusätzlich noch eine Wechselwirkung der Chloroliganden mit den Methylgruppen C211 ($279,53(7)$ pm) und C611 ($274,05(6)$ pm) diskutiert werden (vgl. Abb. II.4.16). Durch die Gesamtheit dieser Wechselwirkungen wird die Verschiebung der Fluorenylliganden erschwert, was den *ring-slippage*-Effekt verringert und damit zur

Stabilisierung der beiden Komplexe beiträgt. Diese Wechselwirkungen treten auch in Lösung auf und werden anhand der Verschiebung dieser Protonen ins Tieffeld im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **8c** sichtbar, Verbindung **8d** ist paramagnetisch (vgl. Kapitel II.4.8).

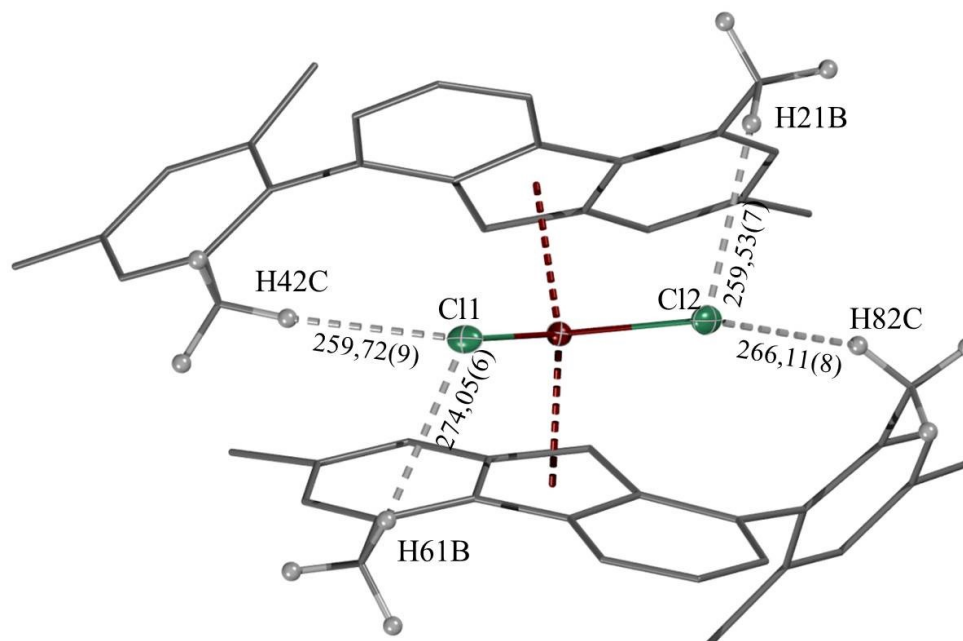


Abbildung II.4.16: Darstellung der Abstände [pm] zwischen den beiden Chloroliganden und den benachbarten Methylgruppen der Verbindung **8c**.

Wie dies bereits für die Kalium- und Natriumfluorenyle **8a** und **8b** beschrieben wurde, liegt auch bei den Verbindungen **8c** und **8d** ein zentrales konjugiertes fünfgliedriges System mit Bindungslängen zwischen 142,0(3) pm und 146,4(4) pm vor, wobei die kürzeren Abstände an den C–H-Positionen und die längeren in der Verbindung der beiden C_6 -Ringe gemessen werden.

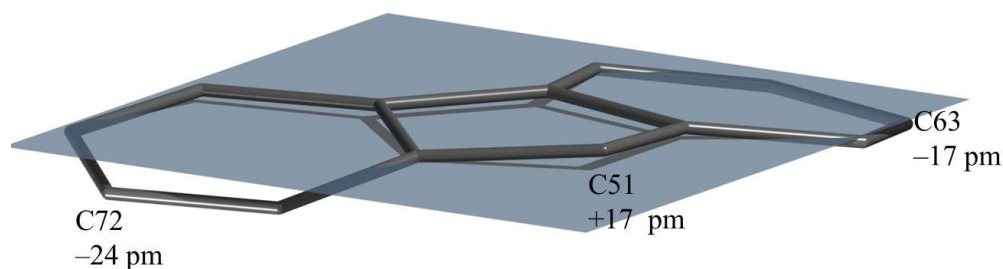


Abbildung II.4.17: Darstellung der konkaven Krümmung der Fluorenylliganden am Beispiel eines Liganden der Verbindung **8c**. Zur besseren Übersicht ist lediglich das Fluoren-Grundgerüst dargestellt. Die angegebenen Längen stellen die Entfernungen zur eingezeichneten Ausgleichsebene durch alle Kohlenstoffatome dar.

Außerdem weisen auch hier die beiden äußeren Bindungen der C₆-Ringe mit Bindungslängen zwischen 136,1(4) pm und 138,9(3) pm einen hohen Doppelbindungscharakter auf. Im Unterschied zu den Verbindungen **8a** und **8b** zeigen die Fluorenylliganden eine starke konkave Krümmung, wobei die C–H-Position des Fünfrings besonders weit zum Metallzentrum geneigt ist. In der Abbildung II.4.17 ist die Krümmung am Beispiel eines der Liganden der Zirconiumverbindung **8c** dargestellt.

Tabelle II.4.4: Ausgewählte Strukturparameter [pm, °] zur Röntgenstrukturanalyse der Fluorenyle FluMes₂ZrCl₂ (**8c**) und FluMes₂NdCl₂Li · DME (**8d**).

Lit.	8c diese Arbeit	(MeFlu) ₂ ZrCl ₂ [129]	Flu ₂ ZrCl ₂ [124]	8d diese Arbeit	FluNdI ₂ (py) ₃ [150]
M–X	241,40(7) 240,36(8)	240,8(2)	241,6(2) 242,5(2)	270,54(6)	317,58(8) 313,34(8)
M–C11	246,6(3)	241,5(8)	239,7(10)	270,2(2)	267,1 ^a
M–C12	256,5(2)	253,5(8)	255,5(10)	276,5(2)	286,3 ^a
M–C13	263,7(2)	265,5(8)	263,5(10)	280,1(2)	292,9 ^a
M–C14	264,7(3)	266,9(7)	264,5(10)	279,6(2)	286,6 ^a
M–C15	262,8(3)	257,9(8)	256,2(10)	279,3(2)	275,5 ^a
M–C51	247,8(3)		239,5(10)		
M–C52	257,9(3)		258,9(10)		
M–C53	258,4(2)		280,1(10)		
M–C54	257,6(2)		280,7(10)		
M–C55	261,1(3)		256,1(10)		
M–X5	228,2(3) 228,6(2)	227,1 ^a		248,8(1)	254,2 ^a
C21–C22	137,2(4)			137,7(3)	
C23–C24	137,2(4)			136,2(3)	
X–M–X	91,43(3)	95,59(3)	93,6(1)	80,80(2)	157,81(2)
X5–M–X5'	132,22(1)	135,07(6)	125,5(1)	128,65(1)	
C32–C31–C41–C42	–64,9(4)			64,8(3)	
C72–C71–C81–C82	–70,9(4)				

^a Für diese Bindungslängen wurden in der Literatur keine Fehler angegeben.

Tabelle II.4.5: Ausgewählte Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Fluorenyle FluMes₂ZrCl₂ (**8c**) und FluMes₂NdCl₂Li · DME (**8d**).

	8c	8d
Summenformel	C ₄₈ H ₄₆ Cl ₂ Zr	C ₂₆ H ₂₉ ClLi _{0,5} Nd _{0,5} O
Molmasse [g/mol]	784,97	468,53
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Formeleinheiten	2	8
Daten / Parameter	9007 / 470	5443 / 269
GOF	1,030	1,070
R1	0,0432	0,0298
wR2	0,1092	0,0688
Metrik [pm, °]		
<i>a</i>	829,03(3)	2087,92(7)
<i>b</i>	1481,43(5)	1559,55(5)
<i>c</i>	1721,2 (7)	1570,93 (7)
<i>α</i>	67,736(1)	90,00
<i>β</i>	76,240(1)	116,957(1)
<i>γ</i>	82,082(1)	90,00

II.4.8 Spektroskopische Untersuchungen des Fluorens **8** und der Fluorenyle **8a - 8d**

Zur Sicherung der Struktur und der vollständigen Charakterisierung wurden für das Fluoren **8** und für seine Verbindungen **8a - d** ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Um die Signale den Atomkernen zuordnen zu können, wurde auf die zweidimensionalen NMR-Verfahren cosy, hsqc und hmhc zurückgegriffen. Für das Fluoren **8** gelang so die Zuordnung aller Signale, mit Ausnahme der ^{13}C -Resonanzen der fünf Methylgruppen, da diese in ihrer chemischen Verschiebung zu ähnlich sind (vgl. Tab. II.4.6 und II.4.7).

Tabelle II.4.6: Chemische Verschiebungen des ^1H -NMR-Spektrums von FluMesH (**8**) und Zirconiumfluorenyl (**8c**).

		8	8c
2	d, 1H	7,83	7,67
3	t, 1H	7,37	7,22
4	d, 1H	7,03	6,95
51	s, 3H	2,55	2,50
6	s, 1H	6,86	6,56
71	s, 3H	2,23	2,15
8	s, 1H	6,97	6,75
9	s, 2H	3,43	4,94 (50°C,2H)
151	s, 6H	1,99	1,83; 2,37
16	s, 2H	6,92	6,84; 6,90
171	s, 3H	2,25	2,19

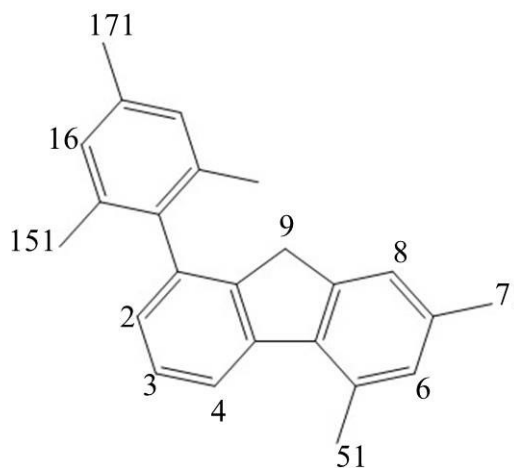
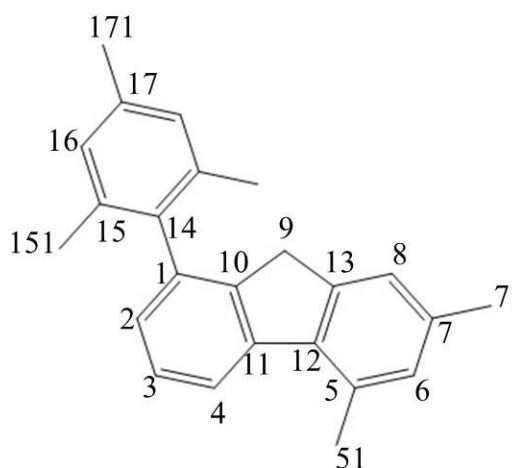


Tabelle II.4.7: Chemische Verschiebungen des ^{13}C -NMR-Spektrums von FluMesH (**8**).

1	143,6	10	142,4
2	121,9	11	138,5
3	128,6	12	137,9
4	126,8	13	144,2
5	132,9	14	137,9
6	130,3	15	135,7
7	136,3	16	128,8
8	123,6	17	136,7
9	36,8		



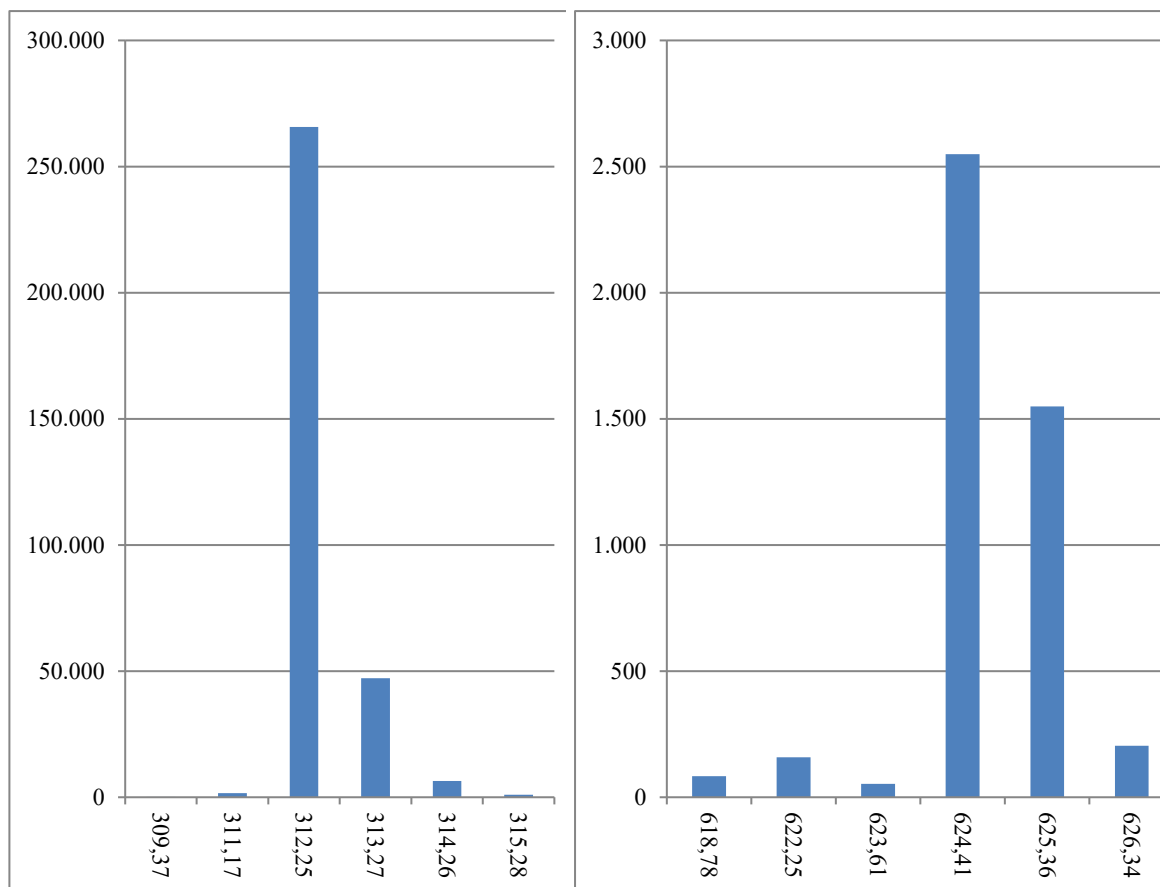


Abbildung II.4.18: Ausschnitte eines Massenspektrogramms des Fluorens **8**. Links sind die Signale des Monomers zu sehen, rechts die Signale des Dimers. Die Intensität der Signale des Monomers ist um den Faktor 100 höher.

In Abbildung II.4.18 werden die beiden relevanten Ausschnitte aus dem Massenspektrogramm des Fluorens **8** gezeigt. Die Intensität der Massen des Dimers wurde zur besseren Übersichtlichkeit um den Faktor 100 erhöht. Die Fehler der berechneten und gemessenen Massen sind mit $312,44763 / 312,44211$ u für das Monomer und $624,89526 / 624,62912$ u für das Dimer vernachlässigbar.

Die Signale in den ^1H - und insbesondere in den ^{13}C -NMR-Spektren der Alkalimetallfluorenylkomplexe **8a** und **8b** sind alle sehr stark verbreitert. Die für die Fluorenyle typischen niedrigen Energiebarrieren für haptotrope Verschiebungen bewirken die ständige Fluktuation der Metallkationen. Dieses sich schnell verändernde dynamische Gefüge kann mit der langsamen Methode der NMR-Spektroskopie nicht hinreichend aufgelöst werden. Dies hat zur Folge, dass bei den ^1H -NMR-Spektren die Multiplizität verloren geht und sich bei den ^{13}C -NMR-Spektren, insbesondere bei den quaternären Kohlenstoffatomen, die Signale nur noch schwach vom Grundrauschen abheben.

Außerdem ist in allen NMR-Spektren der zuvor im Vakuum getrockneten Kristalle stets das Fluoren **8** zu finden, dessen Signale die der Fluorenyle teilweise überlagert. Röntgenspektroskopisch konnten in den Kristallen keine Spuren des Fluorens **8** mehr nachgewiesen werden. Über dieses Auftreten des freien Proliganden im NMR-Spektrum wird auch von *Olbrich* [148] berichtet, der Natriumfluorenid synthetisierte und charakterisierte.

Die Kristalle des Kalium-Fluorenyls **8a** verlieren beim Trocknen im Hochvakuum das kokristallisierte Lösungsmittel, was sich im Verblässen und der sehr schlechten Löslichkeit der zuvor intensiv gelben Kristalle äußert. Um den Komplex dennoch NMR-spektroskopisch untersuchen zu können, wurde die Verbindung im Milligramm-Maßstab in deuteriertem Benzol synthetisiert und anschließend die erhaltene Lösung direkt vermessen. Neben dem Fluoren **8** konnten lediglich vier sehr breite Signale bei 7,92, 7,31, 6,42 und 5,02 ppm detektiert werden, wobei letzteres typischerweise dem 9-*H*-Fluoren-Wasserstoff zugeordnet werden kann. Die übrigen Signale sind wahrscheinlich von den Signalen des Fluorens **8** vollständig überdeckt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten keinerlei Signale erfasst werden.

Auch beim hexameren Natriumfluorenyl **8b** konnten nicht alle zu erwartenden Resonanzen zugeordnet werden, zwei Signale der Aryl-Wasserstoffe werden wahrscheinlich von den Signalen des Proliganden überdeckt. Wie das Beispiel des ^{13}C -NMR-Spektrums in Abbildung II.4.19 zeigt, sind die Signale der Verbindung stark verbreitert, die scharfen Signale können auch hier eindeutig dem Fluoren **8** zugeordnet werden. Das Kohlenstoffatom in der C9-Position des Fluorenyls kann bei 77,9 ppm detektiert werden. Diese chemische Verschiebung gibt nach *Alt* [106] Aufschluss über die Haptizität des Fluorenylsubstituenten, welche mit den Richtwerten η^1 : $\delta = 68$ ppm, η^3 : $\delta = 78$ ppm und η^5 : $\delta = 100$ ppm angegeben wird. Für die im Festkörper beobachteten η^2 - und η^4 -Bindungen bzw. die η^5 -Bindung über einen annelierten C₆-Ring sind in der Literatur keine Werte angegeben; da die gemessene Verschiebung aber sehr nahe am Literaturwert liegt, kann in Lösung eher von einem η^3 -Bindungsmodus ausgegangen werden.

Beim Zirconiumfluorenyl **8c** liegt die gemessene Resonanz des C9-Kohlenstoffs bei 92,4 ppm, was auch in Lösung eher auf das Vorliegen einer η^5 -Bindung hindeutet. Im Gegensatz zu den Alkalimetallfluorenylen **8a** und **8b** sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Verbindung **8c**, mit Ausnahme des C9-Kohlenstoffatoms sowie dem dazugehörigen

Signal des Wasserstoffatoms, nicht verbreitert, was zeigt, dass die haptotropen Verschiebungen des Zirconiums erheblich geringer sind. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ist der zentrale C₅-Ring der Fluorenylliganden nicht planar, sondern mit seiner Spitze zum Zentralatom hin geneigt. In Lösung fluktuiert diese Struktur, in der Position zum Metall hin findet dabei eine stärkere Entschirmung statt als nach außen hin, wodurch zwei unterschiedliche Resonanzen für das C₉-Kohlenstoffatom und das 9-H-Wasserstoffatom entstehen. Bei Raumtemperatur tritt im ¹H-NMR-Spektrum der Koaleszenzfall ein und die Signale sind nicht zu sehen, erst ab etwa 40 °C fluktuiert das System so schnell, dass die beiden Signale zu einem doppelt so intensiven Signal bei 4,94 ppm verschmelzen. Im ¹³C-NMR-Spektrum äußert sich die Fluktuation bereits bei Raumtemperatur als ein verbreitertes Signal.

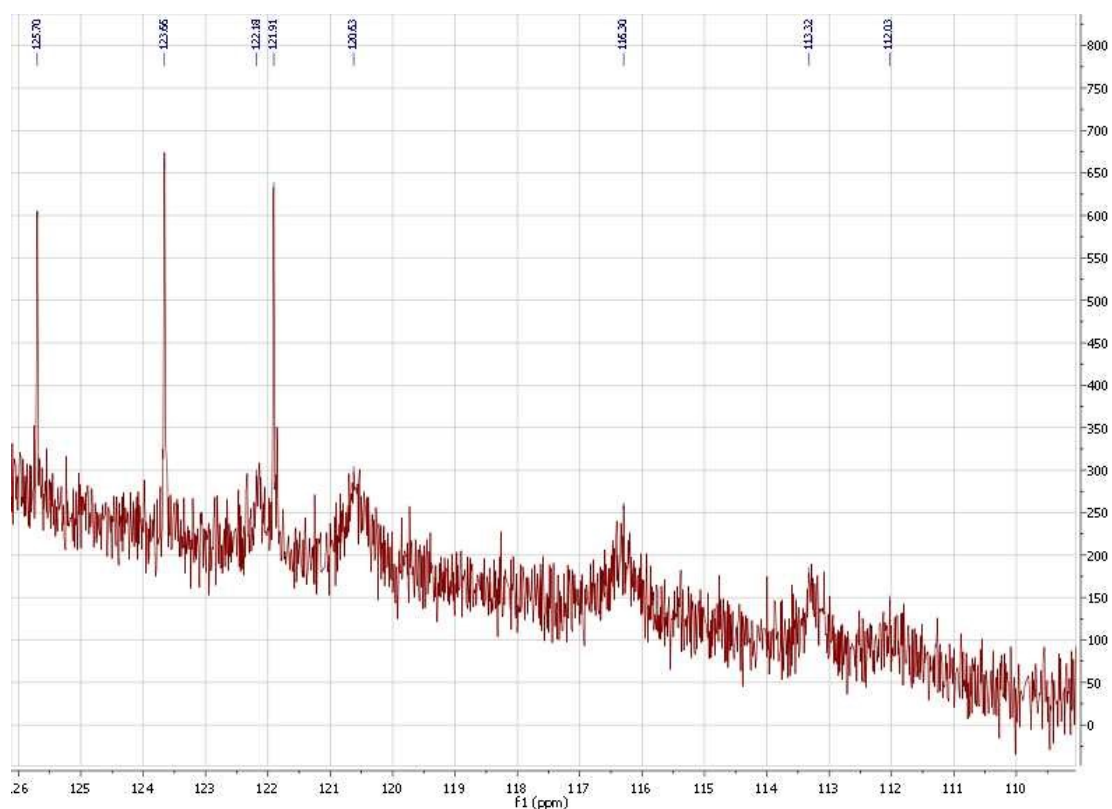


Abbildung II.4.19: Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums des Natriumfluorenyls **8b**. Die Signale der Verbindung sind stark verbreitert, zusätzlich sind die scharfen Signale des Fluorens **8** zu erkennen.

Die räumliche Nähe der Chloroliganden zu jeweils einer der beiden Methylgruppen der Mesitylsubstituenten ist auch in Lösung anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebung zu beobachten. Durch die Drehung des Mesitylsubstituenten bekommen die beiden *o*-Methylgruppen C₄₂₁ und C₈₂₁ eine unterschiedliche chemische Umgebung.

Die Wasserstoffatome, die zum Chloroliganden zeigen, werden stärker entschirmt (2,37 ppm) als die der nach außen stehenden *o*-Methylgruppe (1,83 ppm).

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der Neodymverbindung **8d** können die ¹H-NMR-Signale zwischen -18,67 und 20,58 ppm den entsprechenden Wasserstoffatomen nicht zugeordnet werden, in ¹³C-NMR- und zweidimensionalen Spektren konnten auch nach längerer Messzeit keine Signale gefunden werden. Durch dosy-NMR-Spektren konnten allerdings die Resonanzen der Verbindung **8d** von denen der Zersetzungsprodukte eindeutig unterschieden werden.

III. Experimenteller Teil

III.1 Allgemeines

Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Experimente unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser entweder mithilfe der üblichen Schlenk-Technik unter einer trockenen Argonatmosphäre oder in einer Glovebox durchgeführt. Die Lösungsmittel THF, Toluol, Acetonitril, Dichlormethan, *n*-Heptan, *n*-Pentan und Diethylether wurden direkt von einer Lösungsmittelrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma MBRAUN abgefüllt. Benzol, TMEDA, d_8 -THF und C_6D_6 wurden nach den gängigen Verfahren getrocknet [152] und unter Argonatmosphäre destilliert. Die eingesetzten Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen und falls erforderlich ebenso nach den gängigen Verfahren aufgereinigt und getrocknet [152]. Das Triazen $(Me_4ter)_2N_3H$ **II** war in ausreichender Menge im Arbeitskreis vorhanden. Zum Abtrennen von schwer löslichen Niederschlägen stand eine kühlbare Hettich Rotixa 50 RS Schlenk-Zentrifuge mit einer maximalen Drehzahl von 2000 Umdrehungen pro Minute zur Verfügung.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte in einer nach Bedarf versiegelten Glaskapillare unter Inertgasatmosphäre mit einem Stuart Scientific SMP10 Schmelzpunktbestimmungsmessgerät.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer DRX 400 der Bruker Physik AG aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen wurden auf das eingesetzte perdeuterierte Lösungsmittel C_6D_6 (1H : $\delta = 7,16$ ppm, ^{13}C : $\delta = 128,06$ ppm bezogen auf Tetramethylsilan mit $\delta = 0,00$ ppm), $CDCl_3$ (1H : $\delta = 7,26$ ppm, ^{13}C : $\delta = 77,16$ ppm bezogen auf Tetramethylsilan mit $\delta = 0,00$ ppm) bzw. d_8 -THF (1H : $\delta = 3,58$ ppm, ^{13}C : $\delta = 67,57$ ppm bezogen auf Tetramethylsilan mit $\delta = 0,00$ ppm) referenziert. Die Resonanzfrequenzen betragen 400,130 MHz (1H -NMR), 100,613 MHz (^{13}C -NMR), 128,378 MHz (^{11}B -NMR) und 104,261 MHz (^{27}Al -NMR). Standardmäßig wurden alle Messungen bei 25 °C durchgeführt, die Verbindung **8c** wurde zusätzlich bei 30 °C, 40 °C und 50 °C gemessen. Zusätzlich zu den eindimensionalen wurden bei Bedarf auch die zweidimensionalen Messmethoden cosy, hmbc, hsqc und dosy angewandt.

Für die Multiplizitäten werden die standardmäßigen Abkürzungen angegeben (s = Singulett, d = Duplett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multipllett, br = verbreitertes Signal, vbr = stark verbreitertes Signal).

Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturbestimmungen der insgesamt 17 Verbindungen erfolgte für die Verbindungen **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**, **2a**, **4**, **4a**, **5a**, **5b**, **6a**, **8a**, **8c** und **8d** an einem Bruker Smart CCD Dreikreisdiffraktometer mit APEX II Detektor und Oxford Kühlsystem und für die Verbindungen **3a**, **8** und **8b** an einem STOE IPDS-2T Diffraktometer. Dazu wurden wenige Kristalle bei Raumtemperatur mit hochviskosem Paraffinöl (Paratone N, Hampton Research) benetzt und aus dem Schlenk-Gefäß entnommen. Ein geeigneter Einkristall wurde ausgewählt und in den in der Regel 173 K kalten Stickstoffstrom der Apparatur überführt. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde anschließend mit Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71,073$ nm durchgeführt. Die Lösung des Phasenproblems wurde mithilfe der im Programm SHELXS-97 integrierten statistischen Methoden zur Phasenbestimmung vorgenommen.

Die Gütefaktoren berechnen sich wie folgt:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum (w \cdot (F_0^2)^2)}}$$

mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P$ und $P = \frac{\max(0, F_0^2) + 2 \cdot F_c^2}{3}$

a und b wurden verfeinert

$$\text{GOF} = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_0 - N_p}}$$

N_0 : Anzahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe

N_p : Anzahl der Parameter

DFT-Berechnungen

Berechnungen der Trieltriazenide (Kapitel II.2.11)

Alle Berechnungen zu den Trieltriazeniden sind angelehnt an die Arbeiten von *Su* [51] und wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09W Revision A.02 [158] durchgeführt. Die verwendeten Modellverbindungen wurden mit dem Programm Avogadro unter Vorgabe einer C_s -Symmetrie erstellt. Die minimierten Energien, die Schwingungsanalysen und die *single-point*-Energien wurden mit der Methode B3LYP für die Singulettstrukturen und UB3LYP für die Triplettstrukturen auf dem Niveau LANL2DZ berechnet.

Berechnungen der Zirconiumfluorenyle (Kapitel II.4.3)

Die minimierten Energien und die Schwingungsanalysen der beiden Modellmoleküle wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09W Revision D.01 [159] und der Methode M06 auf dem Niveau 6-31G* für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor und dem Pseudopotenzial der Stuttgart/Köln-Gruppe ECP28MWB für Zirconium [160] berechnet. Als Ausgangskordinaten wurden für das Racemat die experimentellen Daten der Verbindung **8c** verwendet, für die *meso*-Form wurden die Koordinaten mit dem Programm Avogadro erstellt. Die *single-point*-Energien wurden anschließend mit dem Programmpaket Gaussian 09W Revision A.02 [158] mit der Methode M06 auf dem Niveau 6-311+G** für Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor und dem Pseudopotenzial ECP28MWB für Zirconium [160] berechnet.

Berechnungen zur Dimerisierung von 4-Methylfluoren (Kapitel II.4.3)

Alle Berechnungen zur Dimerisierung von 4-Methylfluoren wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09W Revision A.02 [158] durchgeführt. Ausgehend von den experimentellen Daten der Verbindung **8** wurden zunächst die minimierten Energien und die Schwingungsanalysen für das Monomer und das Dimer mit der Methode M06 auf dem Niveau 6-311+G** berechnet. Von den berechneten Energien wurde jeweils die Nullpunktenergie subtrahiert, die attraktiven Kräfte zwischen zwei Monomeren ergeben sich aus der so errechneten Energie des Dimers abzüglich der Energie von zwei Monomeren.

III.2 Synthese der monofunktionellen Triazene I und III

III.2.1 Synthese von 2'-Iodo-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl

In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflusskühler werden Magnesiumspäne (24,3 g, 1000 mmol) vorgelegt, die zuvor durch ausgiebiges Mörsern aktiviert werden. Unter Rühren wird so lange eine Lösung aus Mesitylbromid (199,1 g, 1000 mmol) und 1200 ml THF zugetropft, bis die Magnesiumspäne bedeckt sind. Nach wenigen Minuten beginnt die Reaktionslösung zu sieden und färbt sich dunkel. Nun wird die restliche Lösung aus Mesitylbromid in THF so zugetropft, dass die Reaktionsmischung weiter gelinde siedet. Anschließend wird für weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt.

Währenddessen wird in einem 4-l-Dreihalskolben eine Lösung aus 1,3-Dichlorbenzol (48,5 ml, 425 mmol) in 400 ml THF vorgelegt und im Trockeneis-Ethanol-Bad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter kräftigem Rühren wird über einen Tropftrichter eine 2,5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (171 ml, 427 mmol) über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Reaktionsmischung $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe wird für eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die frisch hergestellte Grignard-Lösung wird nun bei weiterer Kühlung im Trockeneis-Ethanol-Bad über einen Zeitraum von 5 h langsam unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird am nächsten Tag für zwei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung im Eisbad auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, unter starkem Rühren wird langsam so lange Iod (147 g, 580 mmol) hinzugefügt, bis sich die Mischung nicht mehr entfärbt. Das Eisbad wird schließlich entfernt und die Mischung für weitere 2 h gerührt.

Zur Aufarbeitung wird destilliertes Wasser zugegeben, überschüssiges Iod wird durch Zugabe von Natriumsulfit reduziert. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend an einem Rotationsverdampfer unter verringertem Druck abgezogen, es bleibt ein gelber Feststoff im Kolben zurück, der mit kaltem *n*-Heptan gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren in Ethanol wird der weiße Feststoff ausgiebig im Hochvakuum getrocknet. Bei Bedarf kann zur weiteren Reinigung eine Sublimation bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10^{-3} mbar angeschlossen werden.

Summenformel: $C_{24}H_{25}I$
Molare Masse: 440,36 g/mol
Ausbeute: 112,74 g, 256 mmol, 60%
Schmelzpunkt: 210 - 212 °C

1H -NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2,07$ (s, 12H, *o*-CH₃), 2,21 (s, 6H, *p*-CH₃), 6,86 (d, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz, 2H, 4/6- C_6H_3I), 6,89 (s, 4H, *m*-Mes), 7,10 (t, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz, 1H, 5- C_6H_3I) ppm.

^{13}C -NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 20,9$ (*o*-CH₃), 21,6 (*p*-CH₃), 108,6 (2- C_6H_3I), 128,4 (4/6- C_6H_3I), 129,0 (*m*-Mes), 129,4 (5- C_6H_3I), 135,7 (*o*-Mes), 148,3 (1/3- C_6H_3I), 137,5, 142,9 (aromat. C) ppm.

III.2.2 Synthese von 2-Iodo-2',4',6'-trimethylbiphenyl

(nach *Vinduš* [28])

Zu einer Grignard-Lösung, die zuvor frisch aus Mesitylbromid (43,20 g, 217 mmol) und Magnesiumspänen (10,2 g, 420 mmol) hergestellt wurde, wird 2-Bromchlorbenzol (34,6 g, 181 mmol) in der Siedehitze zugetropft. Nach weiteren 2 h Sieden unter Rückfluss wird die Lösung im Eisbad gekühlt und portionsweise mit Iod (46 g, 181 mmol) versetzt und über Nacht auftauen gelassen. Zur Aufarbeitung wird am nächsten Tag 100 ml Wasser hinzugefügt, eventuell überschüssiges Iod wird durch Zugabe von Natriumsulfit reduziert. Nach dem Trennen der Phasen wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in siedendem Ethanol umkristallisiert. Die bei 6 °C erhaltenen farblosen Kristalle werden abschließend ausgiebig im Hochvakuum getrocknet.

Summenformel: $C_{15}H_{15}I$
Molare Masse: 322,18 g/mol
Ausbeute: 35,12 g, 109 mmol, 60%
Schmelzpunkt: 96 °C

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,96 (s, 6H, *o*-CH₃), 2,18 (s, 3H, *p*-CH₃), 6,60 (ddd, 1H, 4-C₆H₄I), 6,84 (s, 2H, *m*-Mes), 6,88 (ddd, 1H, 6-C₆H₄I), 7,00 (ddd, 1H, 5-C₆H₄I), 7,78 (ddd, 1H, 3-C₆H₄I) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 20,4 (*o*-CH₃), 21,2 (*p*-CH₃), 101,3 (2-C₆H₄I), 128,5, 128,6 (3'/5'-Mes), 130,0 (4/5/6-C₆H₄I), 135,4 (2'/6'-Mes), 137,3 (4'-Mes), 139,4 (3-C₆H₄I), 141,6 (1'-Mes), 146,7 (1-C₆H₄I) ppm.

III.2.3 Synthese von 2'-Azido-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl

(nach *Gavenonis* und *Tilley* [33])

In einem Dreihalskolben wird DmpI (40,00 g, 91 mmol) in 900 ml *n*-Heptan vorgelegt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird eine 2,5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (40 ml, 100 mmol) zugetropft. Die Kühlung wird anschließend entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird die Lösung im Eisbad wieder auf 0 °C abgekühlt, unter starkem Rühren wird langsam eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäureazid (18,7 g, 95 mmol) in 250 ml Diethylether zugetropft. Nach 2 h werden 200 ml destilliertes Wasser zugefügt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck wird der Rückstand in wenig Ethanol aufgeschlämmt und für eine Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Bei anschließender Lagerung bei 6 °C fällt über Nacht ein gelber Feststoff aus, der nach Filtration ausgiebig im Hochvakuum getrocknet wird.

Summenformel: C₂₄H₂₅N₃
 Molare Masse: 355,48 g/mol
 Ausbeute: 29,12 g, 82 mmol, 90%
 Schmelzpunkt: 146 °C

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,11 (s, 12H, *o*-CH₃), 2,18 (s, 6H, *p*-CH₃), 6,86, (s, 4H, *m*-Mes), 6,89 (d, 2H, 4/6-C₆H₃) 6,97 (t, 1H, 5-C₆H₃I) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 20,9 (*o*-CH₃), 21,5 (*p*-CH₃), 126,2, 128,9, 130,6, 135,7, 136,8, 137,9 (aromat. C) ppm.

III.2.4 Synthese von *p*-Toluolsulfonsäureazid

(nach *Rodriguez et al.* [153])

In einem 1-l-Erlenmeyerkolben wird NaN_3 (38,9 g, 600 mmol) in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 100 ml Aceton versetzt. Hierzu wird eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (103,7 g, 540 mmol) in 500 ml Aceton gegeben und für 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die Lösung im Rotationsverdampfer stark eingeeengt und mit 300 ml destilliertem Wasser ausgiebig gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über einige Stunden über Na_2SO_4 gerührt und anschließend über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Das farblose Öl wird unter Argon bei 0 °C gelagert.

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$
Molare Masse: 197,21 g/mol
Ausbeute: 79,87 g, 405 mmol, 75%

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,43$ (s, 3H, *p*- CH_3), 7,37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,3$ Hz, 2H, 3/5 C_6H_4), 7,79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,3$ Hz, 2H, 2/6- C_6H_4) ppm.

III.2.5 Synthese der Triazene I und III

(nach *Niemeyer et al.* [17])

In einem 1-l-Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter wird eine Lösung aus Aryliodid (50 mmol) in 300 ml Diethylether vorgelegt. Über den Tropftrichter wird unter Kühlung im Eisbad bei 0 °C eine 2,5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (20,0 ml, 50 mmol) zugetropft. Nach 2 h wird das *m*-Terphenylazid DmpN_3 (17,78 g, 50 mmol) in kleinen Portionen hinzugefügt und über Nacht auftauen gelassen. Zur Aufarbeitung gibt man 100 ml destilliertes Wasser hinzu und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 100 ml destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Aceton umkristallisiert. Nach Abkühlen auf 0 °C wird das Triazen in Form von hellgelben Kristallen erhalten, die im Hochvakuum ausgiebig getrocknet werden.

Dmp₂N₃H (I)

Summenformel: C₄₈H₅₁N₃
Molare Masse: 669,94 g/mol
Ausbeute: 28,81 g, 43 mmol, 86%
Schmelzpunkt: 166 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,87 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,17 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,78 (s, 8H, *m*-Mes), 6,79 (d, 4H, 4/6-C₆H₃), 6,87 (dd, ³J_{H,H} = 6,6 Hz, 8,4 Hz, 2H, 5-C₆H₃), 8,63 (s, 1H, N-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,3 (*o*-CH₃), 21,6 (*p*-CH₃), 125,3 (5 C₆H₃), 128,9 (*m*-Mes), 129,0 (2 C₆H₃), 130,4 (4/6 C₆H₃), 132,6, 136,3 (*o*-Mes), 136,8 (aromat. C) ppm.

DmpMphN₃H (III)

Summenformel: C₃₉H₄₁N₃
Molare Masse: 551,76 g/mol
Ausbeute: 22,62 g, 41 mmol, 82%
Schmelzpunkt: 194 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,68 (s, 6H, *o*-CH₃), 2,07 (s, 3H, *p*-CH₃), 2,08 (s, 12H, *o*-CH₃), 2,17 (s, 6H, *p*-CH₃), 6,58 (s, 2H, *m*-Mes), 6,78 (s, 4H, *m*-Mes), 6,80 (d, 1H, C₆H₄), 6,89 (t, 1H, C₆H₄), 6,98-7,01 (m, 3H, C₆H₃), 7,07 (dd, 1H, C₆H₄), 7,12 (dd, 1H, C₆H₄), 8,59 (s, 1H, N-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 20,2 (*p*-CH₃, Dmp), 20,9 (*o*-CH₃, Dmp), 21,1 (*p*-CH₃, Mph), 21,1 (*o*-CH₃, Mph), 116,3 br, 124,0 br, 126,2 br, 127,9, 128,1, 128,2, 128,3, 128,4, 128,6, 130,2, 133,9 br, 135,9, 136,3, 136,9 br, 137,1 br (aromat. C) ppm.

III.3 Synthese der bifunktionellen Triazene 4 - 6

III.3.1 Synthese von 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (4)

1,8-Diiodnaphthalin

(nach *Campbell et al.* [154])

Eine auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Suspension aus 1,8-Diaminonaphthalin (83,8 g, 530 mmol) in 975 ml 6,9 M Schwefelsäure wird vorgelegt und eine Lösung von Natriumnitrit (108 g, 1,59 mol) in 400 ml destilliertem Wasser zugetropft. Im Anschluss wird eine Lösung aus Kaliumiodid (538 g, 3,24 mol) in 450 ml destilliertem Wasser zugetropft, dabei wird die Temperatur während der gesamten Zeit des Zutropfens zwischen $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Sollte die Lösung anfangen zu gefrieren, wird zusätzliche konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abkühlen gelassen und mit NaOH-Plätzchen versetzt bis ein basischer pH-Wert erreicht wird. Der schwarze Rückstand wird abgetrennt, fein gemörsert und in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether extrahiert. Die etherische Lösung wird mit 10% HCl, gesättigter Na₂S₂O₃-Lösung und verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in *n*-Heptan umkristallisiert.

Summenformel: C₁₀H₆I₂
Molare Masse: 380,0 g/mol
Ausbeute: 88,62 g, 233 mmol, 44%
Schmelzpunkt: 110 °C

¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃): $\delta = 7,03$ (t, 2H, 3/6 C₁₀H₆), $7,79$ (dd, 2H, 4/5 C₁₀H₆), $8,38$ (dd, 2H, 2/7 C₁₀H₆) ppm.

1,8-(Dmp₂N₃H)-naphthalin

(Lithiierung nach *Katz* [155])

1,8-Diiodnaphthalin (3,43 g, 9 mmol) wird in 100 ml Diethylether gelöst und unter Eiskühlung mit einer 2,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (8 ml, 20 mmol) versetzt. Nach 10 min ist die Dilithiierung abgeschlossen. Nun wird der Lösung in kleinen Portionen DmpN₃ (14,22 g, 40 mmol) zugefügt und die Lösung über Nacht auftauen gelassen. Zur Aufarbeitung gibt man 50 ml destilliertes Wasser dazu und trennt

die Phasen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 25 ml destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Aceton umkristallisiert. Nach Abkühlen auf 6 °C wird das Triazen in Form von gelben Kristallen erhalten, die im Hochvakuum getrocknet werden.

Summenformel: $C_{58}H_{56}N_6$
Molare Masse: 839,2 g/mol
Ausbeute: 16,19 g, 19 mmol, 48%
Schmelzpunkt: 148 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2,06$ (s, br, 12H, *p*-CH₃), 2,14 (s, br, 24H, *o*-CH₃), 6,78 (s, 8H, *m*-Mes), 7,02-7,11 (m, 10H, Aryl-*H*), 7,22-7,27 (m, 2H, Aryl-*H*), 10,81 (s, br, 1H, N-*H*), 12,74 (s, 1H, N-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 21,1$ (br, CH₃), 117,1, 128,0, 128,4, 130,2 (br), 136,0, 136,1, 136,5 (aromat. C)

III.3.2 Synthese von 1,3-(DmpN₃H)₂-benzol (5)

(Lithiierung nach *Fossatelli et al.* [156])

In einem Schlenk-Kolben wird 2,5 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (8,0 ml, 20 mmol) vorgelegt. Nachdem das *n*-Hexan im Vakuum abgezogen wurde, fügt man 50 ml Diethylether hinzu und kühlt die Lösung auf -60 °C ab. Nun wird 1,4-Diiodbenzol (3,30 g, 10 mmol) in einem zu der Lösung gegeben und die Lösung für 30 min bei -50 °C gerührt. Der gelartigen trüben Masse werden nun weitere 50 ml Diethylether hinzugefügt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird in kleinen Portionen DmpN₃ (7,11 g, 20 mmol) zugegeben. Die zunächst gelbe Lösung wird dabei schnell orange-rot. Nach dem Auftauen über Nacht bildet sich ein oranger Niederschlag in einer braunen Lösung. Nach dem Hinzufügen von destilliertem Wasser bildet sich ein gelber Feststoff. Die Mischung wird dreimal mit warmem Toluol extrahiert, die vereinigte organische Phase zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in wenig Aceton umkristallisiert.

Summenformel: $C_{54}H_{56}N_6$
Molare Masse: 789,1 g/mol
Ausbeute: 4,60 g, 6 mmol, 60%
Schmelzpunkt: 166 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,08$ (s, 24H, *o*- CH_3), 2,39 (s, 12H, *p*- CH_3), 6,52 (s, 4H, C_6H_4), 7,02 (s, 8H, *m*-Mes), 7,14 (d, $^3J_{\text{H,H}}=7,4$ Hz, 4H, 4/6 C_6H_3), 7,25-7,32 (m, 2H, 5 C_6H_3), 8,99 (N-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,62 MHz, CDCl_3): $\delta = 20,6$ (*o*- CH_3), 21,3 (*p*- CH_3), 124,2, 128,2, 128,4, 129,2, 130,2, 136,1, 136,3, 137,0 (aromat. C) ppm.

III.3.3 Synthese von 2,4-(DmpN₃H)₂-toluol (6)

2,4-Diazido-1-methyl-benzol

(nach *Beletskaya et al.* [157])

In einem Rundkolben werden 2,4-Diamino-1-methylbenzol (1,22 g, 10 mmol) und Natriumazid (0,65 g, 10 mmol) in 10 ml 50%iger Schwefelsäure unter Eiskühlung vorgelegt. Dann wird langsam eine Lösung aus Natriumnitrit (1,73 g, 25 mmol) in 5 ml destilliertem Wasser unter Rühren zugetropft. Anschließend wird eine zweite Portion Natriumazid (0,65 g, 10 mmol) hinzugefügt und die Lösung über eine Stunde auftauen gelassen. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend einmal mit 50 ml einer 5%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit je 50 ml destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend vorsichtig unter Vakuum abgezogen und das erhaltene ölige Produkt säulenchromatografisch (Silica, DCM) aufgereinigt.

Summenformel: $C_7H_6N_6$
Molare Masse: 174,16 g/mol
Ausbeute: 0,615 g, 3,5 mmol, 35 %
Schmelzpunkt.: 22-24°C

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,14$ (s, 3H, CH_3), 6,69 (m, 2H, 3/5 C_6H_3), 7,09 (d, $^3J_{\text{H,H}}=7,9$ Hz, 1H, 6 C_6H_3) ppm.

2,4-(DmpN₃H)₂-toluol

In einem Schlenk-Kolben wird DmpI (3,08 g, 7 mmol) in 40 ml DEE vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung wird eine 2,5 M Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (3,0 ml, 7,5 mmol) zugetropft. Nach weiteren 2 h wird in kleinen Portionen 2,4-Diazido-1-methylbenzol (0,615 g, 3,5 mmol) zugefügt und über Nacht auftauen gelassen. Die Reaktionsmischung wird zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der schaumige Rückstand in Aceton umkristallisiert. Bei 6 °C fällt über Nacht ein pulveriger Niederschlag aus.

Summenformel:	C ₅₅ H ₅₈ N ₆
Molare Masse:	803,1 g/mol
Ausbeute:	1,71 g, 2 mmol, 61%
Schmelzpunkt:	178 °C

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,75 (s, br, 3H, TolyI-CH₃), 2,06 (s, 12H, *o*-CH₃, Mes), 2,10 (s, 6H, *p*-CH₃, Mes), 2,17 (s, 12H, *o*-CH₃, Mes), 2,24 (s, 6H, *p*-CH₃, Mes), 6,06 (s, br, 1H, 3 TolyI), 6,34 (d, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 1H, 5 TolyI), 6,70 (d, ³J_{H,H} = 9,0 Hz, 1H, 6 TolyI), 6,80 (s, 4H, *m*-Mes), 6,93 (s, 4H, *m*-Mes), 6,95–7,08 (m, 6H, 4/5/6 C₆H₃), 9,10 (s, br, 2H, N–H) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 16,6 (CH₃, TolyI), 20,7 (*o*-CH₃, Mes), 20,9 (*o*-CH₃, Mes), 21,2 (*p*-CH₃, Mes), 21,3 (*p*-CH₃, Mes), 124,9, 128,0, 128,2, 128,5, 128,7, 129,0, 130,2, 130,4, 131,6, 135,8, 136,0, 136,1, 136,8, 136,9, 137,1, 137,4 (aromat. C) ppm.

III.4 Synthese von 1-Mesityl-5,7-dimethyl-9H-fluoren (8)

Dmp(C₆H₅)N₃H (7)

In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Kühler werden gemörserte Magnesiumspäne (0,73 g, 30 mmol) vorgelegt und mit wenigen ml einer Lösung aus Brombenzol (3,93 g, 25 mmol) in 35 ml THF bedeckt. Nach wenigen Minuten beginnt die Reaktion, nun wird die restliche Lösung hinzutropft, sodass die Reaktionslösung durchgängig gelinde siedet. Anschließend wird zur Vervollständigung der Reaktion für 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach Kühlung auf 0 °C wird eine Lösung aus DmpN₃ (7,11 g, 20 mmol) in 80 ml THF hinzugefügt und die Mischung über Nacht auftauen gelassen. Am nächsten Tag werden der orangenen Lösung etwa 50 ml destilliertes Wasser hinzugefügt, die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Der ölige Rückstand wird nochmals im Hochvakuum getrocknet, nach dem Umkristallisieren in *n*-Heptan erhält man das Produkt in großen gelben Kristallen in sehr guten Ausbeuten.

Summenformel:	C ₃₀ H ₃₁ N ₃
Molare Masse:	433,6 g/mol
Ausbeute:	5,82 g, 19 mmol, 93%
Schmelzpunkt:	120-122 °C

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,13 (s, 12H, *o*-CH₃), 2,20 (s, 6H, *p*-CH₃), 6,84-7,06 (m, 12H, Aryl-*H*), 9,02 (s, vbr, 1H, N-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 20,8 (*o*-CH₃), 21,2 (*p*-CH₃), 128,5, 128,8, 128,9, 130,3, 135,3, 136,0, 136,4, 136,8, 139,5, 142,0 (aromat. C) ppm.

FluMesH (8)

In einem Mörser wird Dmp(C₆H₅)N₃H (10,0 g, 23 mmol) sehr fein gemörsert und mit etwa 10 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure intensiv verrieben. Die sich schnell bildende homogene orangene Paste beginnt bereits nach wenigen Minuten zu schäumen und wird über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird der blassrosa schaumige Rückstand ausgiebig mit Wasser gespült und das Rohprodukt daraus mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum getrocknet und

anschließend in siedendem Ethanol umkristallisiert, bei RT fallen braune Latten in moderaten bis guten Ausbeuten aus.

Summenformel: $C_{24}H_{24}$
Molare Masse: 312,4 g/mol
Ausbeute: 5,40 g, 17 mmol, 75%
Schmelzpunkt: 100–102 °C EtOH / 109 °C PE

1H -NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ = 1,99 (s, 6H, *o*-CH₃, Mes), 2,23 (s, 3H, 7-CH₃, Flu), 2,25 (s, 3H, *p*-CH₃, Mes), 2,55 (s, 3H, 5-CH₃, Flu), 3,43 (s, 2H, 9 CH₂, Flu), 6,86 (s, 1H, 6-*H*, Flu), 6,92 (s, 2H, *m*-Mes), 6,97 (s, 1H, 8-*H*, Flu), 7,03 (d, $^3J_{H,H}$ = 7,5 Hz, 1H, 4-*H*, Flu), 7,37 (t, $^3J_{H,H}$ = 7,7 Hz, 1H, 3-*H*, Flu), 7,83 (d, $^3J_{H,H}$ = 7,8 Hz, 1H, 2-*H*, Flu) ppm.

^{13}C -NMR (100,62 MHz, C_6D_6): δ = 20,4 (*o*-CH₃, Mes), 21,1 (5-CH₃, Flu), 21,3, 21,5 (CH₃), 36,8 (9-Flu), 121,9 (2-Flu), 123,6 (8-Flu), 126,8 (4-Flu), 128,6 (3-Flu), 128,8 (*m*-Mes), 130,3 (6-Flu), 132,9 (5-Flu), 135,7 (*o*-Mes), 136,3 (7-Flu), 136,7 (*p*-Mes), 137,9 (12-Flu), 137,9 (*i*-Mes), 138,5 (11-Flu), 142,4 (10-Flu), 143,6 (1-Flu), 144,2 (13-Flu) ppm.

III.5 Synthese der Trieltriazenide 1a - 1e, 2a, 3a

III.5.1 Synthese von Dmp₂N₃In (1a)

Eine Lösung aus Dmp₂N₃H (I) (1,34 g, 2 mmol) in 30 ml *n*-Heptan wird auf -78 °C abgekühlt und mit einer 2,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0,8 ml, 2 mmol) versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und bei RT für 2 h auftauen gelassen, bevor die Lösung mit InBr (0,39 g, 2 mmol) versetzt wird. Die Lösung wird nun für 24 h bei RT sehr stark gerührt. Nach Abtrennen des Präzipitats wird die Lösung stark eingeeengt, bei 6 °C fallen hellrote Kristalle in Form von länglichen Quadern aus.

Summenformel: C₄₈H₅₀N₃In
Molare Masse: 727,6 g/mol
Ausbeute: 1,25 g, 1,72 mmol, 86%
Schmelzpunkt: 157 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,96 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,12 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,80-6,82 (m, 6H, 4/5/6 C₆H₃) 6,85 (s, 8H, *m*-Mes) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,2 (*p*-CH₃), 21,3 (*o*-CH₃), 123,5 (4/5/6 C₆H₃) , 129,0 (*m*-Mes), 130,3, 133,4, 136,2, 136,3, 139,3, 144,4 (aromat. C) ppm.

III.5.2 Synthese von Dmp₂N₃Ga (1c)

Eine Lösung aus Dmp₂N₃H (I) (0,67 g, 1 mmol) in 12 ml Toluol wird auf -78 °C abgekühlt und mit einer 2,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0,4 ml, 1 mmol) versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und die Lösung bei RT über 2 h gerührt, bevor sie nochmals auf -78 °C abgekühlt wird. Nun wird „GaI“ (0,3 g, 1,5 mmol) hinzugefügt und die Lösung über Nacht unter weiterer Kühlung gerührt. Am nächsten Tag wird die dunkelrote Lösung mit Kalium versetzt und über 6 h auftauen gelassen. Nach Abtrennen der Präzipitate wird die Lösung eingeeengt, bei 0 °C bilden sich neben schwarzem Niederschlag, farblosen und gelben Kristallen auch einige wenige dunkelrote Kristalle.

Summenformel: C₄₄H₄₂N₃Ga
Molare Masse: 738,7 g/mol
Ausbeute: < 5%

III.5.3 Synthese von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{GaI}_2$ (1b) und $(\text{Meater})_2\text{N}_3\text{GaI}_2$ (2a)

Eine Lösung des Triazens (**I**: 2,69 g, 4 mmol / **II**: 0,64 g, 1 mmol) in Toluol (**A**: 40 ml / **B**: 20 ml) wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit einer 2,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (**I**: 1,6 ml, 4 mmol / **II**: 0,4 ml, 1 mmol) versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und die Lösung bei RT über 2 h gerührt, bevor sie nochmals auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt wird. Man gibt „GaI“ (**I**: 2,36 g, 12 mmol / **II**: 0,59 g, 3 mmol) hinzu und lässt die rotbraune Lösung über Nacht auftauen. Nach dem Abtrennen des dunklen Präzipitats erhält man nach zwei Tagen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Kristalle aus der (**I**: gelben / **II**: braunen) Lösung.

 $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{GaI}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (1b \cdot 2 C_7H_8)

Summenformel: $\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{N}_3\text{GaI}_2(\text{C}_7\text{H}_8)_2$

Molare Masse: 1176,70 g/mol

Ausbeute: 2,59 g, 2,2 mmol, 55%

Schmelzpunkt: $211\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2,03$ (br s, 24H, *o*- CH_3), 2,21 (s, 12H, *p*- CH_3), 6,68 (d, $^3J_{\text{H,H}}=7,5\text{ Hz}$, 4H, 4/6 C_6H_3), 6,83 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7,8\text{ Hz}$, 2H, 5 C_6H_3), 6,86 (s, 8H, *m*-Mes) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 21,6$ (*p*- CH_3), 23,0 (*o*- CH_3), 127,4, 130,1, 131,7, 135,8, 138,0 (aromat. C) ppm.

 $(\text{Meater})_2\text{N}_3\text{GaI}_2$ (2a)

Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{GaI}_2$

Molare Masse: 936,33 g/mol

Ausbeute: $< 5\%$

III.5.4 Synthese von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlCl}_2$ (**1d**)

Eine Lösung aus $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**I**) (0,67 g, 1 mmol) in 40 ml *n*-Heptan wird auf 0 °C abgekühlt und mit einer 1 M Lösung von MeAlCl_2 in *n*-Hexan (1 ml, 1 mmol) versetzt. Unter Rühren wird über Nacht auftauen gelassen. Bei Lagerung bei -30 °C kristallisiert die Verbindung **1d** in großen hellgelben Blöcken.

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{AlCl}_2$

Molare Masse: 766,79 g/mol

Schmelzpunkt: 131 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,96$ (s, 24H, *o*-CH₃), 2,19 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,80 (d, $^3J_{\text{H,H}}=7,5$ Hz, 4H, 4/6 C_6H_3), 6,89 (s, 8H, *m*-Mes), 6,91 (t, $^3J_{\text{H,H}}=6,84$ Hz, 2H, 5 C_6H_3), 4,88 (vbr, s, Al-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 21,0$ (*o*-CH₃), 21,5 (*p*-CH₃), 130,6, 130,9, 136,3, 137,8, 139,5, 140,4 (aromat. C) ppm.

^{27}Al : (104,26 MHz, C_6D_6): $\delta = 72,1$ ppm.

III.5.5 Synthese von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{BCl}_2$ (**1e**)

Eine Lösung aus $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**I**) (0,67 g, 1 mmol) in 40 ml *n*-Heptan wird auf -78 °C abgekühlt und mit einer 2,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0,4 ml, 1 mmol) versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und die Lösung bei RT über 2 h gerührt, bevor sie nochmals auf -78 °C abgekühlt wird. Zu der Lösung des lithiierten Liganden wird eine 1 M Lösung von BCl_3 in *n*-Heptan (1 ml, 1 mmol) zugegeben und über Nacht auftauen gelassen. Am nächsten Tag wird die intensiv gelbe Lösung vom Niederschlag abgetrennt und etwas eingeeengt. Bei 6 °C bilden sich gelbe quaderförmige Kristalle in guter Ausbeute.

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{BCl}_2$

Molare Masse: 750,6 g/mol

Ausbeute: 0,62 g, 0,8 mmol, 83%

Schmelzpunkt: 139-142 °C

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,95 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,21 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,73 (d, ³J_{H,H}=7,4 Hz 4H, 4/6 C₆H₃), 6,86 (m, 10H, Aryl-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,6 (*p*-CH₃), 21,8 (*o*-CH₃), 127,9, 129,0, 129,1, 129,2, 131,3, 131,5, 136,6, 137,0, 137,2, 137,3, 137,4 (aromat. C) ppm.

¹¹B-NMR (128,38 MHz, C₆D₆): δ = 11,8 ppm.

III.5.6 Synthese von (DmpMphN₃Gal)₂ (3a)

Eine Lösung aus DmpMphN₃H (**III**) (0,55 g, 1 mmol) in 40 ml *n*-Heptan wird auf -78 °C abgekühlt und mit einer 2,5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0,4 ml, 1 mmol) versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und die Lösung bei RT über 2 h gerührt, bevor sie nochmals auf -78 °C abgekühlt wird. Nun wird „Gal“ (0,3 g, 1,5 mmol) hinzugefügt und die Lösung über Nacht auftauen gelassen. Nach dem Abtrennen der Präzipitate fallen bei 0 °C Büschel von gelbgrünen Nadeln aus.

Summenformel: C₈₅H₉₆Ga₂I₂N₆(C₇H₁₆)

Molare Masse: 1594,92 g/mol

Ausbeute: 0,26 g, 0,2 mmol, 34%

Schmelzpunkt: 112 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,81 (s, 3H, CH₃), 1,90 (s, 3H, CH₃), 2,12 (s, 3H, CH₃), 2,13 (s, 6H, CH₃), 2,17 (s, 3H, CH₃), 2,19 (s, 6H, CH₃), 2,21 (s, 3H, CH₃), 6,71-7,01 (m, 13H, Aryl-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 20,7, 20,9, 21,4 (CH₃), 116,6, 118,7, 123,0, 124,1, 126,2, 127,1, 128,6, 129,1, 129,3, 130,3, 130,4, 132,9, 135,1, 135,7, 136,0, 136,2, 136,3, 137,3, 137,9, 138,6, 140,0, 143,7, 145,9 (Aryl-*C*) ppm.

III.6 Synthese der bifunktionellen Triazenidokomplexe 4a, 5a - 5c, 6a

III.6.1 Synthese von 1-(DmpN₃Na)-8-(DmpN₃H)-naphthalin (4a)

Eine Lösung aus 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (**4**) (0,84 g, 1 mmol) in einer Mischung aus 15 ml *n*-Heptan und 20 ml Toluol wird mit einem Überschuss Natrium versetzt und bei RT gerührt. Nach 5 d ist der gesamte Niederschlag gelöst, die Lösung wird vom überschüssigen Natrium dekantiert, bis zu einer ersten Trübung eingengt und leicht erwärmt, bis die Lösung wieder klar wird. Das Produkt kristallisiert beim Abkühlen in orangenen Blöcken.

Summenformel: C₅₄H₄₉N₆Na
Molare Masse: 861,09 g/mol
Ausbeute: 0,73 g, 0,85 mmol, 85%
Schmelzpunkt: 174 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,06 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,15 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,40 (d, ³J_{H,H}=7,6 Hz, 2H, 2/7 C₁₀H₆), 6,87 (s, 8H, *m*-Mes), 6,95-7,06 (m, 6H, 4/5/6 C₃H₃), 7,16 (t, 2H, 3/6 C₁₀H₆), 7,33 (d, ³J_{H,H}=8,0 Hz, 2H, 4/5 C₁₀H₆) 8,85 (vbr s, 1H, N-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, CDCl₃): δ = 21,8 (*p*-CH₃), 22,0 (*o*-CH₃), 113,8 (2/7 C₁₀H₆), 118,2, 123,6 (4/5 C₁₀H₆), 125,0 (4/5/6 C₃H₃), 126,6 (3/6 C₁₀H₆), 129,3 (*m*-Mes), 130,9 (4/5/6 C₃H₃), 133,6, 136,7, 137,0, 139,3, 146,8, 148,9 (aromat. C) ppm.

III.6.2 Synthese von 1,4-(DmpN₃Al(^{*i*}Bu)₂)₂-benzol (5a)

Eine Lösung aus 1,4-(DmpN₃H)₂-benzol (**5**) (0,5 g, 0,6 mmol) in 40 ml Toluol wird bei RT unter Rühren mit einer Lösung von 1 M ^{*i*}Bu₃Al in *n*-Hexan (1,2 ml, 1,2 mmol) versetzt. Die Lösung wird stark eingengt, bei 0 °C fallen rote Kristalle aus.

Summenformel: C₇₀H₉₀N₆Al₂
Molare Masse: 1069,47 g/mol
Ausbeute: 0,62 g, 0,58 mmol, 97%
Schmelzpunkt: 183-185 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -0,07 (d, ³J_{H,H}=7,1 Hz, 8H, CH₂CH(CH₃)₂), 0,99 (d, ³J_{H,H}=6,4 Hz, 24H, CH₂CH(CH₃)₂), 1,85 (m, 4H, CH₂CH(CH₃)₂), 2,12 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,26 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,73 (s, 4H, C₆H₄) 6,86 (d, ³J_{H,H}=7,3 Hz, 4H, 4/6 C₆H₃), 6,90 (s, 8H, *m*-Mes), 6,95 – 7,00 (m, 2H, 5 C₆H₃) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 20,6 (CH₂CH(CH₃)₂), 21,1 (*o*-CH₃), 21,2 (*p*-CH₃), 118,8 (2/3/5/6 C₆H₄), 125,7 (5 C₆H₃), 128,9 (*m*-Mes), 130,9 (4/6 C₆H₃), 133,0, 136,0, 137,0 138,2, 140,5, 141,9 (aromat. C) ppm.

²⁷Al-NMR (104,26 MHz, C₆D₆): δ = 74,3 ppm.

¹H-NMR (Festkörper): δ = 0,83, 6,46 ppm.

¹³C-NMR (Festkörper): δ = 22,2 (CH₃), 26,2, 27,7, 30,1, 37,4, 120,9, 125,7, 128,5, 130,3, 133,2, 135,8, 138,6, 141,2 ppm.

²⁷Al-NMR: (Festkörper): δ = 91,2 ppm.

III.6.3 Synthese von [1,4-(DmpN₃)₂-Zn-benzol]₃ · 6 C₇H₈ (5b · 6 C₇H₈)

Eine Lösung aus 1,4-(DmpN₃H)₂-benzol (**5**) (0,5 g, 0,6 mmol) in 40 ml Toluol wird bei RT unter Rühren mit einer Lösung von 1,2 M Me₂Zn in Toluol (1 ml, 1,2 mmol) versetzt. Aus der Lösung fallen bei 6 °C rote Kristalle aus.

Summenformel: C₂₀₄H₂₁₀N₁₈Zn₃

Molare Masse: 3110,01 g/mol

Ausbeute: 0,58 g, 0,19 mmol, 94%

Schmelzpunkt: 208 °C (Zers.)

¹H-NMR (Festkörper): δ = 1,37, 6,25 ppm.

¹³C-NMR (Festkörper): δ = 21,1 (CH₃), 116,0, 120,3, 122,4, 124,6, 128,4, 131,8, 133,9, 135,9, 139,8, 142,7 ppm.

III.6.4 Synthese von 1,4-(DmpN₃MgBu)₂-benzol (5c)

Eine Lösung aus 1,4-(DmpN₃H)₂-benzol (**5**) (0,5 g, 0,6 mmol) in 40 ml Toluol wird bei RT unter Rühren mit einer Lösung von 1 M Bu₂Mg in *n*-Heptan (1,2 ml, 1,2 mmol) versetzt. Aus der Lösung fällt bei 6 °C ein amorpher roter Feststoff aus.

Summenformel:	C ₆₂ H ₇₂ N ₆ Mg ₂
Molare Masse:	949,9 g/mol
Ausbeute:	0,52 g, 0,55 mmol, 92%
Schmelzpunkt:	198 °C (Zers.)

¹H-NMR (Festkörper): δ = 1,38, 6,44 ppm.

¹³C-NMR (Festkörper): δ = 20,3, 21,7, 23,9, 120,2, 128,1, 131,6, 134,4, 138,7 ppm.

III.6.5 Synthese von 2-(DmpN₃Na)-4-(DmpN₃H)-toluol · 2 C₇H₈ (6a · 2 C₇H₈)

Eine Lösung aus 2,4-(DmpN₃H)₂-toluol (**6**) (0,80 g, 1 mmol) in einer Mischung aus 20 ml *n*-Heptan und 30 ml Toluol wird mit einem Überschuss Natrium versetzt und bei RT über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung leicht erhitzt, bis der Niederschlag in Lösung geht und vom überschüssigen Natrium dekantiert. Beim Abkühlen auf RT bilden sich blaugelbe Kristalle.

Summenformel:	C ₁₂₄ H ₁₃₀ N ₁₂ Na ₂
Molare Masse:	1834,38 g/mol
Ausbeute:	0,75 g, 0,41 mmol, 82%
Schmelzpunkt:	212 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,75 (s, br, 3H, CH₃ Toly), 2,06 (s, 12H, *o*-CH₃), 2,10 (s, 6H, *p*-CH₃), 2,17 (s, 12H, *o*-CH₃), 2,24 (s, 6H, *p*-CH₃), 6,06 (s, br, 1H, 3 Toly), 6,34 (d, ³J_{H,H}=7,7 Hz, 1H, 5 Toly), 6,70 (d, ³J_{H,H}=9,0 Hz, 1H, 6 Toly), 6,80 (s, 4H, *m*-Mes), 6,93 (s, 4H, *o*-Mes), 6,95 – 7,08 (m, 6H, 4/5/6 C₆H₃), 9,10 (s, br, 2H, N–H) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 16,6 (CH₃ Toly), 20,7 (*o*-CH₃), 20,9 (*o*-CH₃), 21,2 (*p*-CH₃), 21,3 (*p*-CH₃), 124,9, 128,0, 128,2, 128,5, 128,7, 129,0, 130,2, 130,4, 131,6, 135,8, 136,0, 136,1, 136,8, 136,9, 137,1, 137,4 (aromat. C) ppm.

III.7 Synthese der Fluorenylverbindungen 8a - 8d

III.7.1 Synthese von FluMesK · 1,5 C₇H₈ (8a · 1,5 C₇H₈)

Eine Lösung aus FluMesH (**8**) (0,63 g, 2 mmol) in 20 ml Toluol wird bei 0 °C mit einem leichten Überschuss Kalium versetzt und über Nacht unter Rühren auftauen gelassen. Am nächsten Tag wird die gelbe Lösung dekantiert und stark eingengt. Bei RT bilden sich nach wenigen Tagen intensiv gelbe Kristalle in Form von länglichen Blöcken mit unebener Oberfläche, die beim Trocknen im Hochvakuum rasch ihre Farbe verlieren.

Summenformel: C_{34,5}H₃₅K

Molare Masse: 488,73 g/mol

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 5,02 (s, vbr, 1H, 9-*H*-Flu) 6,42 (s, br, 1H, Aryl-*H*), 7,31 (s, br, 1H, Aryl-*H*), 7,92 (s, br, 1H, Aryl-*H*) ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): Es konnten keine Signale detektiert werden.

III.7.2 (FluMesNa)₆ · (THF)₆ (8b)

Eine Lösung aus FluMesH (**8**) (0,63 g, 2 mmol) in 20 ml Diethylether wird auf -78 °C abgekühlt und mit einer 2 M Lösung Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in THF (1 ml, 2 mmol) versetzt. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt und über Nacht bei RT weitergerührt. Am nächsten Tag werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Toluol gelöst. Bei -30 °C kristallisiert die Verbindung nach einigen Wochen in Form von gelben Platten.

Summenformel: C₂₁₀H₂₃₄Na₆O₆

Molare Masse: 2991,92 g/mol

Ausbeute: 0,41 g, 0,14 mmol, 41%

Schmelzpunkt: 114-118 °C (Zers.)

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,08 (s, br, 4H, 3/4-THF), 1,82 (s, vbr, 6H, CH₃), 2,59 (s, 4H, 1/2-THF) 2,62 (s, 6H, *o*-CH₃, Mes), 2,72 (s, br, 3H, CH₃, Flu), 5,42 (s, vbr, 1H, 9-*H*-Flu), 6,49 (s, vbr, 1H, Aryl-*H*), 7,24 (s, br, 2H, *m*-Mes), 7,54 (s, vbr, 1H, 3-*H*-Flu), 7,92 (s, vbr, 1H, 2-*H*-Flu) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 20,2, 22,3$ (CH_3), 25,5 (br, 2/3-THF), 67,6 (br, $^{3/4}$ -THF), 77,9 (br, 9-Flu), 112,0, 113,2, 116,3 (br, arom. C), 120,5 (br, 2-Flu), 122,5 (br, arom. C), 129,7 (br, 3-Flu), 132,1, 136,1, 140,1 144,2 (br, arom. C) ppm.

III.7.3 Synthese von FluMes₂ZrCl₂ (8c)

Eine Lösung aus FluMesH (**8**) (0,68 g, 2,18 mmol) in 20 ml Diethylether wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit einer 2,5 M Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0,9 ml, 2,25 mmol) versetzt. Nach 0,5 h wird die Mischung auf RT erwärmt und weitere 2 h rühren gelassen. Anschließend wird die orangene Lösung nochmals auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und zu einer ebenso auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension aus ZrCl_4 (0,25 g, 1,07 mmol) in 5 ml Diethylether gegeben und über Nacht langsam auftauen gelassen. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbrote Rückstand in der Wärme mit 40 ml *n*-Heptan gelöst, nach Abtrennen des Präzipitats bilden sich beim langsamen Abkühlen auf RT hellrote Kristalle, die nach etwa 1 - 2 d ihre Löslichkeit verlieren.

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{ZrCl}_2$
 Molare Masse: 784,97 g/mol
 Ausbeute: 0,38 g, 0,48 mmol, 44%
 Schmelzpunkt: 168 $^\circ\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,83$ (s, 3H, *o*-Me Mes), 2,15 (s, 3H, 5-Me-Flu), 2,19 (s, 3H, *p*-Me, Mes), 2,37 (s, 3H, *o*-Me, Mes), 2,50 (s, 3H, 7-Me-Flu), 4,94 (50 $^\circ\text{C}$, s, vbr, 1H, 9-*H*-Flu), 6,56 (s, 1H, 6-*H*-Flu), 6,75 (s, 1H, 8-*H*-Flu), 6,84 (s, 1H, *m*-Mes), 6,90 (s, 1H, *m*-Mes), 6,95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 1H, 2-*H*-Flu), 7,22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz, 1H, 3-*H*-Flu), 7,67 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,4$ Hz, 1H, 4-*H*-Flu) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 20,4, 20,8, 21,4, 21,5$ (CH_3), 92,4 (br, 9-Flu), 122,4, 125,1, 126,1, 128,4, 128,5, 129,2, 129,3, 136,6, 137,4, 137,5 (aromat. C) ppm.

III.7.4 Synthese von FluMes₂NdCl₂Li · DME (8d)

Eine Lösung aus FluMesH (**8**) (0,47 g, 1,5 mmol) in 20 ml Diethylether wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit einer 2,5 M Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0,6 ml, 1,5 mmol) versetzt. Nach 0,5 h wird die Mischung auf RT erwärmt und weitere 2 h rühren gelassen. Anschließend wird die orangene Lösung mit NdCl₃ · DME (0,3 g, 0,9 mmol) versetzt und über Nacht auftauen gelassen. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 60 ml Toluol unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach Entfernen der Präzipitate wird die Lösung langsam auf RT abgekühlt, dabei bilden sich je nach Größe gelbe bis hellgrüne Kristalle.

Summenformel: C₅₂H₅₈Cl₂LiNdO₂

Molare Masse: 937,06 g/mol

Ausbeute: 0,39 g, 0,41 mmol, 55%

Schmelzpunkt: 162 °C (Zers.)

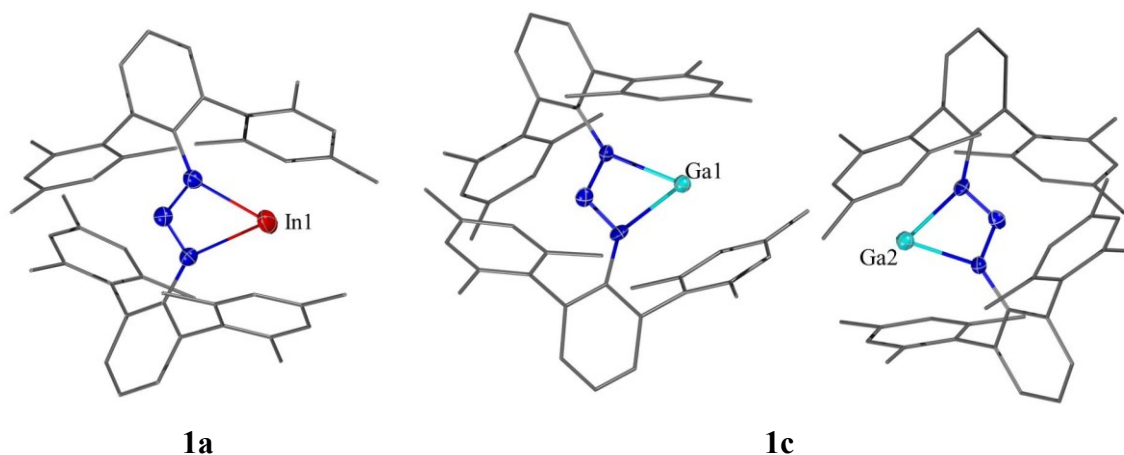
¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆): $\delta = -18,67, -6,32, -2,67, -1,88, 0,64, 0,94, 1,37, 1,63, 4,10, 4,76, 5,37, 6,42, 9,46, 17,34, 20,58$ ppm.

⁷Li-NMR (155,51 MHz, C₆D₆): $\delta = 27,8$ ppm.

¹³C-NMR (100,62 MHz, C₆D₆): Es konnten auch nach längerer Messzeit keine Signale detektiert werden.

IV. Zusammenfassung

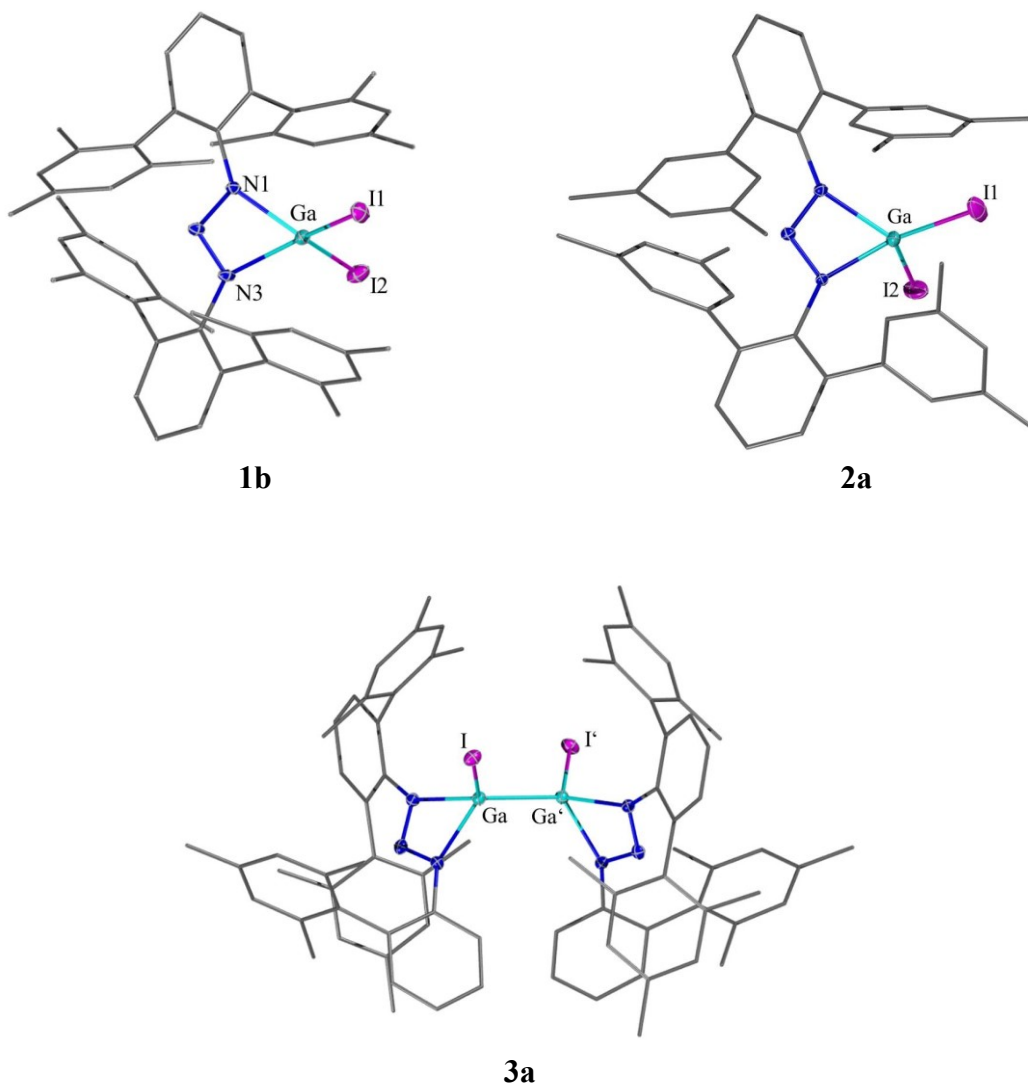
Die Triazenide stehen in der Gruppe der N-Donorliganden im Vergleich zu anderen verwandten Liganden, wie beispielsweise den weit verbreiteten β -Diketiminaten oder den Amidinaten, durch ihren relativ geringen Donorcharakter hervor. Durch diesen verbleibt auf dem koordinierten Zentralteilchen von Triazenidverbindungen eine höhere Elektronendichte. In Triel-Komplexen der Oxidationsstufe +I führt die Verwendung von Triazenidoliganden somit zu einer vergleichbar höheren Lewis-Azidität des Triels. Um unerwünschte Ligandumverteilungsreaktionen zu unterdrücken, müssen allerdings sterisch anspruchsvolle Substituenten am Triazenid eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Triazene tragen sperrige *m*-Terphenyl- und Biphenylsubstituenten (**I**: $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$; **II**: $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$; **III**: $\text{DmpMphN}_3\text{H}$). Nach Metallierung durch *n*-Butyllithium können die Triel^I-triazenide von Indium (**1a**) und Gallium (**1c**) in Salzmetathesereaktionen aus den Trielhalogeniden Indium^I-bromid bzw. *Green's* „GaI“ erhalten werden.



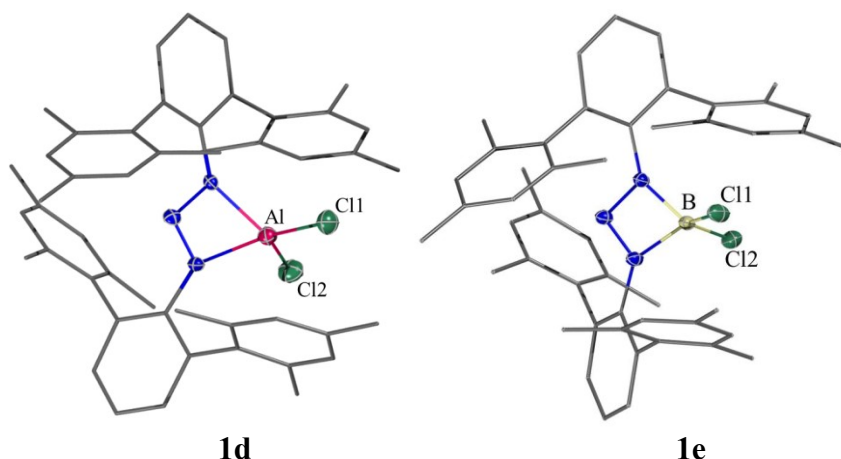
Durch die wie erwartet hohe Reaktivität reagieren die Triel^I-triazenide zum Teil bereits unter Synthesebedingungen durch komplexe Redox-Prozesse ab, was dazu führt, dass die Besetzungsfaktoren der Metallatome in den Festkörperstrukturen beim Indium^I-triazenid **1a** 92,5% und beim reaktiveren Gallium^I-triazenid **1c** für zwei kristallografisch unabhängige Moleküle sogar nur 13% bzw. 4,6% betragen. Es liegen jeweils Kokristallisate mit dem freien Triazen **I** vor.

Weitere Experimente mit „GaI“ und Triazenidoliganden verschiedenen sterischen Anspruchs verdeutlichen die sensible und kaum vorhersehbare Chemie des Galliums:

Bereits kleine Veränderungen an den Liganden üben Einfluss auf die Oxidationsstufe und die Koordination aus. Bei im Überschuss eingesetztem „GaI“ bildet sich aus dem Gallium^I-triazenid **1c** durch Übertragung von Iodidionen das Diiodogallium^{III}-triazenid $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{GaI}_2$ (**1b**) als Hauptprodukt. Mit dem Liganden **II**, dessen sterischer Anspruch nur geringfügig niedriger ist, kann das analoge Diiodogallium^{III}-triazenid $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{GaI}_2$ (**2a**) nur in sehr kleinen Mengen isoliert werden, als Hauptprodukt werden Addukte des Triazens **II** mit GaI_3 erhalten. Auch beim Triazen $\text{Mph}_2\text{N}_3\text{H}$ deuten die Ergebnisse ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nur auf die Bildung des Addukts hin. Aus der Reaktion mit dem weniger sperrigen, unsymmetrisch substituierten Triazen **III** bildet sich das Digallan $(\text{DmpMphN}_3\text{GaI})_2$ (**3a**), in dem das Gallium in der Oxidationsstufe +II vorliegt.



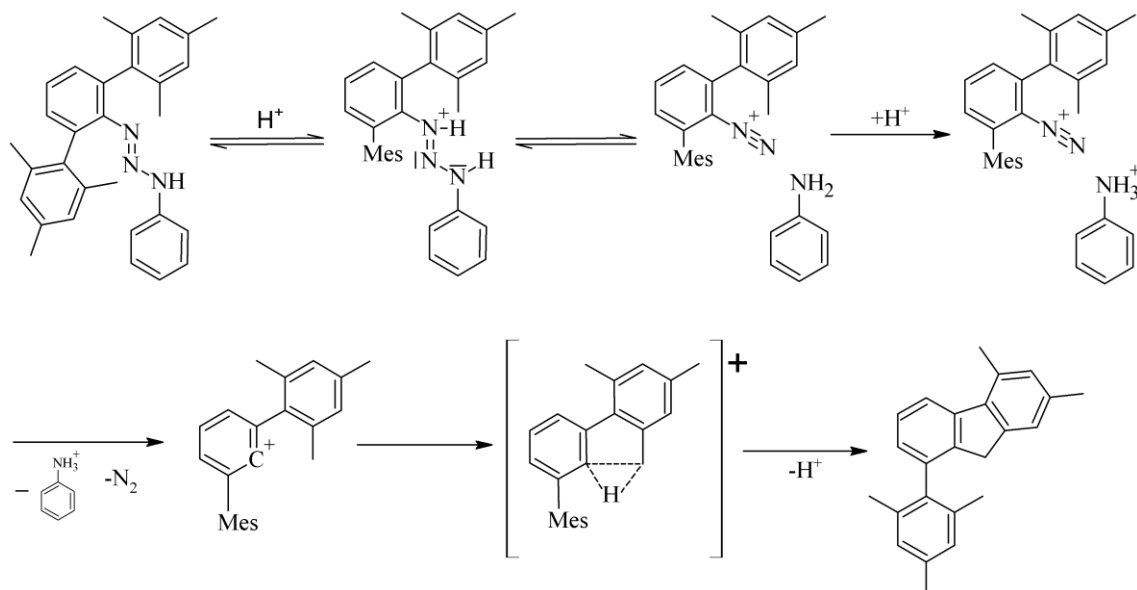
Als Ausgangspunkt für Reduktionsexperimente zur Oxidationsstufe +I der leichten Homologen der Triele – Bor und Aluminium – können die Dichlorotriell^{III}-triazenide $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{BCl}_2$ (**1e**) und $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlCl}_2$ (**1d**) verwendet werden. Die Versuche zur Reduktion der Dichlorotriell^{III}-triazenide **1d** und **1e** resultieren allerdings stets in der Spaltung des Triazenids. In aromatischen Lösungsmitteln spaltet sich das Aluminiumtriazenid **1d** bereits während der Synthese auch ohne Zugabe von Reduktionsmitteln, das Dichlorobortriazenid **1e** zeigt nach wenigen Tagen die gleichen Spaltprodukte in einer Lösung aus C_6D_6 . Die Zersetzungsprodukte *m*-Terphenylamin und 1-Mesityl-5,7-dimethyl-9H-fluoren (**8**) sind im ^1H -NMR-Spektrum nachzuweisen. Durch Reaktion des Gemischs der Zersetzungsprodukte mit Kalium werden die entsprechenden Kaliumverbindungen erhalten und können röntgendiffraktometrisch aufgeklärt werden.



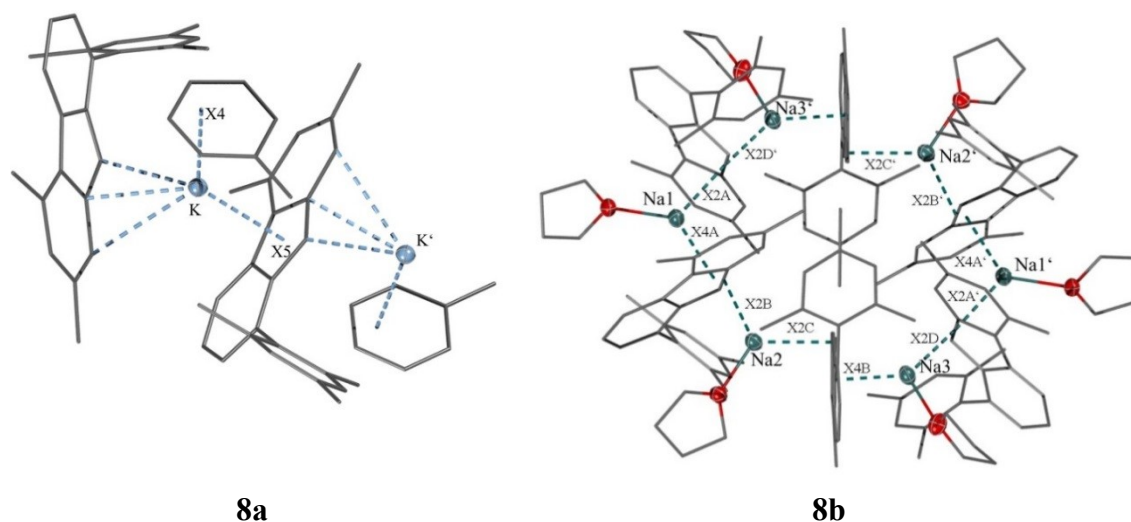
Der Mechanismus dieser Lewis-sauren Spaltung ist zwar nicht aufgeklärt, verläuft aber, wie auch die katalytische Spaltung der Triazene durch Brønstedt-Säuren, wahrscheinlich über das instabile Diazonium-*m*-terphenylkation. Durch Abgabe von Distickstoff wird ein aryliches Kation erzeugt, welches über den Übergangszustand eines fünffach koordinierten Kohlenstoffatoms mit einer *ortho*-Methylgruppe eines Mesitylsubstituenten eine neue C–C-Bindung knüpft und somit den Ringschluss zum Fluoren bildet. Durch die Umsetzung des Triazens DmpPhN_3H (**7**) mit halbkonzentrierter Schwefelsäure wird gezielt das Fluoren **8** in hoher Reinheit und guten Ausbeuten erhalten.

Obwohl der Zugang zu solchen unsymmetrisch substituierten Fluorenen durch neue Synthesemethoden seit einigen Jahren sehr viel einfacher geworden ist, haben diese Fluorene noch keinen Einzug als Ligand in die metallorganische Chemie gefunden. Dabei sind insbesondere Zirconium- und Lanthanoidkomplexe mit derartigen Fluorenylliganden vielversprechende Kandidaten für die Katalyse in der Olefinpolymerisation. Als

Transferreagenzien für weitere Salzmetathesereaktionen dienen die Lithium-, Natrium- (**8b**) und Kaliumfluorenyle (**8a**).



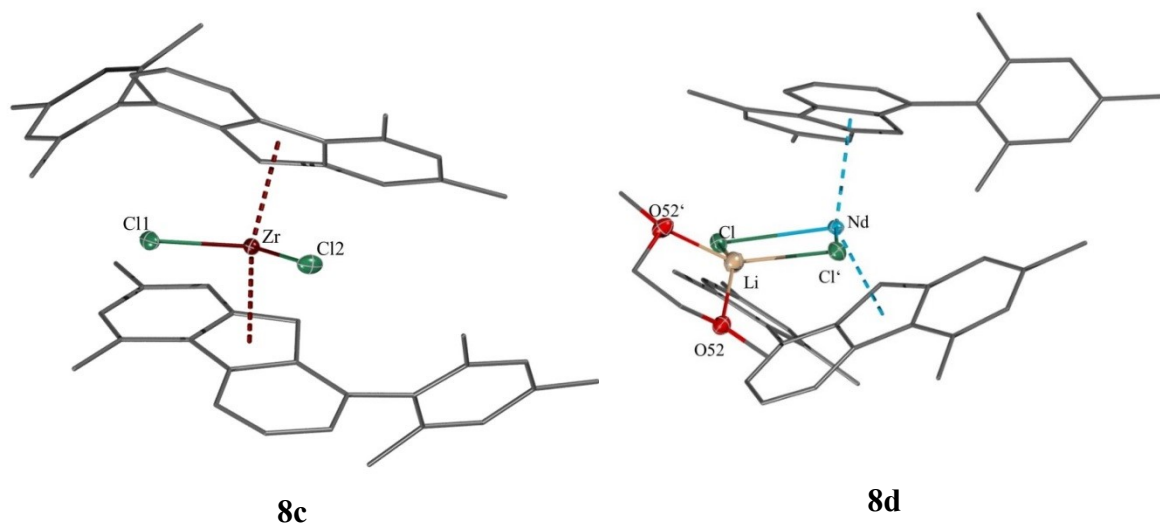
Das Kaliumfluorenyl **8a** liegt, wie vergleichbare Verbindungen in der Regel auch, polymer vor. Das Kalium ist zwischen zwei Fluorenylliganden koordiniert, einmal mit einer η^5 - und einmal mit einer η^3 -Bindung. Die Koordinationssphäre wird mit einer zusätzlichen η^4 -Bindung zu einem kokristallisierten Toluolmolekül abgesättigt.



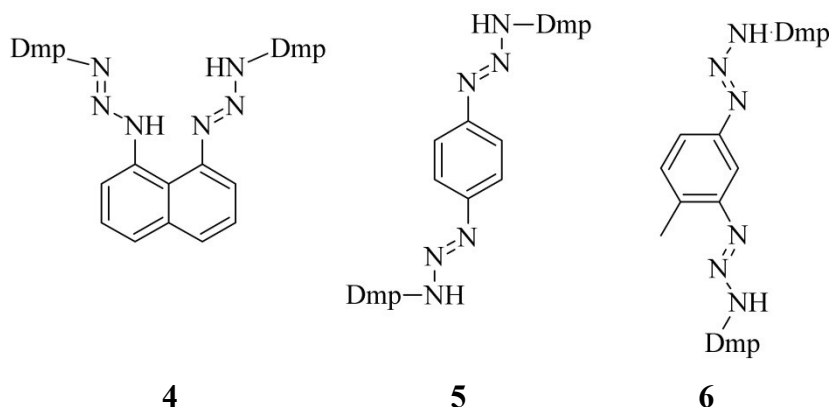
Das Natriumfluorenyl **8b** liegt hingegen interessanterweise als zyklisches Hexamer vor, ähnliche Struktur motive wurden für Cp-ähnliche Liganden bisher nur bei den Elementen Blei und Thallium beobachtet. Zyklische Natriumverbindungen mit Cp-Liganden oder ihren Derivaten liegen für gewöhnlich in Tetrameren vor. Durch die vorliegende

C_i -Symmetrie kann das Hexamer in drei unterschiedliche Fragmente mit jeweils verschiedenen Bindungsmodi aufgeteilt werden. Neben η^2 - und η^4 -Bindungen zum zentralen C_5 -Ring wird im Festkörper auch eine η^5 -Bindung zu einem annelierten C_6 -Ring beobachtet. In Lösung kann mithilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie nur ein Bindungsmodus mit einer η^3 -Koordination gemessen werden.

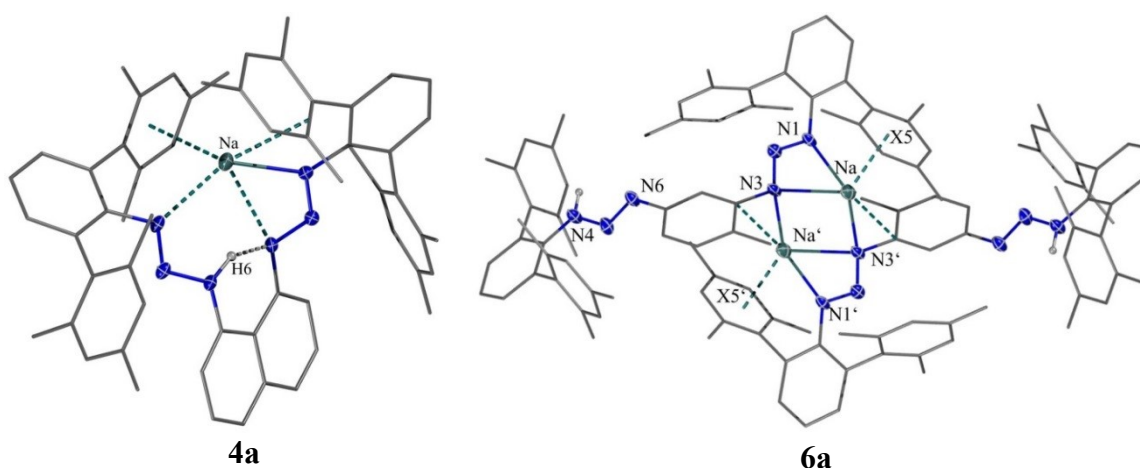
Aus den Metathesereaktionen des *in situ* erzeugten Lithiumfluorenyls mit Zirconium^{IV}-chlorid bzw. Neodym^{III}-chlorid · DME werden das Zirconiumfluorenyl **8c** und das Neodym-fluorenyl **8d** als Racemat in guten Ausbeuten erhalten. DFT-Berechnungen dazu zeigen, dass die *meso*-Form der Verbindung **8c** eine nur um 4,7 kJ/mol höhere Bildungsenthalpie als das Racemat besitzt. Da auch vergleichbare, erheblich weniger sperrige Fluorenylverbindungen als Racemat über die Zwischenstufe des Lithiumfluorenyls erhalten werden, ist möglicherweise die Vororientierung der Liganden im Lithiumfluorenyl für die Stereochemie des Produkts entscheidend. In der Festkörperstruktur werden beide Zentralatome jeweils durch zwei η^5 -Bindungen an die Fluorenylliganden gebunden. Durch weitere Wechselwirkungen der Chloroliganden zu den *ortho*-Methylgruppen der Mesitylsubstituenten werden die Fluorenylliganden, im Festkörper wie auch in Lösung, fixiert und damit zusätzlich stabilisiert. Das Neodymfluorenyl **8d** ist die erste Sandwichverbindung eines Lanthanoidfluorenyls, deren Struktur mithilfe der Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden konnte. Die Ergebnisse bestätigen einen Strukturvorschlag aus den frühen 1980er Jahren für die Verbindung $\text{Flu}_2\text{NdCl}_2\text{Li} \cdot 2 \text{THF}$, auch in dieser Verbindung war das durch die Salzmetathese gebildete Nebenprodukt LiCl noch am Neodym koordiniert.



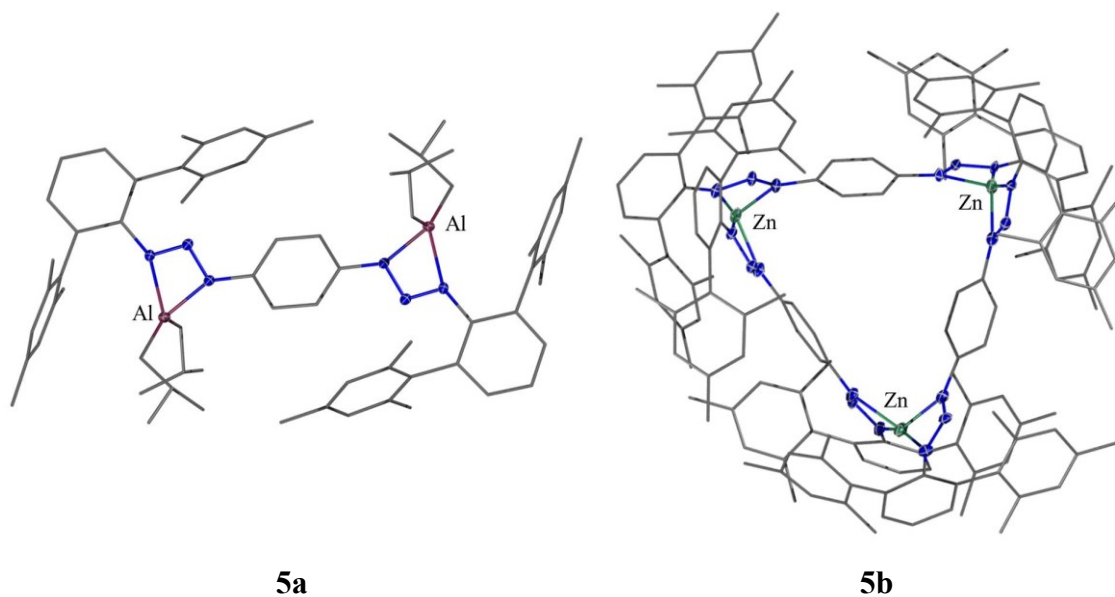
In einem weiteren Kapitel dieser Arbeit werden die Synthese von drei neuen bifunktionellen Triazenen (**4**: 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin; **5**: 1,3-(DmpN₃H)₂-benzol; **6**: 2,4-(DmpN₃H)₂-toluol) sowie ihre Charakterisierung und Reaktivität beschrieben.



Das Bistriazen **4** neigt bereits in Lösung zur Zersetzung und zeigt besondere Eigenschaften in seiner Reaktivität. Eins der N–H-Wasserstoffatome wird durch eine zwischen zwei benachbarten Stickstoffatomen ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert und zeigt keine Reaktivität gegenüber der Reduktion mit elementarem Natrium. Auch beim Triazen **6** reagierte nur eine Triazengruppe mit Natrium. Grund hierfür ist allerdings die sehr schlechte Löslichkeit des gebildeten einfach metallierten Dimers (**6a**).



Ausgehend vom Triazen **5** werden in Salzmetathesereaktionen nur Zersetzungsprodukte erhalten. Durch Säure-Base-Reaktionen mit den Metallorganylanen ¹Bu₃Al, Me₂Zn und Bu₂Mg werden allerdings fast quantitative Ausbeuten erzielt.



Das Aluminiumtriazenid **5a** ist in aromatischen Lösungsmitteln wie auch in Alkanen sehr gut löslich. Im Festkörper liegt die Verbindung als C_2 -symmetrisches Monomer vor. Das Magnesiumtriazenid **5c** hingegen ist nahezu unlöslich und fällt als amorpher roter Feststoff aus. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Feststoffs deuten allerdings ebenfalls auf monomere Strukturen hin. Mit dem ebenfalls zweiwertigen Zink bildet sich hingegen das zyklische Trimer **5b** in der Anordnung einer chiralen Helix. Von den sechs kokristallisierten Toluolmolekülen befinden sich zwei innerhalb der dreieckigen Tasche des Komplexes. Diese Verbindung bietet möglicherweise Potenzial für Anwendungen als Wirtsgitter im Sinne eines *metal-organic-frameworks*.

V. Anhang

V.1 Liste der nummerierten Verbindungen

Tabelle V.1.1: Nummerierte Verbindungen und ihr systematischer Name nach IUPAC-Nomenklatur.		
Nummer	Trivialname	IUPAC-Nomenklatur
I	DmpN ₃ H	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazen
1a	Dmp ₂ N ₃ In	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazenido-κ ² N,N''-indium
1b · 2 C ₇ H ₈	Dmp ₂ N ₃ GaI ₂ · 2 C ₇ H ₈	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazenido-κ ² N,N''-galliumdiiodid
1c	Dmp ₂ N ₃ Ga	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazenido-κ ² N,N''-gallium
1d	Dmp ₂ N ₃ AlCl ₂	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazenido-κ ² N,N''-aluminiumdichlorid
1e	Dmp ₂ N ₃ BCl ₂	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazenido-κ ² N,N''-bordichlorid
II	(Me ₄ ter) ₂ N ₃ H	1,3-Bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazen
2a	(Me ₄ ter) ₂ N ₃ GaI ₂	1,3-Bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazenido-κ ² N,N''-galliumdiiodid
III	DmpMphN ₃ H	1-(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl),3-(2',4',6'-trimethyl-1,1'-biphenyl-2-yl)triazen
3a	(DmpMphN ₃ GaI) ₂	Diiodo-bis((2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl),3-(2',4',6'-trimethyl-1,1'-biphenyl-2-yl)triazenido)-digallium(II)
4	1,8-(DmpN ₃ H) ₂ -naphthalin	1,8-Bis(N-2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenyl-N''-yl)-naphthalen

4a	1-(DmpN ₃ Na)-8-(DmpN ₃ H)-naphthalin	1-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),8-(N ⁴ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenyl-N ⁶ -yl)-naphthalen-κ ² N ¹ ,N ³ -natrium
5	1,4-(DmpN ₃ H) ₂ -benzol	1,4-Bis(N-2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenyl-N''-yl)-benzen
5a	1,4-(DmpN ₃ Al(ⁱ Bu) ₂) ₂ -benzol	μ-1-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),4-(N ⁴ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ⁶ -yl)-benzen-1:2κ ² N ¹ ,N ³ ;κ ² N ⁴ N ⁶ -bis(diisobutylaluminium)
5b	[1,4-(DmpN ₃ Zn) ₂ -benzol] ₃ · 6 C ₇ H ₈	μ-1-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),4-(N ⁴ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ⁶ -yl)-phenyl-1:2κ ² N ¹ ,N ³ ;κ ² N ⁴ N ⁶ -μ-1-(N ⁷ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ⁹ -yl),4-(N ¹⁰ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ¹² -yl)-phenyl-2:3κ ² N ⁷ ,N ⁹ ;κ ² N ¹⁰ N ¹² -μ-1-(N ¹³ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ¹⁵ -yl),4-(N ¹⁶ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ¹⁸ -yl)-phenyl-1:3κ ² N ¹³ ,N ¹⁵ ;κ ² N ¹⁶ N ¹⁸ -trizink
5c	1,4-(DmpN ₃ MgBu) ₂ -benzol	μ-1-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),4-(N ⁴ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ⁶ -yl)-benzen-1:2κ ² N ¹ ,N ³ ;κ ² N ⁴ N ⁶ -bis(butylmagnesium)
6	2,4-(DmpN ₃ H) ₂ -toluol	μ-1-Methyl-2-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),4-(N ⁴ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenyl-N ⁶ -yl)-benzen-κ ² N ¹ ,N ³ -natrium

6a · 2 C ₇ H ₈	[2-(DmpN ₃ Na)-4-(DmpN ₃ H)-toluol] ₂ · 2 C ₇ H ₈	μ-1-Methyl-2-(N ¹ -2,4,6,2 ^{‘‘} ,4 ^{‘‘} ,6 ^{‘‘} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{‘‘} -terphenyl-2 [‘] -yl-triazenidoyl-N ³ -yl),4-(N ⁴ -2,4,6,2 ^{’’} ,4 ^{’’} ,6 ^{’’} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{’’} -terphenyl-2 [‘] -yl-triazenidoyl-N ⁶ -yl)-benzen-1:2κ ² N ¹ ,N ³ ;κ ² N ⁴ N ⁶ -bis(butylmagnesium)
7	Dmp(C ₆ H ₅)N ₃ H	1-(2,4,6,2 ^{‘‘} ,4 ^{‘‘} ,6 ^{‘‘} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{‘‘} -terphenyl-2 [‘] -yl),3-phenyl-triazen
8	FluMes	1-Mesityl-5,7-dimethyl-9H-fluoren
8a	[FluMesK · 1,5 C ₇ H ₈] _n	Catena-((μ ₂ -(1-mesityl-5,7-dimethyl-fluorenyl)-(toluene)-kalium)
8b	[FluMesNa(THF)] ₆	Hexakis((μ ₂ -(1-mesityl-5,7-dimethyl-fluorenyl)-(tetrahydrofuran))-hexanatrium
8c	(FluMes) ₂ ZrCl ₂	Dichloro-bis(η ⁵ -1-mesityl-5,7-dimethyl-fluorenyl)-zirconium
8d	(FluMes) ₂ NdCl ₂ Li · DME	Bis(μ ₂ -chloro)-bis(η ⁵ -1-mesityl-5,7-dimethyl-fluorenyl)-dimethoxyethan-lithium-neodym
A	[p,p-(DmpN ₃) ₂ Zn-biphenyl] ₃	μ-4-(N ¹ -2,4,6,2 ^{‘‘} ,4 ^{‘‘} ,6 ^{‘‘} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{‘‘} -terphenyl-2 [‘] -yl)triazenidoyl-N ³ -yl),4 [‘] -(N ⁴ -2,4,6,2 ^{’’} ,4 ^{’’} ,6 ^{’’} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{’’} -terphenyl-2 [‘] -yl-triazenidoyl-N ⁶ -yl)-biphenyl-1:2κ ² N ¹ ,N ³ ;κ ² N ⁴ N ⁶ -μ-4-(N ⁷ -2,4,6,2 ^{‘‘} ,4 ^{‘‘} ,6 ^{‘‘} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{‘‘} -terphenyl-2 [‘] -yl-triazenidoyl-N ⁹ -yl),4 [‘] -(N ¹⁰ -2,4,6,2 ^{‘‘} ,4 ^{‘‘} ,6 ^{‘‘} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{‘‘} -terphenyl-2 [‘] -yl-triazenidoyl-N ¹² -yl)-biphenyl-2:3κ ² N ⁷ ,N ⁹ ;κ ² N ¹⁰ N ¹² -μ-4-(N ¹³ -2,4,6,2 ^{‘‘} ,4 ^{‘‘} ,6 ^{‘‘} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{‘‘} -terphenyl-2 [‘] -yl-triazenidoyl-N ¹⁵ -yl),4 [‘] -(N ¹⁶ -2,4,6,2 ^{‘‘} ,4 ^{‘‘} ,6 ^{‘‘} -hexamethyl-1,1 [‘] :3 [‘] 1 ^{‘‘} -terphenyl-2 [‘] -yl-triazenidoyl-N ¹⁸ -yl)-biphenyl-1:3κ ² N ¹³ ,N ¹⁵ ;κ ² N ¹⁶ N ¹⁸ -trizink

V.2 Liste der verwendeten Abkürzungen, Einheiten und Akronyme

°C	Grad Celsius
Å	Ångström
arom.	aromatisch
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienid
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid
d	Tag(e)
d. A.	diese Arbeit
DEE	Diethylether
d.h.	das heißt
Dipp	Diisopropylphenyl
DME	Dimethoxyethan
Dmp	2,6-Dimesitylphenyl
eq	Äquivalent
et al.	und andere (et alii)
Flu	Fluorenyl
FluMesH	1-Mesityl-5,7-dimethyl-9H-fluoren
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -Butyl
Ind	Indenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
K	Kelvin
KC ₈	Kaliumgraphit
KWS	Kohlenwasserstoffe
L	Ligand
l	Liter
M	Molar
Me	Methyl
Me ₄ ter	2,6-Bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl

Mes	Mesityl
MHz	Megahertz
min	Minuten
ml	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
Mph	2-Mesitylphenyl
Naph	Naphthyl-
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
pm	Picometer
ppm	parts per million
Pr	Propyl
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
Tosylazid	<i>p</i> -Toluolsulfonsäureazid
z.B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

V.3 Daten zur Röntgenstrukturanalyse

V.3.1 Dmp₂N₃In (1a)

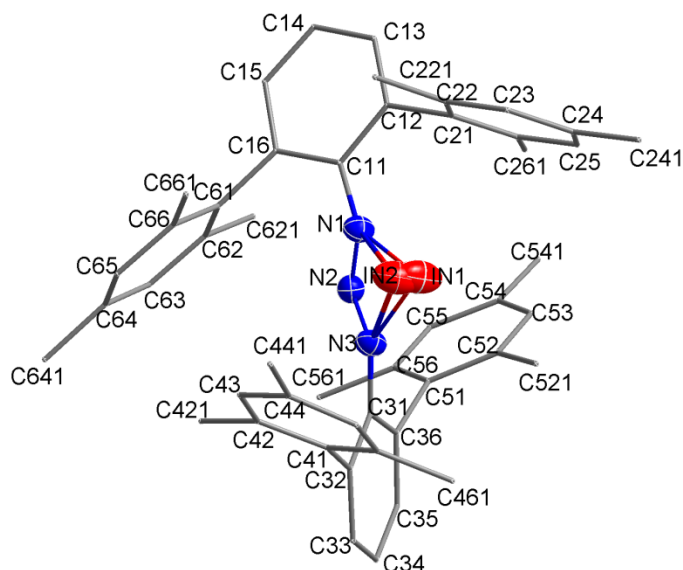


Abbildung V.3.1: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **1a** ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Anmerkungen zur Strukturverfeinerung: Mischkristall aus InN₃Dmp₂ (92,5%) und HN₃Dmp₂ (7,5%). Verfeinerung der über zwei Positionen fehlgeordneten Indiumatome In1 und In2 mit einem Besetzungsfaktor von jeweils 0,4625. Die nicht lokalisierbaren stickstoffgebundenen Wasserstoffatome H1 und H2 wurden mit einem 1:1-Fehlordnungsmodell und einem Besetzungsfaktor von jeweils 0,0375 auf berechneten Positionen in die Verfeinerung einbezogen.

Tabelle V.3.1: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1a**.

Summenformel	C ₄₈ H _{50,08} In _{0,93} N ₃
Molmasse	775,19
Temperatur	273(2)
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Metrik	$a = 1121,95(14) \text{ pm} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 1529,97(16) \text{ pm} \quad \beta = 94,535(5)^\circ$ $c = 2508,1(3) \text{ pm} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4291,7(9) Å ³

Z	4
Röntgenografische Dichte	1,200 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,545 mm ⁻¹
F(000)	1618
Messbereich	1,56° < Θ < 27,89° -7 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 17, -32 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	41881
Unabhängige Reflexe / R _{int}	10140 / 0,0586
Reflexe mit I > 2σ (I) (N ₀)	5004
Anzahl Parameter (N _p)	490
Restraints	0
GOF	0,869
Gütefaktoren [I>2σ(I)]	R1 = 0,0386 wR2 = 0,0793
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0997 wR2 = 0,0960
Vollständigkeit des Datensatzes	99,1%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,223 / -0,158 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.2: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **1a**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
In1	0,3252(3)	0,1123(2)	0,19807(15)	0,0960(8)
In2	0,3070(4)	0,0942(2)	0,18601(14)	0,0870(6)
N1	0,17199(14)	0,21226(10)	0,16448(7)	0,0508(4)
N2	0,23028(14)	0,25325(9)	0,12872(6)	0,0473(4)
N3	0,33243(15)	0,21401(10)	0,12483(7)	0,0530(4)
C11	0,05733(17)	0,24339(11)	0,17512(8)	0,0466(5)
C12	0,03350(17)	0,24297(12)	0,22939(8)	0,0501(5)
C13	-0,0752(2)	0,27392(14)	0,24394(9)	0,0646(6)
C14	-0,1629(2)	0,30155(16)	0,20599(10)	0,0748(7)

C15	-0,1431(2)	0,29594(14)	0,15250(10)	0,0679(6)
C16	-0,03347(18)	0,26705(12)	0,13559(8)	0,0524(5)
C21	0,12495(19)	0,20962(14)	0,27147(8)	0,0538(5)
C22	0,1239(2)	0,12135(15)	0,28662(10)	0,0700(7)
C23	0,2097(3)	0,09311(18)	0,32711(12)	0,0858(8)
C24	0,2937(3)	0,1486(2)	0,35188(11)	0,0850(8)
C25	0,2916(2)	0,23481(19)	0,33636(11)	0,0871(8)
C26	0,2087(2)	0,26651(15)	0,29650(10)	0,0679(6)
C31	0,41473(18)	0,24843(13)	0,09042(8)	0,0517(5)
C32	0,48046(19)	0,18502(13)	0,06392(9)	0,0579(6)
C33	0,5701(2)	0,21184(16)	0,03231(10)	0,0749(7)
C34	0,5967(2)	0,29901(16)	0,02631(10)	0,0799(8)
C35	0,5330(2)	0,36057(15)	0,05303(9)	0,0710(7)
C36	0,44351(18)	0,33774(13)	0,08569(8)	0,0552(5)
C41	0,4537(2)	0,09100(14)	0,07214(10)	0,0598(6)
C42	0,3546(2)	0,05197(15)	0,04418(10)	0,0701(7)
C43	0,3246(2)	-0,03361(17)	0,05648(12)	0,0846(8)
C44	0,3915(3)	-0,08142(17)	0,09465(13)	0,0874(8)
C45	0,4918(3)	-0,04325(17)	0,12031(11)	0,0863(8)
C46	0,5252(2)	0,04256(16)	0,11014(10)	0,0723(7)
C51	0,39177(18)	0,41037(13)	0,11700(9)	0,0544(5)
C52	0,4271(2)	0,41925(14)	0,17167(10)	0,0622(6)
C53	0,3923(2)	0,49350(15)	0,19852(10)	0,0720(7)
C54	0,3232(2)	0,55837(15)	0,17304(12)	0,0760(8)
C55	0,2868(2)	0,54711(15)	0,11992(11)	0,0772(7)
C56	0,3201(2)	0,47456(14)	0,09083(10)	0,0636(6)
C61	-0,02225(18)	0,25817(14)	0,07703(9)	0,0579(6)
C62	-0,0175(2)	0,33310(17)	0,04517(10)	0,0719(7)
C63	-0,0120(2)	0,3234(2)	-0,00946(11)	0,0933(9)
C64	-0,0125(2)	0,2435(2)	-0,03423(11)	0,0914(9)

C65	-0,0200(2)	0,1708(2)	-0,00271(12)	0,0894(8)
C66	-0,0242(2)	0,17547(16)	0,05282(10)	0,0706(7)
C221	0,0334(3)	0,05797(16)	0,26092(13)	0,1079(10)
C241	0,3846(3)	0,1149(2)	0,39597(13)	0,1364(14)
C261	0,2072(3)	0,36205(17)	0,28168(13)	0,1035(10)
C421	0,2812(3)	0,10126(16)	0,00075(13)	0,1069(10)
C441	0,3546(3)	-0,17429(17)	0,10956(14)	0,1297(13)
C461	0,6342(3)	0,08340(18)	0,14003(13)	0,1088(10)
C521	0,5015(2)	0,35058(18)	0,20232(11)	0,0982(9)
C541	0,2909(3)	0,63935(18)	0,20348(13)	0,1241(13)
C561	0,2802(3)	0,46594(17)	0,03202(10)	0,0923(8)
C621	-0,0152(3)	0,42252(16)	0,07043(11)	0,1015(10)
C641	-0,0035(3)	0,2344(3)	-0,09424(12)	0,1431(14)
C661	-0,0279(3)	0,09245(15)	0,08595(12)	0,1016(10)

Tabelle V.3.3: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **1a**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\cdot\pi^2\cdot(h^2\cdot a^{*2}\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0860(9)	0,1179(18)	0,0870(13)	0,0473(11)	0,0241(8)	0,0517(11)
In2	0,0989(12)	0,0740(6)	0,0925(15)	0,0366(7)	0,0345(10)	0,0351(5)
N1	0,0528(11)	0,0527(10)	0,0479(11)	0,0097(8)	0,0105(9)	0,0059(8)
N2	0,0478(10)	0,0478(9)	0,0461(10)	-0,0008(8)	0,0021(8)	-0,0003(8)
N3	0,0513(11)	0,0568(10)	0,0520(11)	0,0021(8)	0,0110(9)	0,0098(8)
C11	0,0453(12)	0,0433(11)	0,0515(13)	0,0057(9)	0,0059(11)	-0,0016(9)
C12	0,0453(12)	0,0556(12)	0,0500(14)	0,0083(10)	0,0069(10)	-0,0018(9)
C13	0,0581(15)	0,0816(15)	0,0554(15)	0,0108(12)	0,0126(13)	0,0006(12)
C14	0,0472(14)	0,1072(19)	0,0714(19)	0,0084(15)	0,0145(14)	0,0108(13)
C15	0,0461(14)	0,0873(16)	0,0692(17)	0,0094(13)	-0,0029(13)	0,0045(11)
C16	0,0495(13)	0,0581(12)	0,0490(14)	0,0065(10)	0,0008(11)	-0,0041(10)
C21	0,0532(13)	0,0626(14)	0,0469(13)	0,0101(11)	0,0115(11)	0,0061(10)
C22	0,0803(17)	0,0658(15)	0,0656(16)	0,0159(13)	0,0155(14)	0,0120(13)
C23	0,104(2)	0,0812(18)	0,075(2)	0,0324(16)	0,0269(18)	0,0258(17)

C24	0,078(2)	0,116(2)	0,0618(18)	0,0315(17)	0,0090(16)	0,0254(17)
C25	0,0731(18)	0,115(2)	0,0701(19)	0,0205(16)	-0,0132(15)	-0,0047(15)
C26	0,0600(15)	0,0806(16)	0,0619(16)	0,0184(13)	-0,0020(13)	-0,0016(12)
C31	0,0504(13)	0,0608(13)	0,0444(13)	-0,0036(10)	0,0059(10)	0,0039(10)
C32	0,0623(14)	0,0596(14)	0,0531(14)	-0,0081(11)	0,0128(12)	0,0048(11)
C33	0,0812(17)	0,0756(17)	0,0718(17)	-0,0140(13)	0,0315(15)	0,0052(13)
C34	0,0853(18)	0,0792(18)	0,0803(19)	-0,0066(14)	0,0384(15)	-0,0092(14)
C35	0,0770(17)	0,0676(14)	0,0713(17)	-0,0070(13)	0,0239(14)	-0,0092(12)
C36	0,0550(13)	0,0607(14)	0,0508(14)	-0,0052(11)	0,0092(11)	0,0000(10)
C41	0,0564(14)	0,0633(14)	0,0618(15)	-0,0141(12)	0,0181(13)	0,0084(11)
C42	0,0683(17)	0,0647(16)	0,0775(18)	-0,0170(13)	0,0083(14)	0,0093(13)
C43	0,0741(18)	0,0751(18)	0,105(2)	-0,0271(17)	0,0121(17)	-0,0026(14)
C44	0,094(2)	0,0678(18)	0,104(2)	-0,0107(17)	0,030(2)	0,0002(16)
C45	0,092(2)	0,0714(18)	0,096(2)	0,0105(16)	0,0099(18)	0,0123(15)
C46	0,0697(17)	0,0698(16)	0,0781(18)	-0,0015(14)	0,0104(15)	0,0116(13)
C51	0,0507(13)	0,0531(12)	0,0607(15)	-0,0040(11)	0,0118(11)	-0,0024(10)
C52	0,0576(14)	0,0664(14)	0,0631(16)	-0,0119(12)	0,0086(12)	0,0029(11)
C53	0,0802(18)	0,0737(16)	0,0642(17)	-0,0141(13)	0,0189(14)	-0,0059(13)
C54	0,094(2)	0,0542(14)	0,084(2)	-0,0024(14)	0,0364(17)	0,0014(13)
C55	0,0877(19)	0,0557(15)	0,090(2)	0,0110(14)	0,0205(17)	0,0122(12)
C56	0,0680(15)	0,0576(14)	0,0662(17)	0,0069(12)	0,0116(13)	-0,0026(11)
C61	0,0484(13)	0,0728(15)	0,0511(14)	0,0044(12)	-0,0052(11)	-0,0033(10)
C62	0,0709(17)	0,0903(18)	0,0527(16)	0,0132(14)	-0,0058(13)	-0,0002(13)
C63	0,089(2)	0,132(3)	0,0579(19)	0,0260(18)	-0,0027(16)	-0,0078(18)
C64	0,0732(19)	0,149(3)	0,0508(18)	-0,0022(19)	-0,0025(14)	-0,0031(18)
C65	0,0782(19)	0,116(2)	0,073(2)	-0,0299(18)	0,0001(16)	-0,0070(16)
C66	0,0633(16)	0,0832(17)	0,0644(18)	-0,0055(14)	-0,0005(13)	-0,0057(12)
C221	0,128(3)	0,0617(15)	0,133(3)	0,0098(17)	0,003(2)	-0,0077(17)
C241	0,118(3)	0,199(4)	0,090(2)	0,060(2)	-0,006(2)	0,053(2)
C261	0,104(2)	0,0827(18)	0,118(3)	0,0219(18)	-0,0286(19)	-0,0277(16)
C421	0,101(2)	0,101(2)	0,113(3)	-0,0142(18)	-0,028(2)	0,0053(17)
C441	0,160(3)	0,0752(19)	0,159(3)	0,006(2)	0,044(3)	-0,0241(19)
C461	0,090(2)	0,111(2)	0,119(3)	0,0135(19)	-0,030(2)	0,0012(18)
C521	0,091(2)	0,119(2)	0,081(2)	-0,0181(17)	-0,0167(17)	0,0353(17)
C541	0,190(4)	0,0663(17)	0,124(3)	-0,0144(18)	0,061(3)	0,0182(19)
C561	0,110(2)	0,0914(19)	0,074(2)	0,0172(15)	0,0001(17)	0,0097(16)

C621	0,138(3)	0,0778(18)	0,089(2)	0,0248(16)	0,005(2)	-0,0055(17)
C641	0,117(3)	0,254(5)	0,059(2)	-0,018(2)	0,009(2)	-0,010(3)
C661	0,132(3)	0,0725(18)	0,100(2)	-0,0148(16)	0,005(2)	-0,0164(16)

Tabelle V.3.4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **1a**.

In1	N1	2,403(4)	C34	C35	1,387(3)
In1	N3	2,414(4)	C35	C36	1,389(3)
In2	N1	2,391(4)	C36	C51	1,504(3)
In2	N3	2,421(4)	C41	C42	1,401(3)
N1	N2	1,311(2)	C41	C46	1,407(3)
N1	C11	1,417(2)	C42	C43	1,393(3)
N2	N3	1,304(2)	C42	C421	1,514(4)
N3	C31	1,415(2)	C43	C44	1,379(4)
C11	C12	1,408(3)	C44	C45	1,381(4)
C11	C16	1,411(3)	C44	C441	1,535(4)
C12	C13	1,384(3)	C45	C46	1,394(3)
C12	C21	1,502(3)	C46	C461	1,518(4)
C13	C14	1,380(3)	C51	C56	1,400(3)
C14	C15	1,380(3)	C51	C52	1,403(3)
C15	C16	1,404(3)	C52	C53	1,392(3)
C16	C61	1,490(3)	C52	C521	1,513(3)
C21	C26	1,394(3)	C53	C54	1,384(3)
C21	C22	1,403(3)	C54	C55	1,373(3)
C22	C23	1,411(4)	C54	C541	1,514(4)
C22	C221	1,511(4)	C55	C56	1,395(3)
C23	C24	1,379(4)	C56	C561	1,513(3)
C24	C25	1,375(4)	C61	C62	1,401(3)
C24	C241	1,533(4)	C61	C66	1,403(3)
C25	C26	1,397(3)	C62	C63	1,384(3)
C26	C261	1,508(3)	C62	C621	1,507(3)
C31	C36	1,411(3)	C63	C64	1,371(4)
C31	C32	1,416(3)	C64	C65	1,371(4)
C32	C33	1,391(3)	C64	C641	1,523(4)
C32	C41	1,487(3)	C65	C66	1,399(3)
C33	C34	1,378(3)	C66	C661	1,520(3)

N1	In1	N3	52,33(9)	C33	C34	C35	118,7(2)
N1	In2	N3	52,38(9)	C34	C35	C36	122,6(2)
N2	N1	C11	118,53(15)	C35	C36	C31	118,27(19)
N2	N1	In2	100,04(14)	C35	C36	C51	116,68(19)
C11	N1	In2	141,25(15)	C31	C36	C51	124,84(18)
N2	N1	In1	99,36(14)	C42	C41	C46	120,1(2)
C11	N1	In1	141,53(15)	C42	C41	C32	120,3(2)
In2	N1	In1	10,68(15)	C46	C41	C32	119,5(2)
N3	N2	N1	108,65(14)	C43	C42	C41	119,1(2)
N2	N3	C31	119,61(16)	C43	C42	C421	120,0(3)
N2	N3	In1	99,05(14)	C41	C42	C421	120,9(2)
C31	N3	In1	140,11(16)	C44	C43	C42	121,6(3)
N2	N3	In2	98,80(14)	C43	C44	C45	118,6(3)
C31	N3	In2	141,59(16)	C43	C44	C441	121,2(3)
In1	N3	In2	10,59(15)	C45	C44	C441	120,3(3)
C12	C11	C16	119,91(18)	C44	C45	C46	122,3(3)
C12	C11	N1	115,16(17)	C45	C46	C41	118,2(2)
C16	C11	N1	124,73(18)	C45	C46	C461	121,0(3)
C13	C12	C11	119,48(19)	C41	C46	C461	120,8(2)
C13	C12	C21	119,89(18)	C56	C51	C52	119,8(2)
C11	C12	C21	120,63(17)	C56	C51	C36	120,3(2)
C14	C13	C12	121,2(2)	C52	C51	C36	119,4(2)
C15	C14	C13	119,4(2)	C53	C52	C51	118,9(2)
C14	C15	C16	121,7(2)	C53	C52	C521	119,0(2)
C15	C16	C11	118,01(19)	C51	C52	C521	122,1(2)
C15	C16	C61	118,1(2)	C54	C53	C52	122,0(2)
C11	C16	C61	123,80(18)	C55	C54	C53	118,1(2)
C26	C21	C22	119,9(2)	C55	C54	C541	121,8(3)
C26	C21	C12	120,22(19)	C53	C54	C541	120,1(3)
C22	C21	C12	119,8(2)	C54	C55	C56	122,4(2)
C21	C22	C23	118,0(3)	C55	C56	C51	118,7(2)
C21	C22	C221	121,5(2)	C55	C56	C561	120,5(2)
C23	C22	C221	120,5(2)	C51	C56	C561	120,7(2)
C24	C23	C22	122,6(2)	C62	C61	C66	119,4(2)
C25	C24	C23	117,9(3)	C62	C61	C16	119,8(2)
C25	C24	C241	121,5(3)	C66	C61	C16	120,6(2)

C23	C24	C241	120,6(3)	C63	C62	C61	118,9(3)
C24	C25	C26	122,1(3)	C63	C62	C621	120,8(2)
C21	C26	C25	119,5(2)	C61	C62	C621	120,2(2)
C21	C26	C261	120,0(2)	C64	C63	C62	123,0(3)
C25	C26	C261	120,4(2)	C63	C64	C65	117,4(3)
C36	C31	N3	125,20(17)	C63	C64	C641	122,1(3)
C36	C31	C32	119,53(18)	C65	C64	C641	120,5(3)
N3	C31	C32	114,88(18)	C64	C65	C66	122,7(3)
C33	C32	C31	119,50(19)	C65	C66	C61	118,4(2)
C33	C32	C41	121,82(18)	C65	C66	C661	120,4(2)
C31	C32	C41	118,66(18)	C61	C66	C661	121,1(2)
C34	C33	C32	121,4(2)				

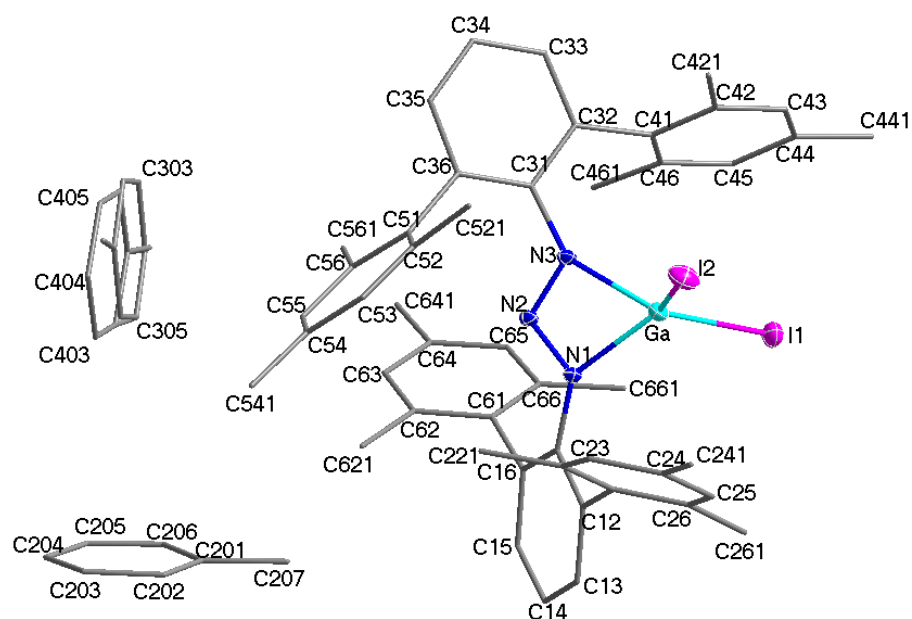
V.3.2 $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{GaI}_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$ ($1\mathbf{b} \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$)

Abbildung V.3.2: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung $1\mathbf{b} \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$ ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Anmerkungen zur Strukturverfeinerung: Eines der beiden kokristallisierten Toluolmoleküle wurde mit 0,50/0,50-Splitpositionen (C301→C307 bzw. C401→C407) unter Vorgabe hexagonaler Symmetrie verfeinert.

Tabelle V.3.5: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung $1\mathbf{b} \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$.

Summenformel	$\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{GaI}_2\text{N}_3$	
Molmasse	1176,70	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Metrik	$a = 1148,73(4) \text{ pm}$	$\alpha = 82,2900(10)^\circ$
	$b = 1597,83(6) \text{ pm}$	$\beta = 82,0910(10)^\circ$
	$c = 1613,80(6) \text{ pm}$	$\gamma = 71,9180(10)^\circ$
Zellvolumen	$2775,83(18) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Röntgenografische Dichte	$1,408 \text{ g/cm}^3$	
Absorptionskoeffizient	$1,648 \text{ mm}^{-1}$	

F(000)	1192
Messbereich	$1,28^\circ < \Theta < 27,90^\circ$ $-15 \leq h \leq 15, -19 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	50697
Unabhängige Reflexe / R_{int}	13191 / 0,0641
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	10110
Anzahl Parameter (N_p)	597
Restraints	0
GOF	0,993
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0368$ $wR2 = 0,0920$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0524$ $wR2 = 0,0986$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,4%
max. / min. Differenzelektronendichte	1,047 / $-0,610 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle V.3.6: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **1b · 2 C₇H₈**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Ga	0,55657(3)	0,859297(19)	0,249505(18)	0,02394(8)
I1	0,504048(19)	0,983070(13)	0,136671(13)	0,03726(7)
I2	0,522715(19)	0,905700(15)	0,394831(13)	0,04134(7)
N1	0,69361(18)	0,75770(14)	0,20431(13)	0,0182(4)
N2	0,62943(19)	0,70087(14)	0,21541(12)	0,0191(4)
N3	0,51971(18)	0,74389(14)	0,24859(13)	0,0200(4)
C11	0,8092(2)	0,74083(16)	0,15558(15)	0,0190(5)
C12	0,8910(2)	0,78142(17)	0,17949(15)	0,0210(5)
C13	1,0021(2)	0,77580(19)	0,13067(17)	0,0283(6)
C14	1,0344(3)	0,7300(2)	0,06045(18)	0,0353(7)
C15	0,9555(3)	0,6883(2)	0,03923(18)	0,0332(7)
C16	0,8415(2)	0,69285(18)	0,08449(16)	0,0244(6)

C21	0,8662(2)	0,82600(18)	0,25871(16)	0,0219(5)
C22	0,8754(2)	0,77382(19)	0,33635(16)	0,0258(6)
C23	0,8665(3)	0,8151(2)	0,40907(17)	0,0339(7)
C24	0,8498(3)	0,9040(2)	0,40733(19)	0,0386(8)
C25	0,8411(3)	0,9547(2)	0,3303(2)	0,0367(7)
C26	0,8490(3)	0,91781(19)	0,25530(18)	0,0279(6)
C31	0,4330(2)	0,69825(18)	0,28197(16)	0,0242(6)
C32	0,3096(2)	0,74222(19)	0,26931(17)	0,0273(6)
C33	0,2198(3)	0,7026(2)	0,3047(2)	0,0442(9)
C34	0,2500(3)	0,6217(2)	0,3510(2)	0,0544(10)
C35	0,3719(3)	0,5791(2)	0,3641(2)	0,0478(9)
C36	0,4650(3)	0,61601(19)	0,33156(18)	0,0299(6)
C41	0,2701(2)	0,82809(18)	0,21587(16)	0,0231(6)
C42	0,2013(2)	0,9056(2)	0,25333(17)	0,0277(6)
C43	0,1537(3)	0,9820(2)	0,20181(18)	0,0317(6)
C44	0,1707(3)	0,9852(2)	0,11437(18)	0,0304(6)
C45	0,2396(3)	0,9084(2)	0,07836(17)	0,0289(6)
C46	0,2884(2)	0,82941(18)	0,12740(16)	0,0236(6)
C51	0,5923(3)	0,56646(18)	0,35544(17)	0,0268(6)
C52	0,6292(3)	0,58384(19)	0,42912(17)	0,0302(6)
C53	0,7432(3)	0,5323(2)	0,45382(18)	0,0345(7)
C54	0,8190(3)	0,4637(2)	0,40961(19)	0,0396(8)
C55	0,7795(3)	0,4470(2)	0,3391(2)	0,0439(8)
C56	0,6658(3)	0,4975(2)	0,31082(18)	0,0332(7)
C61	0,7667(2)	0,64521(18)	0,05044(16)	0,0250(6)
C62	0,8023(3)	0,5528(2)	0,06132(19)	0,0345(7)
C63	0,7471(3)	0,5077(2)	0,0174(2)	0,0437(8)
C64	0,6605(3)	0,5517(2)	-0,0370(2)	0,0448(9)
C65	0,6244(3)	0,6424(2)	-0,04464(19)	0,0404(8)
C66	0,6758(3)	0,6909(2)	-0,00264(17)	0,0308(6)

C221	0,8973(3)	0,6754(2)	0,34171(19)	0,0363(7)
C241	0,8398(4)	0,9467(3)	0,4873(2)	0,0588(11)
C261	0,8430(3)	0,9758(2)	0,1734(2)	0,0383(7)
C421	0,1761(3)	0,9066(2)	0,34750(18)	0,0431(8)
C441	0,1161(3)	1,0693(2)	0,0609(2)	0,0458(8)
C461	0,3547(3)	0,7463(2)	0,08605(19)	0,0376(7)
C521	0,5469(4)	0,6530(2)	0,4831(2)	0,0579(11)
C541	0,9409(4)	0,4073(3)	0,4392(3)	0,0762(15)
C561	0,6234(4)	0,4741(2)	0,2344(2)	0,0508(9)
C621	0,8999(3)	0,5024(2)	0,1180(2)	0,0477(9)
C641	0,6070(4)	0,5012(3)	-0,0872(3)	0,0741(14)
C661	0,6340(3)	0,7903(2)	-0,0151(2)	0,0463(8)
C201	1,2058(4)	0,3442(3)	0,2708(3)	0,0620(11)
C202	1,2657(5)	0,3100(4)	0,3389(3)	0,0976(19)
C203	1,3090(5)	0,2161(5)	0,3584(4)	0,119(3)
C204	1,2941(6)	0,1621(4)	0,3039(4)	0,112(2)
C205	1,2335(6)	0,2002(4)	0,2372(4)	0,0913(17)
C206	1,1891(5)	0,2892(4)	0,2198(3)	0,0777(14)
C207	1,1568(5)	0,4432(4)	0,2507(4)	0,1035(19)
C301	0,7728(8)	0,2146(6)	0,3396(4)	0,080(3)
C302	0,6567(7)	0,2157(6)	0,3230(5)	0,120(9)
C303	0,6300(6)	0,2232(6)	0,2404(6)	0,098(3)
C304	0,7192(9)	0,2296(7)	0,1744(4)	0,207(18)
C305	0,8353(7)	0,2285(6)	0,1910(4)	0,090(3)
C306	0,8621(6)	0,2211(5)	0,2735(5)	0,087(4)
C307	0,7876(13)	0,2121(9)	0,4267(8)	0,108(4)
C401	0,7495(6)	0,2189(5)	0,2493(3)	0,084(3)
C402	0,8726(6)	0,2126(5)	0,2509(3)	0,083(4)
C403	0,9214(5)	0,2005(5)	0,3273(4)	0,071(2)
C404	0,8470(6)	0,1947(5)	0,4022(3)	0,073(3)

C405	0,7239(6)	0,2010(5)	0,4005(3)	0,092(3)
C406	0,6751(5)	0,2131(5)	0,3241(4)	0,083(6)
C407	0,7116(12)	0,2335(9)	0,1685(7)	0,097(7)

Tabelle V.3.7: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **1b · 2 C₇H₈**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2 \cdot \pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^* \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0,01890(15)	0,02166(16)	0,02920(16)	-0,00329(12)	0,00077(12)	-0,00408(12)
I1	0,03475(12)	0,02763(11)	0,04688(13)	0,00676(9)	-0,00951(9)	-0,00769(9)
I2	0,03082(12)	0,05484(15)	0,03671(11)	-0,01666(10)	0,00086(9)	-0,00714(10)
N1	0,0137(10)	0,0191(11)	0,0219(10)	-0,0007(8)	-0,0020(8)	-0,0053(8)
N2	0,0146(10)	0,0214(11)	0,0206(10)	0,0031(8)	-0,0043(8)	-0,0053(9)
N3	0,0121(10)	0,0232(11)	0,0237(10)	0,0030(9)	-0,0035(8)	-0,0054(9)
C11	0,0135(12)	0,0202(13)	0,0212(12)	0,0016(10)	-0,0013(9)	-0,0036(10)
C12	0,0157(12)	0,0223(13)	0,0240(12)	-0,0012(10)	-0,0022(10)	-0,0043(10)
C13	0,0188(13)	0,0384(17)	0,0310(14)	-0,0045(12)	-0,0012(11)	-0,0134(12)
C14	0,0204(14)	0,051(2)	0,0354(16)	-0,0114(14)	0,0088(12)	-0,0139(14)
C15	0,0251(15)	0,0450(19)	0,0313(15)	-0,0159(13)	0,0053(12)	-0,0111(13)
C16	0,0194(13)	0,0277(15)	0,0263(13)	-0,0040(11)	0,0004(11)	-0,0077(11)
C21	0,0132(12)	0,0308(15)	0,0237(12)	-0,0038(11)	-0,0023(10)	-0,0087(11)
C22	0,0145(12)	0,0373(16)	0,0275(13)	-0,0006(12)	-0,0032(10)	-0,0108(12)
C23	0,0220(15)	0,057(2)	0,0239(14)	-0,0021(13)	-0,0051(11)	-0,0128(14)
C24	0,0262(16)	0,058(2)	0,0360(16)	-0,0196(16)	-0,0009(13)	-0,0132(15)
C25	0,0305(16)	0,0392(18)	0,0466(18)	-0,0171(15)	-0,0021(14)	-0,0146(14)
C26	0,0225(14)	0,0297(15)	0,0342(15)	-0,0052(12)	-0,0031(12)	-0,0107(12)
C31	0,0178(13)	0,0302(15)	0,0245(13)	0,0063(11)	-0,0030(10)	-0,0104(11)
C32	0,0165(13)	0,0338(16)	0,0289(14)	0,0087(12)	-0,0046(11)	-0,0076(12)
C33	0,0170(15)	0,055(2)	0,055(2)	0,0235(17)	-0,0062(14)	-0,0130(14)
C34	0,0289(18)	0,062(2)	0,071(2)	0,033(2)	-0,0064(17)	-0,0272(17)
C35	0,0317(18)	0,045(2)	0,061(2)	0,0314(17)	-0,0085(16)	-0,0159(15)
C36	0,0216(14)	0,0316(16)	0,0337(15)	0,0103(12)	-0,0046(12)	-0,0087(12)
C41	0,0138(12)	0,0307(15)	0,0251(13)	0,0051(11)	-0,0047(10)	-0,0094(11)
C42	0,0153(13)	0,0433(18)	0,0242(13)	-0,0027(12)	-0,0029(10)	-0,0079(12)
C43	0,0224(14)	0,0347(17)	0,0360(15)	-0,0069(13)	-0,0042(12)	-0,0036(12)
C44	0,0243(15)	0,0319(16)	0,0346(15)	0,0074(12)	-0,0099(12)	-0,0093(12)

C45	0,0239(14)	0,0409(17)	0,0235(13)	0,0025(12)	-0,0061(11)	-0,0127(13)
C46	0,0153(12)	0,0295(15)	0,0273(13)	-0,0020(11)	-0,0016(10)	-0,0090(11)
C51	0,0228(14)	0,0272(15)	0,0269(13)	0,0092(11)	-0,0034(11)	-0,0068(12)
C52	0,0302(16)	0,0264(15)	0,0281(14)	0,0080(12)	-0,0036(12)	-0,0039(12)
C53	0,0351(17)	0,0407(18)	0,0267(14)	0,0087(13)	-0,0101(13)	-0,0118(14)
C54	0,0280(16)	0,046(2)	0,0328(16)	0,0124(14)	-0,0071(13)	0,0012(14)
C55	0,0374(19)	0,0381(19)	0,0397(18)	-0,0009(14)	-0,0006(15)	0,0102(15)
C56	0,0339(17)	0,0317(16)	0,0302(15)	0,0061(12)	-0,0078(13)	-0,0059(13)
C61	0,0228(14)	0,0291(15)	0,0255(13)	-0,0085(11)	0,0033(11)	-0,0112(12)
C62	0,0318(16)	0,0322(17)	0,0384(16)	-0,0105(13)	0,0039(13)	-0,0080(13)
C63	0,049(2)	0,0328(18)	0,054(2)	-0,0211(16)	0,0078(17)	-0,0175(16)
C64	0,046(2)	0,057(2)	0,0442(18)	-0,0274(17)	0,0077(16)	-0,0298(18)
C65	0,0328(17)	0,059(2)	0,0353(16)	-0,0136(15)	-0,0051(14)	-0,0187(16)
C66	0,0285(15)	0,0377(17)	0,0296(14)	-0,0066(13)	-0,0018(12)	-0,0139(13)
C221	0,0308(16)	0,0402(18)	0,0373(16)	0,0090(14)	-0,0108(13)	-0,0118(14)
C241	0,056(2)	0,080(3)	0,046(2)	-0,034(2)	-0,0036(18)	-0,017(2)
C261	0,0390(18)	0,0328(17)	0,0468(18)	0,0010(14)	-0,0053(15)	-0,0173(14)
C421	0,0306(17)	0,065(2)	0,0275(15)	-0,0106(15)	-0,0001(13)	-0,0049(16)
C441	0,049(2)	0,0349(18)	0,0489(19)	0,0147(15)	-0,0140(17)	-0,0097(16)
C461	0,0323(17)	0,0397(18)	0,0399(17)	-0,0096(14)	-0,0032(14)	-0,0075(14)
C521	0,070(3)	0,044(2)	0,043(2)	-0,0055(17)	-0,0134(19)	0,0117(19)
C541	0,042(2)	0,098(4)	0,059(3)	0,006(2)	-0,018(2)	0,021(2)
C561	0,062(2)	0,046(2)	0,0451(19)	-0,0054(16)	-0,0173(18)	-0,0112(18)
C621	0,046(2)	0,0326(18)	0,058(2)	0,0012(16)	-0,0053(17)	-0,0048(16)
C641	0,079(3)	0,095(4)	0,074(3)	-0,050(3)	0,001(2)	-0,050(3)
C661	0,048(2)	0,0373(19)	0,055(2)	0,0040(16)	-0,0209(17)	-0,0122(16)
C201	0,046(2)	0,078(3)	0,061(2)	-0,017(2)	0,004(2)	-0,017(2)
C202	0,074(4)	0,122(5)	0,092(4)	-0,043(4)	-0,035(3)	0,003(3)
C203	0,077(4)	0,154(7)	0,083(4)	-0,006(4)	-0,010(3)	0,028(4)
C204	0,113(5)	0,082(4)	0,096(4)	-0,003(4)	0,043(4)	0,008(4)
C205	0,114(5)	0,091(4)	0,076(3)	-0,019(3)	0,016(3)	-0,047(4)
C206	0,089(4)	0,108(4)	0,052(2)	-0,016(3)	-0,004(2)	-0,052(3)
C207	0,091(4)	0,101(5)	0,107(4)	-0,004(4)	0,008(3)	-0,021(4)

Ga	N1	2,015(2)	C42	C43	1,385(4)
Ga	N3	2,018(2)	C42	C421	1,509(4)
Ga	I1	2,4872(4)	C43	C44	1,394(4)
Ga	I2	2,4976(4)	C44	C45	1,389(4)
N1	N2	1,318(3)	C44	C441	1,504(4)
N1	C11	1,415(3)	C45	C46	1,396(4)
N2	N3	1,313(3)	C46	C461	1,503(4)
N3	C31	1,419(3)	C51	C56	1,384(4)
C11	C16	1,409(4)	C51	C52	1,404(4)
C11	C12	1,413(4)	C52	C53	1,392(4)
C12	C13	1,389(4)	C52	C521	1,502(4)
C12	C21	1,497(3)	C53	C54	1,384(4)
C13	C14	1,376(4)	C54	C55	1,368(5)
C14	C15	1,381(4)	C54	C541	1,513(4)
C15	C16	1,395(4)	C55	C56	1,405(4)
C16	C61	1,506(4)	C56	C561	1,517(4)
C21	C22	1,406(4)	C61	C62	1,398(4)
C21	C26	1,413(4)	C61	C66	1,401(4)
C22	C23	1,398(4)	C62	C63	1,402(4)
C22	C221	1,506(4)	C62	C621	1,506(4)
C23	C24	1,370(5)	C63	C64	1,377(5)
C24	C25	1,388(5)	C64	C65	1,371(5)
C24	C241	1,514(4)	C64	C641	1,519(4)
C25	C26	1,396(4)	C65	C66	1,395(4)
C26	C261	1,506(4)	C66	C661	1,503(4)
C31	C32	1,403(4)	C201	C202	1,339(6)
C31	C36	1,415(4)	C201	C206	1,352(6)
C32	C33	1,392(4)	C201	C207	1,511(7)
C32	C41	1,495(4)	C202	C203	1,433(8)
C33	C34	1,372(4)	C203	C204	1,371(9)
C34	C35	1,386(5)	C204	C205	1,335(8)
C35	C36	1,386(4)	C205	C206	1,357(7)
C36	C51	1,506(4)	C301	C307	1,433(12)
C41	C42	1,409(4)	C401	C407	1,398(13)
C41	C46	1,412(4)			

N1	Ga	N3	62,58(8)	C46	C41	C32	119,8(2)
N1	Ga	I1	109,74(6)	C43	C42	C41	118,7(2)
N3	Ga	I1	122,88(6)	C43	C42	C421	119,6(3)
N1	Ga	I2	126,65(6)	C41	C42	C421	121,6(3)
N3	Ga	I2	111,28(6)	C42	C43	C44	122,6(3)
I1	Ga	I2	114,776(14)	C45	C44	C43	118,1(3)
N2	N1	C11	121,9(2)	C45	C44	C441	121,2(3)
N2	N1	Ga	95,91(14)	C43	C44	C441	120,7(3)
C11	N1	Ga	140,33(17)	C44	C45	C46	121,6(3)
N3	N2	N1	105,6(2)	C45	C46	C41	119,2(3)
N2	N3	C31	120,5(2)	C45	C46	C461	120,0(2)
N2	N3	Ga	95,92(15)	C41	C46	C461	120,8(2)
C31	N3	Ga	142,23(18)	C56	C51	C52	120,4(3)
C16	C11	C12	120,5(2)	C56	C51	C36	120,0(3)
C16	C11	N1	124,4(2)	C52	C51	C36	119,2(3)
C12	C11	N1	115,0(2)	C53	C52	C51	118,3(3)
C13	C12	C11	119,3(2)	C53	C52	C521	119,9(3)
C13	C12	C21	118,1(2)	C51	C52	C521	121,8(3)
C11	C12	C21	122,5(2)	C54	C53	C52	122,3(3)
C14	C13	C12	121,0(3)	C55	C54	C53	118,1(3)
C13	C14	C15	119,2(3)	C55	C54	C541	120,7(3)
C14	C15	C16	122,7(3)	C53	C54	C541	121,1(3)
C15	C16	C11	117,3(2)	C54	C55	C56	122,0(3)
C15	C16	C61	115,1(2)	C51	C56	C55	118,9(3)
C11	C16	C61	127,6(2)	C51	C56	C561	121,0(3)
C22	C21	C26	120,1(2)	C55	C56	C561	120,1(3)
C22	C21	C12	119,0(2)	C62	C61	C66	119,8(3)
C26	C21	C12	120,4(2)	C62	C61	C16	118,7(3)
C23	C22	C21	118,4(3)	C66	C61	C16	120,7(3)
C23	C22	C221	120,2(3)	C61	C62	C63	118,9(3)
C21	C22	C221	121,3(2)	C61	C62	C621	120,6(3)
C24	C23	C22	122,5(3)	C63	C62	C621	120,5(3)
C23	C24	C25	118,4(3)	C64	C63	C62	122,0(3)
C23	C24	C241	121,2(3)	C65	C64	C63	117,9(3)
C25	C24	C241	120,4(3)	C65	C64	C641	121,1(4)
C24	C25	C26	122,0(3)	C63	C64	C641	121,0(4)

C25	C26	C21	118,5(3)	C64	C65	C66	122,7(3)
C25	C26	C261	119,5(3)	C65	C66	C61	118,7(3)
C21	C26	C261	122,0(2)	C65	C66	C661	120,0(3)
C32	C31	C36	120,4(2)	C61	C66	C661	121,3(3)
C32	C31	N3	116,5(2)	C202	C201	C206	119,3(5)
C36	C31	N3	122,9(2)	C202	C201	C207	120,7(5)
C33	C32	C31	118,9(3)	C206	C201	C207	120,0(5)
C33	C32	C41	118,0(2)	C201	C202	C203	120,2(5)
C31	C32	C41	123,0(2)	C204	C203	C202	119,0(5)
C34	C33	C32	121,3(3)	C205	C204	C203	117,9(6)
C33	C34	C35	119,5(3)	C204	C205	C206	123,2(6)
C34	C35	C36	121,7(3)	C201	C206	C205	120,3(5)
C35	C36	C31	118,1(3)	C302	C301	C307	115,1(8)
C35	C36	C51	116,6(3)	C306	C301	C307	124,8(8)
C31	C36	C51	125,2(2)	C402	C401	C407	114,1(7)
C42	C41	C46	119,8(2)	C406	C401	C407	125,9(7)
C42	C41	C32	119,9(2)				

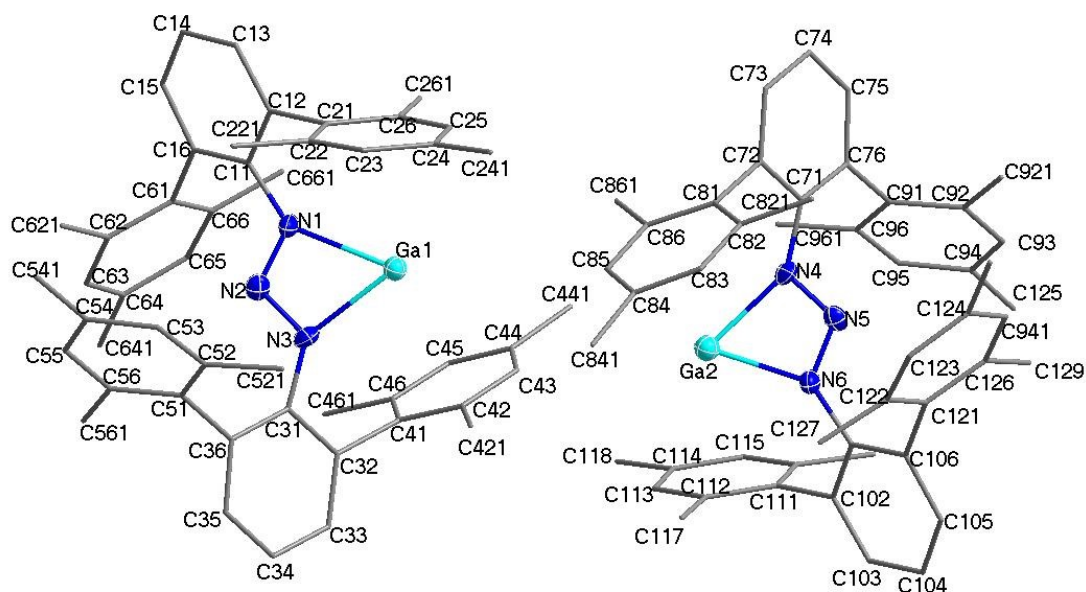
V.3.3 Dmp₂N₃Ga (1c)

Abbildung V.3.3: Vollständiges Nummerierungsschema der beiden kristallografisch unabhängigen Moleküle von Verbindung **1c**. Darstellung ohne Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Anmerkungen zur Strukturverfeinerung: Die Verfeinerung erfolgte als Mischkristall $\text{HN}_3\text{Dmp}_2/\text{GaN}_3\text{Dmp}_2$ mit Besetzungsfaktoren H/Ga von (0,87/0,13) für Molekül 1 und (0,955/0,0455) für Molekül 2.

Tabelle V.3.9: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1c**.

Summenformel	$\text{C}_{96}\text{H}_{101,82}\text{Ga}_{0,17}\text{N}_6$	
Molmasse	1351,86	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Metrik	$a = 2393,2(3)$ pm	$\alpha = 90,00^\circ$
	$b = 1569,9(2)$ pm	$\beta = 117,165(3)^\circ$
	$c = 2452,1(3)$ pm	$\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	$2775,83(18)$ Å ³	
Z	4	
Röntgenografische Dichte	1,096 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0,119 mm ⁻¹	

F(000)	2901
Messbereich	$0,96^\circ < \Theta < 27,95^\circ$ $-31 \leq h \leq 25, -20 \leq k \leq 17, -32 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe	74926
Unabhängige Reflexe / R_{int}	19536 / 0,2073
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	4928
Anzahl Parameter (N_p)	954
Restraints	0
GOF	0,993
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0794$ $wR2 = 0,1695$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,3045$ $wR2 = 0,2353$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,1%
max. / min. Differenzelektronendichte	1,323 / $-0,254 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle V.3.10: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **1c**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Ga1	0,67273(16)	0,6583(2)	0,37675(17)	0,0361(9)
N1	0,59353(16)	0,7321(2)	0,37456(17)	0,0430(10)
N2	0,62305(16)	0,7569(2)	0,43131(18)	0,0386(10)
N3	0,67679(16)	0,7165(2)	0,45835(17)	0,0500(11)
C11	0,53361(18)	0,7652(3)	0,3350(2)	0,0325(11)
C12	0,52419(18)	0,7846(3)	0,2762(2)	0,0413(12)
C13	0,4648(2)	0,8122(4)	0,2334(2)	0,0660(17)
C14	0,4165(2)	0,8177(4)	0,2488(2)	0,082(2)
C15	0,4264(2)	0,7964(4)	0,3075(2)	0,0601(16)
C16	0,48446(19)	0,7696(3)	0,3519(2)	0,0379(12)
C21	0,57536(19)	0,7810(3)	0,2578(2)	0,0398(12)
C22	0,6071(2)	0,8548(3)	0,2563(2)	0,0452(13)

C23	0,65338(19)	0,8498(3)	0,2371(2)	0,0498(13)
C24	0,6701(2)	0,7740(4)	0,2199(2)	0,0475(13)
C25	0,6382(2)	0,7021(3)	0,2218(2)	0,0517(14)
C26	0,59164(19)	0,7032(3)	0,2402(2)	0,0459(13)
C31	0,72062(18)	0,7354(3)	0,5189(2)	0,0370(12)
C32	0,75771(18)	0,6645(3)	0,5519(2)	0,0382(12)
C33	0,80677(18)	0,6771(3)	0,6101(2)	0,0437(13)
C34	0,82017(19)	0,7566(3)	0,6364(2)	0,0407(12)
C35	0,78393(18)	0,8248(3)	0,6045(2)	0,0409(12)
C36	0,73453(18)	0,8169(3)	0,5460(2)	0,0359(11)
C41	0,74377(19)	0,5781(3)	0,5208(2)	0,0469(13)
C42	0,7723(2)	0,5541(3)	0,4844(2)	0,0564(14)
C43	0,7552(3)	0,4768(4)	0,4529(2)	0,0728(18)
C44	0,7118(3)	0,4241(4)	0,4556(3)	0,078(2)
C45	0,6841(3)	0,4485(4)	0,4926(3)	0,080(2)
C46	0,6997(2)	0,5252(3)	0,5252(2)	0,0588(15)
C51	0,70089(18)	0,8958(3)	0,5115(2)	0,0367(11)
C52	0,7124(2)	0,9272(3)	0,4642(2)	0,0461(13)
C53	0,6842(2)	1,0030(3)	0,4351(2)	0,0512(14)
C54	0,6436(2)	1,0480(3)	0,4513(2)	0,0474(13)
C55	0,63293(19)	1,0147(3)	0,4982(2)	0,0455(13)
C56	0,66103(19)	0,9400(3)	0,5292(2)	0,0365(11)
C61	0,49111(18)	0,7441(3)	0,4126(2)	0,0385(12)
C62	0,49399(17)	0,8061(3)	0,4545(2)	0,0333(11)
C63	0,49752(18)	0,7812(3)	0,5107(2)	0,0447(13)
C64	0,4968(2)	0,6986(4)	0,5271(2)	0,0488(13)
C65	0,4932(2)	0,6378(3)	0,4842(3)	0,0685(16)
C66	0,4900(2)	0,6580(3)	0,4270(2)	0,0581(15)
C221	0,5897(2)	0,9400(3)	0,2726(2)	0,0726(17)
C241	0,7188(2)	0,7720(3)	0,1972(2)	0,0669(17)

C261	0,5581(2)	0,6213(3)	0,2409(2)	0,0719(17)
C421	0,8186(2)	0,6115(4)	0,4769(3)	0,0794(18)
C441	0,6918(3)	0,3419(4)	0,4187(3)	0,131(3)
C461	0,6684(3)	0,5493(4)	0,5648(3)	0,092(2)
C521	0,7541(2)	0,8806(4)	0,4427(3)	0,083(2)
C541	0,6117(2)	1,1290(3)	0,4176(2)	0,0741(17)
C561	0,64714(19)	0,9074(3)	0,5794(2)	0,0484(13)
C621	0,4927(2)	0,8993(3)	0,4388(2)	0,0569(14)
C641	0,5015(2)	0,6734(4)	0,5879(2)	0,0760(18)
C661	0,4857(3)	0,5887(4)	0,3824(3)	0,119(3)
Ga2	0,8387(5)	0,3669(7)	0,3714(5)	0,041(3)
N4	0,81950(16)	0,3026(2)	0,29146(16)	0,0440(10)
N5	0,87143(16)	0,2629(2)	0,31438(18)	0,0377(10)
N6	0,90304(17)	0,2801(2)	0,37247(18)	0,0406(10)
C71	0,77610(16)	0,2917(3)	0,22880(19)	0,0310(11)
C72	0,75260(17)	0,3682(3)	0,19520(19)	0,0340(11)
C73	0,70411(18)	0,3634(3)	0,13653(19)	0,0384(12)
C74	0,67792(18)	0,2853(3)	0,1102(2)	0,0402(12)
C75	0,70160(18)	0,2130(3)	0,1435(2)	0,0414(12)
C76	0,75105(18)	0,2130(3)	0,2029(2)	0,0362(11)
C81	0,78263(18)	0,4509(3)	0,2251(2)	0,0355(11)
C82	0,83261(19)	0,4835(3)	0,2170(2)	0,0399(12)
C83	0,8642(2)	0,5547(3)	0,2502(2)	0,0523(14)
C84	0,8476(2)	0,5954(3)	0,2908(3)	0,0583(15)
C85	0,7962(2)	0,5649(3)	0,2966(2)	0,0587(15)
C86	0,7638(2)	0,4923(3)	0,2643(2)	0,0487(13)
C91	0,77331(19)	0,1310(3)	0,2369(2)	0,0378(11)
C92	0,80897(19)	0,0734(3)	0,2213(2)	0,0403(12)
C93	0,8280(2)	-0,0034(3)	0,2531(2)	0,0461(13)
C94	0,8130(2)	-0,0252(3)	0,2994(2)	0,0455(13)

C95	0,7772(2)	0,0317(3)	0,3131(2)	0,0503(13)
C96	0,7569(2)	0,1095(3)	0,2832(2)	0,0434(12)
C101	0,96289(18)	0,2453(2)	0,4113(2)	0,0325(11)
C102	0,97373(18)	0,2218(3)	0,4707(2)	0,0393(12)
C103	1,0328(2)	0,1931(3)	0,5114(2)	0,0598(16)
C104	1,0801(2)	0,1876(4)	0,4943(2)	0,0705(18)
C105	1,0683(2)	0,2103(3)	0,4355(2)	0,0593(15)
C106	1,01027(19)	0,2411(3)	0,3929(2)	0,0364(12)
C111	0,92335(18)	0,2248(3)	0,48998(19)	0,0363(12)
C112	0,9096(2)	0,3003(3)	0,5122(2)	0,0479(13)
C113	0,8636(2)	0,2994(3)	0,5325(2)	0,0557(14)
C114	0,8311(2)	0,2268(3)	0,5311(2)	0,0499(14)
C115	0,84451(19)	0,1526(3)	0,5086(2)	0,0466(13)
C116	0,89010(19)	0,1508(3)	0,48778(19)	0,0396(12)
C117	0,9432(2)	0,3831(3)	0,5136(3)	0,0731(17)
C118	0,7827(2)	0,2260(4)	0,5545(2)	0,0738(18)
C119	0,9051(2)	0,0670(3)	0,4663(2)	0,0628(15)
C121	1,00285(18)	0,2700(3)	0,3310(2)	0,0348(11)
C122	1,0097(2)	0,3560(3)	0,3210(2)	0,0437(12)
C123	1,00844(19)	0,3804(3)	0,2663(2)	0,0464(13)
C124	0,99857(19)	0,3232(3)	0,2206(2)	0,0464(13)
C125	0,99132(19)	0,2375(3)	0,2318(2)	0,0442(13)
C126	0,99382(18)	0,2113(3)	0,2860(2)	0,0377(12)
C127	1,0174(3)	0,4229(3)	0,3680(2)	0,0794(18)
C128	0,9942(2)	0,3525(3)	0,1597(2)	0,0648(16)
C129	0,9863(2)	0,1169(3)	0,2956(2)	0,0642(16)
C821	0,8522(2)	0,4429(3)	0,1734(2)	0,0586(15)
C841	0,8848(2)	0,6705(3)	0,3290(3)	0,091(2)
C861	0,7087(2)	0,4590(3)	0,2723(2)	0,0662(16)
C921	0,8272(2)	0,0945(3)	0,1710(2)	0,0550(14)

C941	0,8356(2)	-0,1066(3)	0,3344(2)	0,0656(16)
C961	0,7181(2)	0,1679(3)	0,3013(2)	0,0683(16)

Tabelle V.3.11: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **1c**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0,040(2)	0,054(3)	0,034(3)	-0,001(2)	0,016(2)	0,0194(18)
N2	0,032(2)	0,037(3)	0,050(3)	-0,004(2)	0,022(2)	-0,0064(17)
N3	0,043(2)	0,051(3)	0,039(3)	0,005(2)	0,0029(19)	0,021(2)
C11	0,028(2)	0,034(3)	0,032(3)	-0,003(2)	0,011(2)	0,0033(18)
C12	0,029(2)	0,061(3)	0,036(3)	0,001(3)	0,016(2)	0,005(2)
C13	0,037(3)	0,129(5)	0,035(3)	0,020(3)	0,020(2)	0,023(3)
C14	0,034(3)	0,169(7)	0,041(4)	0,013(4)	0,016(3)	0,025(3)
C15	0,030(3)	0,112(5)	0,041(3)	-0,003(3)	0,018(2)	-0,004(3)
C16	0,033(3)	0,044(3)	0,038(3)	-0,003(2)	0,018(2)	-0,001(2)
C21	0,032(3)	0,051(3)	0,037(3)	0,001(3)	0,017(2)	0,007(2)
C22	0,037(3)	0,060(4)	0,042(3)	-0,003(3)	0,021(2)	0,010(2)
C23	0,035(3)	0,067(4)	0,046(3)	-0,005(3)	0,017(2)	-0,011(2)
C24	0,035(3)	0,067(4)	0,049(3)	-0,006(3)	0,026(2)	0,002(3)
C25	0,046(3)	0,063(4)	0,056(4)	-0,004(3)	0,031(3)	0,010(3)
C26	0,031(3)	0,061(4)	0,043(3)	0,006(3)	0,015(2)	0,000(2)
C31	0,023(2)	0,040(3)	0,046(3)	0,004(2)	0,015(2)	0,003(2)
C32	0,030(2)	0,037(3)	0,047(3)	0,008(2)	0,018(2)	0,003(2)
C33	0,027(2)	0,056(4)	0,043(3)	0,014(3)	0,011(2)	0,006(2)
C34	0,030(3)	0,054(4)	0,034(3)	-0,002(3)	0,011(2)	-0,005(2)
C35	0,028(2)	0,043(3)	0,048(3)	-0,004(2)	0,015(2)	-0,009(2)
C36	0,030(2)	0,038(3)	0,043(3)	0,003(2)	0,019(2)	0,000(2)
C41	0,030(3)	0,040(3)	0,051(3)	0,005(3)	0,001(2)	0,004(2)
C42	0,052(3)	0,043(4)	0,061(4)	-0,001(3)	0,014(3)	0,010(3)
C43	0,082(4)	0,049(4)	0,061(4)	-0,005(3)	0,010(3)	0,011(3)
C44	0,085(5)	0,039(4)	0,060(4)	0,005(3)	-0,009(3)	0,001(3)
C45	0,068(4)	0,050(5)	0,084(5)	0,014(4)	0,001(4)	-0,015(3)
C46	0,050(3)	0,042(4)	0,063(4)	0,010(3)	0,008(3)	-0,001(3)
C51	0,029(2)	0,033(3)	0,044(3)	0,002(2)	0,013(2)	-0,005(2)
C52	0,042(3)	0,044(3)	0,058(3)	0,011(3)	0,028(3)	0,002(2)

C53	0,051(3)	0,045(3)	0,059(4)	0,012(3)	0,026(3)	-0,008(3)
C54	0,045(3)	0,037(3)	0,051(3)	0,002(3)	0,014(3)	-0,004(2)
C55	0,043(3)	0,033(3)	0,057(4)	-0,013(3)	0,021(3)	-0,001(2)
C56	0,038(3)	0,025(3)	0,041(3)	-0,007(2)	0,014(2)	-0,006(2)
C61	0,033(3)	0,046(3)	0,040(3)	-0,002(3)	0,019(2)	-0,001(2)
C62	0,024(2)	0,040(3)	0,040(3)	-0,006(2)	0,018(2)	-0,0032(19)
C63	0,036(3)	0,059(4)	0,042(3)	-0,011(3)	0,021(2)	-0,004(2)
C64	0,047(3)	0,059(4)	0,047(4)	0,002(3)	0,027(3)	0,002(3)
C65	0,098(4)	0,044(4)	0,080(5)	0,015(3)	0,054(4)	0,002(3)
C66	0,093(4)	0,038(4)	0,059(4)	-0,011(3)	0,048(3)	-0,005(3)
C221	0,077(4)	0,067(4)	0,085(4)	-0,017(3)	0,047(3)	-0,001(3)
C241	0,052(3)	0,093(5)	0,073(4)	-0,011(3)	0,043(3)	-0,006(3)
C261	0,077(4)	0,068(4)	0,080(4)	0,006(3)	0,044(3)	0,001(3)
C421	0,076(4)	0,077(5)	0,099(5)	-0,017(4)	0,052(4)	0,008(3)
C441	0,186(7)	0,057(5)	0,069(5)	-0,021(4)	-0,012(5)	-0,029(4)
C461	0,076(4)	0,077(5)	0,125(6)	0,020(4)	0,047(4)	-0,023(3)
C521	0,082(4)	0,099(5)	0,102(5)	0,044(4)	0,072(4)	0,032(3)
C541	0,092(4)	0,042(4)	0,075(4)	0,018(3)	0,027(3)	0,017(3)
C561	0,050(3)	0,045(3)	0,058(4)	-0,001(3)	0,032(3)	0,007(2)
C621	0,069(3)	0,044(4)	0,065(4)	-0,011(3)	0,036(3)	-0,008(3)
C641	0,082(4)	0,101(5)	0,049(4)	0,011(3)	0,033(3)	-0,010(3)
C661	0,228(8)	0,055(5)	0,122(6)	-0,022(4)	0,122(6)	-0,033(5)
N4	0,043(2)	0,033(2)	0,042(3)	0,0025(19)	0,0072(19)	0,0179(18)
N5	0,037(2)	0,035(2)	0,042(3)	-0,0098(19)	0,020(2)	-0,0107(17)
N6	0,042(2)	0,046(3)	0,034(3)	-0,001(2)	0,018(2)	0,0124(19)
C71	0,021(2)	0,035(3)	0,035(3)	0,004(2)	0,011(2)	0,0043(19)
C72	0,023(2)	0,036(3)	0,039(3)	0,007(2)	0,011(2)	0,0066(19)
C73	0,029(2)	0,043(3)	0,041(3)	0,014(2)	0,014(2)	0,011(2)
C74	0,026(2)	0,055(4)	0,038(3)	0,003(3)	0,013(2)	-0,006(2)
C75	0,035(3)	0,047(3)	0,042(3)	-0,002(3)	0,016(2)	-0,008(2)
C76	0,037(3)	0,037(3)	0,041(3)	0,007(2)	0,023(2)	-0,004(2)
C81	0,033(3)	0,029(3)	0,044(3)	0,006(2)	0,016(2)	0,008(2)
C82	0,038(3)	0,028(3)	0,050(3)	0,008(2)	0,017(2)	0,006(2)
C83	0,047(3)	0,035(3)	0,071(4)	0,005(3)	0,024(3)	-0,002(2)
C84	0,058(4)	0,031(3)	0,072(4)	0,007(3)	0,018(3)	0,002(3)
C85	0,074(4)	0,038(3)	0,068(4)	-0,001(3)	0,036(3)	0,007(3)

C86	0,049(3)	0,031(3)	0,070(4)	0,005(3)	0,031(3)	0,002(2)
C91	0,042(3)	0,035(3)	0,037(3)	0,005(2)	0,018(2)	-0,001(2)
C92	0,040(3)	0,037(3)	0,041(3)	0,000(2)	0,016(2)	0,000(2)
C93	0,047(3)	0,035(3)	0,056(4)	-0,002(3)	0,024(3)	0,004(2)
C94	0,049(3)	0,029(3)	0,055(4)	0,002(3)	0,021(3)	0,001(2)
C95	0,058(3)	0,040(3)	0,059(4)	0,009(3)	0,031(3)	-0,001(2)
C96	0,050(3)	0,032(3)	0,053(3)	0,008(3)	0,028(3)	0,006(2)
C101	0,029(2)	0,022(3)	0,037(3)	0,000(2)	0,007(2)	-0,0005(18)
C102	0,027(2)	0,044(3)	0,040(3)	0,005(2)	0,009(2)	0,003(2)
C103	0,038(3)	0,092(5)	0,049(3)	0,028(3)	0,020(3)	0,008(3)
C104	0,040(3)	0,114(5)	0,057(4)	0,043(4)	0,021(3)	0,020(3)
C105	0,036(3)	0,081(4)	0,068(4)	0,028(3)	0,029(3)	0,010(3)
C106	0,033(3)	0,034(3)	0,043(3)	0,009(2)	0,018(2)	-0,0018(19)
C111	0,035(3)	0,039(3)	0,032(3)	0,005(2)	0,012(2)	0,009(2)
C112	0,042(3)	0,044(4)	0,052(3)	0,006(3)	0,017(3)	0,007(2)
C113	0,057(3)	0,055(4)	0,055(4)	-0,003(3)	0,026(3)	0,015(3)
C114	0,045(3)	0,056(4)	0,051(4)	0,012(3)	0,024(3)	0,020(3)
C115	0,040(3)	0,048(4)	0,053(3)	0,004(3)	0,022(2)	-0,002(2)
C116	0,036(3)	0,038(3)	0,039(3)	0,000(2)	0,013(2)	-0,001(2)
C117	0,072(4)	0,047(4)	0,093(5)	-0,012(3)	0,031(3)	-0,007(3)
C118	0,068(4)	0,097(5)	0,072(4)	0,012(3)	0,045(3)	0,014(3)
C119	0,068(4)	0,053(4)	0,079(4)	-0,014(3)	0,043(3)	-0,008(3)
C121	0,031(2)	0,033(3)	0,041(3)	0,001(2)	0,017(2)	0,0017(19)
C122	0,053(3)	0,034(3)	0,042(3)	-0,002(3)	0,020(2)	0,000(2)
C123	0,056(3)	0,034(3)	0,045(3)	0,000(3)	0,020(3)	-0,007(2)
C124	0,036(3)	0,065(4)	0,039(3)	0,010(3)	0,018(2)	0,009(2)
C125	0,039(3)	0,043(3)	0,049(4)	-0,008(3)	0,018(2)	0,003(2)
C126	0,032(2)	0,032(3)	0,051(3)	0,002(3)	0,020(2)	0,004(2)
C127	0,123(5)	0,044(4)	0,068(4)	-0,005(3)	0,041(4)	-0,010(3)
C128	0,056(3)	0,084(5)	0,059(4)	0,008(3)	0,029(3)	0,010(3)
C129	0,078(4)	0,035(3)	0,084(4)	-0,006(3)	0,041(3)	-0,004(3)
C821	0,052(3)	0,052(4)	0,082(4)	0,001(3)	0,040(3)	-0,004(3)
C841	0,096(5)	0,044(4)	0,108(5)	-0,016(4)	0,024(4)	-0,010(3)
C861	0,080(4)	0,051(4)	0,090(5)	-0,008(3)	0,058(4)	0,004(3)
C921	0,063(3)	0,049(4)	0,062(4)	-0,003(3)	0,037(3)	0,009(2)
C941	0,072(4)	0,040(3)	0,076(4)	0,015(3)	0,026(3)	0,009(3)

C961 0,099(4) 0,047(4) 0,086(4) 0,019(3) 0,066(4) 0,019(3)

Tabelle V.3.12: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **1c**.

Ga1	N3	2,161(5)	Ga2	N6	2,047(12)
Ga1	N1	2,201(5)	Ga2	N4	2,061(12)
N1	N2	1,300(5)	N4	N5	1,270(4)
N1	C11	1,413(5)	N4	C71	1,418(5)
N2	N3	1,310(4)	N5	N6	1,300(5)
N3	C31	1,403(5)	N6	C101	1,418(5)
C11	C12	1,387(6)	C71	C76	1,392(6)
C11	C16	1,416(6)	C71	C72	1,420(5)
C12	C13	1,395(5)	C72	C73	1,377(5)
C12	C21	1,486(6)	C72	C81	1,503(6)
C13	C14	1,372(6)	C73	C74	1,394(6)
C14	C15	1,388(6)	C74	C75	1,363(6)
C15	C16	1,384(6)	C75	C76	1,396(6)
C16	C61	1,478(6)	C76	C91	1,493(6)
C21	C22	1,396(6)	C81	C86	1,394(6)
C21	C26	1,408(6)	C81	C82	1,397(6)
C22	C23	1,389(6)	C82	C83	1,387(6)
C22	C221	1,509(6)	C82	C821	1,492(6)
C23	C24	1,381(6)	C83	C84	1,385(7)
C24	C25	1,375(6)	C84	C85	1,385(6)
C24	C241	1,503(6)	C84	C841	1,516(6)
C25	C26	1,380(6)	C85	C86	1,402(6)
C26	C261	1,520(6)	C86	C861	1,513(6)
C31	C36	1,410(6)	C91	C96	1,403(6)
C31	C32	1,423(5)	C91	C92	1,409(6)
C32	C33	1,386(6)	C92	C93	1,394(6)
C32	C41	1,517(6)	C92	C921	1,521(6)
C33	C34	1,374(6)	C93	C94	1,382(6)
C34	C35	1,376(6)	C94	C95	1,381(6)
C35	C36	1,388(5)	C94	C941	1,496(6)
C36	C51	1,508(6)	C95	C96	1,393(6)
C41	C46	1,384(6)	C96	C961	1,509(6)

C41	C42		1,402(6)	C101	C106		1,400(6)
C42	C43		1,397(7)	C101	C102		1,407(6)
C42	C421		1,502(7)	C102	C103		1,381(5)
C43	C44		1,355(8)	C102	C111		1,484(6)
C44	C45		1,399(8)	C103	C104		1,377(6)
C44	C441		1,522(7)	C104	C105		1,383(6)
C45	C46		1,398(7)	C105	C106		1,388(6)
C46	C461		1,521(7)	C106	C121		1,515(6)
C51	C52		1,397(6)	C111	C116		1,395(6)
C51	C56		1,399(6)	C111	C112		1,405(6)
C52	C53		1,394(6)	C112	C113		1,398(6)
C52	C521		1,513(6)	C112	C117		1,521(6)
C53	C54		1,396(6)	C113	C114		1,372(6)
C54	C55		1,391(6)	C114	C115		1,387(6)
C54	C541		1,518(6)	C114	C118		1,509(6)
C55	C56		1,391(6)	C115	C116		1,400(6)
C56	C561		1,503(6)	C116	C119		1,519(6)
C61	C62		1,395(6)	C121	C126		1,378(6)
C61	C66		1,401(6)	C121	C122		1,395(6)
C62	C63		1,398(6)	C122	C123		1,381(6)
C62	C621		1,509(6)	C122	C127		1,507(6)
C63	C64		1,359(6)	C123	C124		1,370(6)
C64	C65		1,393(6)	C124	C125		1,400(6)
C64	C641		1,497(6)	C124	C128		1,521(6)
C65	C66		1,405(7)	C125	C126		1,365(6)
C66	C661		1,512(7)	C126	C129		1,525(6)
N3	Ga1	N1	58,28(16)	N6	Ga2	N4	61,7(3)
N2	N1	C11	120,7(4)	N5	N4	C71	120,3(4)
N2	N1	Ga1	95,2(3)	N5	N4	Ga2	94,1(4)
C11	N1	Ga1	143,4(3)	C71	N4	Ga2	145,6(4)
N1	N2	N3	109,0(3)	N4	N5	N6	110,2(4)
N2	N3	C31	121,4(4)	N5	N6	C101	124,0(4)
N2	N3	Ga1	96,7(3)	N5	N6	Ga2	93,8(4)
C31	N3	Ga1	139,8(3)	C101	N6	Ga2	142,0(4)
C12	C11	N1	115,3(4)	C76	C71	N4	123,4(4)
C12	C11	C16	122,1(4)	C76	C71	C72	120,8(4)

N1	C11	C16	122,3(4)	N4	C71	C72	115,2(4)
C11	C12	C13	118,4(4)	C73	C72	C71	118,8(4)
C11	C12	C21	122,7(4)	C73	C72	C81	123,0(4)
C13	C12	C21	118,8(4)	C71	C72	C81	118,3(4)
C14	C13	C12	120,6(5)	C72	C73	C74	121,2(4)
C13	C14	C15	120,3(4)	C75	C74	C73	118,6(4)
C16	C15	C14	121,6(4)	C74	C75	C76	123,2(4)
C15	C16	C11	117,0(4)	C71	C76	C75	117,3(4)
C15	C16	C61	118,9(4)	C71	C76	C91	122,8(4)
C11	C16	C61	124,0(4)	C75	C76	C91	119,8(4)
C22	C21	C26	118,7(4)	C86	C81	C82	119,7(4)
C22	C21	C12	120,7(4)	C86	C81	C72	120,4(4)
C26	C21	C12	120,6(4)	C82	C81	C72	119,8(4)
C23	C22	C21	119,4(4)	C83	C82	C81	118,9(5)
C23	C22	C221	119,9(5)	C83	C82	C821	120,0(4)
C21	C22	C221	120,6(4)	C81	C82	C821	121,1(4)
C24	C23	C22	122,6(5)	C84	C83	C82	122,4(5)
C25	C24	C23	117,0(4)	C83	C84	C85	118,2(5)
C25	C24	C241	122,1(5)	C83	C84	C841	121,5(5)
C23	C24	C241	120,8(5)	C85	C84	C841	120,3(5)
C24	C25	C26	123,0(5)	C84	C85	C86	120,8(5)
C25	C26	C21	119,3(4)	C81	C86	C85	119,9(4)
C25	C26	C261	120,2(5)	C81	C86	C861	120,3(4)
C21	C26	C261	120,5(4)	C85	C86	C861	119,9(5)
N3	C31	C36	126,3(4)	C96	C91	C92	119,5(4)
N3	C31	C32	114,1(4)	C96	C91	C76	119,9(4)
C36	C31	C32	119,3(4)	C92	C91	C76	120,6(4)
C33	C32	C31	119,4(4)	C93	C92	C91	119,2(4)
C33	C32	C41	122,2(4)	C93	C92	C921	120,0(4)
C31	C32	C41	118,4(4)	C91	C92	C921	120,9(4)
C34	C33	C32	121,2(4)	C94	C93	C92	122,2(4)
C33	C34	C35	119,3(4)	C95	C94	C93	117,5(4)
C34	C35	C36	122,5(4)	C95	C94	C941	121,1(5)
C35	C36	C31	118,4(4)	C93	C94	C941	121,4(5)
C35	C36	C51	119,4(4)	C94	C95	C96	123,1(5)
C31	C36	C51	122,1(4)	C95	C96	C91	118,5(4)

C46	C41	C42	119,9(5)	C95	C96	C961	119,6(4)
C46	C41	C32	119,9(5)	C91	C96	C961	122,0(4)
C42	C41	C32	120,1(4)	C106	C101	C102	121,8(4)
C43	C42	C41	118,8(5)	C106	C101	N6	121,4(4)
C43	C42	C421	120,0(6)	C102	C101	N6	116,6(4)
C41	C42	C421	121,2(5)	C103	C102	C101	118,5(4)
C44	C43	C42	122,7(6)	C103	C102	C111	119,5(4)
C43	C44	C45	117,8(6)	C101	C102	C111	122,0(4)
C43	C44	C441	121,8(7)	C104	C103	C102	120,8(5)
C45	C44	C441	120,4(7)	C103	C104	C105	119,7(4)
C46	C45	C44	121,6(6)	C104	C105	C106	122,2(5)
C41	C46	C45	119,2(6)	C105	C106	C101	116,9(4)
C41	C46	C461	121,0(5)	C105	C106	C121	118,6(4)
C45	C46	C461	119,9(5)	C101	C106	C121	124,5(4)
C52	C51	C56	120,2(4)	C116	C111	C112	119,1(4)
C52	C51	C36	119,8(4)	C116	C111	C102	119,6(4)
C56	C51	C36	119,9(4)	C112	C111	C102	121,3(4)
C53	C52	C51	119,6(4)	C113	C112	C111	119,4(4)
C53	C52	C521	118,4(4)	C113	C112	C117	119,6(5)
C51	C52	C521	122,0(4)	C111	C112	C117	120,9(5)
C52	C53	C54	121,5(5)	C114	C113	C112	122,0(5)
C55	C54	C53	117,4(4)	C113	C114	C115	118,3(5)
C55	C54	C541	121,8(5)	C113	C114	C118	121,6(5)
C53	C54	C541	120,9(5)	C115	C114	C118	120,1(5)
C54	C55	C56	122,9(4)	C114	C115	C116	121,6(4)
C55	C56	C51	118,5(4)	C111	C116	C115	119,6(4)
C55	C56	C561	120,1(4)	C111	C116	C119	120,9(4)
C51	C56	C561	121,4(4)	C115	C116	C119	119,4(4)
C62	C61	C66	119,2(5)	C126	C121	C122	119,6(4)
C62	C61	C16	120,0(4)	C126	C121	C106	120,4(4)
C66	C61	C16	120,6(4)	C122	C121	C106	119,8(4)
C61	C62	C63	119,4(4)	C123	C122	C121	119,1(4)
C61	C62	C621	120,0(4)	C123	C122	C127	119,4(4)
C63	C62	C621	120,5(4)	C121	C122	C127	121,5(5)
C64	C63	C62	123,7(5)	C124	C123	C122	122,1(5)
C63	C64	C65	115,9(5)	C123	C124	C125	117,4(5)

C63	C64	C641	122,7(5)	C123	C124	C128	121,0(5)
C65	C64	C641	121,4(5)	C125	C124	C128	121,7(5)
C64	C65	C66	123,7(5)	C126	C125	C124	121,8(5)
C61	C66	C65	118,1(5)	C125	C126	C121	120,0(4)
C61	C66	C661	121,0(5)	C125	C126	C129	119,2(4)
C65	C66	C661	120,9(5)	C121	C126	C129	120,9(5)

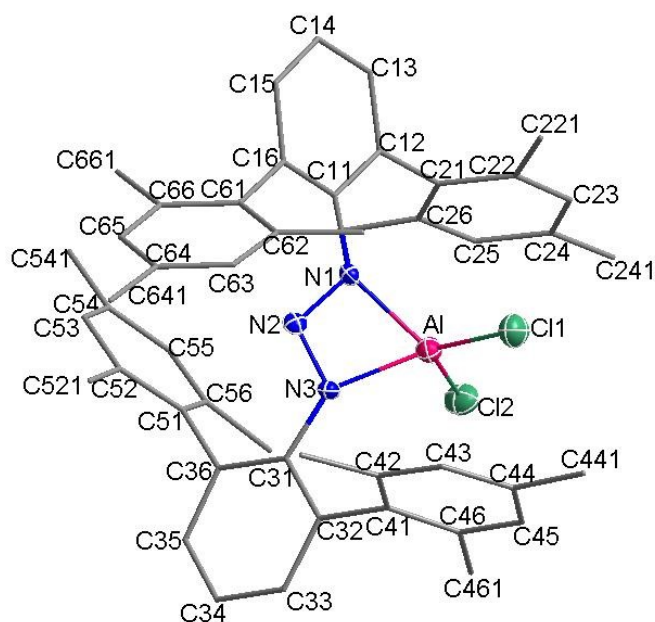
V.3.4 Dmp₂N₃AlCl₂ (**1d**)

Abbildung V.3.4: Vollständiges Nummerierungsschema von Verbindung **1d** ohne Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.13: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1d**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ AlCl ₂ N ₃	
Molmasse	766,79	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Metrik	$a = 1075,85(6)$ pm	$\alpha = 100,546(2)^\circ$
	$b = 1177,64(8)$ pm	$\beta = 945,801(2)^\circ$
	$c = 2006,60(14)$ pm	$\gamma = 111,468(2)^\circ$
Zellvolumen	2294,2(3) Å ³	
Z	2	
Röntgenografische Dichte	1,110 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0,194 mm ⁻¹	
F(000)	812	
Messbereich	$1,91^\circ < \Theta < 27,86^\circ$	
	$-13 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 26$	

Gemessene Reflexe	24089
Unabhängige Reflexe / R_{int}	10848 / 0,0612
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	4264
Anzahl Parameter (N_p)	499
Restraints	0
GOF	0,828
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0629$ $wR2 = 0,1370$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,1650$ $wR2 = 0,1639$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,2%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,292 / -0,587 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.14: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **1d**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Al	0,17127(9)	0,44437(9)	0,34734(5)	0,0381(3)
Cl1	0,26957(15)	0,52620(14)	0,44592(7)	0,0611(4)
Cl2	-0,02577(9)	0,30627(9)	0,33568(5)	0,0594(3)
N1	0,2923(2)	0,4292(2)	0,28319(12)	0,0242(5)
N2	0,2558(2)	0,4920(2)	0,24296(12)	0,0271(6)
N3	0,1677(2)	0,5275(2)	0,27263(12)	0,0263(6)
C11	0,4006(3)	0,3900(3)	0,27116(13)	0,0221(6)
C12	0,3892(3)	0,2780(3)	0,29012(14)	0,0252(7)
C13	0,4943(3)	0,2357(3)	0,28239(16)	0,0346(8)
C14	0,6070(3)	0,3030(3)	0,25693(16)	0,0363(8)
C15	0,6185(3)	0,4145(3)	0,24046(15)	0,0316(7)
C16	0,5169(3)	0,4620(3)	0,24777(14)	0,0249(7)
C21	0,2720(3)	0,2026(3)	0,31991(15)	0,0260(7)
C22	0,2879(3)	0,2052(3)	0,39022(15)	0,0292(7)
C23	0,1825(3)	0,1267(3)	0,41628(16)	0,0352(8)

C24	0,0603(3)	0,0458(3)	0,37503(16)	0,0310(7)
C25	0,0463(3)	0,0459(3)	0,30623(16)	0,0311(7)
C26	0,1475(3)	0,1227(3)	0,27729(15)	0,0292(7)
C31	0,0894(3)	0,5805(3)	0,23756(16)	0,0284(7)
C32	0,0525(3)	0,6677(3)	0,28064(17)	0,0317(7)
C33	-0,0350(3)	0,7142(3)	0,2499(2)	0,0430(9)
C34	-0,0811(3)	0,6790(3)	0,1801(2)	0,0468(9)
C35	-0,0424(3)	0,5947(3)	0,13924(18)	0,0404(8)
C36	0,0406(3)	0,5408(3)	0,16620(16)	0,0316(7)
C41	0,1092(3)	0,7156(3)	0,35444(17)	0,0348(8)
C42	0,2416(3)	0,8110(3)	0,37417(18)	0,0405(8)
C43	0,2927(3)	0,8559(3)	0,44394(19)	0,0474(10)
C44	0,2217(3)	0,8144(3)	0,49416(19)	0,0472(9)
C45	0,0899(3)	0,7241(3)	0,47456(19)	0,0501(10)
C46	0,0326(3)	0,6740(3)	0,40532(18)	0,0422(9)
C51	0,0652(3)	0,4420(3)	0,11758(15)	0,0310(7)
C52	0,1639(3)	0,4750(3)	0,07536(17)	0,0414(9)
C53	0,1788(3)	0,3793(4)	0,02738(16)	0,0466(9)
C54	0,0970(4)	0,2550(4)	0,01991(17)	0,0501(10)
C55	-0,0012(3)	0,2266(3)	0,06118(17)	0,0474(9)
C56	-0,0199(3)	0,3174(3)	0,10933(15)	0,0355(8)
C61	0,5460(3)	0,5894(3)	0,23416(15)	0,0267(7)
C62	0,5761(3)	0,6933(3)	0,28884(17)	0,0340(8)
C63	0,6148(3)	0,8126(3)	0,2746(2)	0,0453(9)
C64	0,6274(3)	0,8325(3)	0,2104(2)	0,0478(10)
C65	0,5975(3)	0,7292(4)	0,15730(19)	0,0466(9)
C66	0,5573(3)	0,6076(3)	0,16738(16)	0,0341(8)
C221	0,4193(3)	0,2882(3)	0,43834(16)	0,0441(9)
C241	-0,0516(3)	-0,0405(3)	0,40532(18)	0,0433(9)
C261	0,1237(3)	0,1223(3)	0,20222(16)	0,0541(10)

C421	0,3202(3)	0,8642(3)	0,32152(19)	0,0550(10)
C441	0,2855(4)	0,8629(4)	0,57059(19)	0,0711(13)
C461	-0,1135(3)	0,5793(4)	0,38636(19)	0,0603(11)
C521	0,2508(3)	0,6110(4)	0,0805(2)	0,0616(11)
C541	0,1145(5)	0,1535(4)	-0,03214(19)	0,0773(13)
C561	-0,1349(4)	0,2797(3)	0,14960(18)	0,0552(10)
C621	0,5654(3)	0,6800(3)	0,36154(16)	0,0459(9)
C641	0,6727(4)	0,9640(4)	0,1972(3)	0,0793(14)
C661	0,5292(3)	0,4989(3)	0,10722(16)	0,0485(9)

Tabelle V.3.15: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **1d**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\cdot\pi^2\cdot(h^2\cdot a^{*2}\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Al	0,0340(5)	0,0442(6)	0,0370(6)	0,0110(5)	0,0067(5)	0,0151(5)
Cl1	0,0678(9)	0,0727(11)	0,0453(9)	0,0088(8)	0,0061(8)	0,0332(8)
Cl2	0,0445(5)	0,0580(6)	0,0758(7)	0,0217(5)	0,0164(5)	0,0158(5)
N1	0,0218(12)	0,0247(13)	0,0256(14)	0,0091(11)	0,0015(11)	0,0074(10)
N2	0,0190(12)	0,0282(14)	0,0285(14)	0,0042(12)	-0,0015(11)	0,0052(11)
N3	0,0233(12)	0,0301(14)	0,0287(14)	0,0069(11)	0,0040(11)	0,0140(11)
C11	0,0214(14)	0,0265(16)	0,0159(15)	0,0009(12)	-0,0004(12)	0,0092(12)
C12	0,0230(14)	0,0286(17)	0,0236(16)	0,0061(13)	0,0010(13)	0,0100(13)
C13	0,0324(16)	0,0344(19)	0,043(2)	0,0148(16)	0,0055(15)	0,0171(15)
C14	0,0304(16)	0,041(2)	0,047(2)	0,0099(17)	0,0104(16)	0,0233(15)
C15	0,0244(15)	0,041(2)	0,0302(18)	0,0096(15)	0,0088(14)	0,0114(14)
C16	0,0251(15)	0,0288(17)	0,0192(16)	0,0036(13)	0,0003(13)	0,0103(13)
C21	0,0244(15)	0,0228(16)	0,0326(18)	0,0077(14)	0,0027(14)	0,0112(13)
C22	0,0283(15)	0,0290(17)	0,0286(18)	0,0069(14)	0,0001(14)	0,0101(13)
C23	0,0363(17)	0,043(2)	0,0281(18)	0,0162(15)	0,0044(15)	0,0139(16)
C24	0,0310(16)	0,0258(17)	0,038(2)	0,0103(15)	0,0073(15)	0,0115(14)
C25	0,0274(15)	0,0229(17)	0,038(2)	0,0031(14)	-0,0012(15)	0,0075(13)
C26	0,0296(16)	0,0267(17)	0,0292(18)	0,0043(14)	0,0012(14)	0,0103(14)
C31	0,0217(14)	0,0245(17)	0,0386(19)	0,0127(14)	0,0034(14)	0,0064(13)
C32	0,0220(15)	0,0223(16)	0,047(2)	0,0070(15)	0,0007(15)	0,0056(13)
C33	0,0335(18)	0,0327(19)	0,067(3)	0,0124(18)	0,0051(18)	0,0181(15)

C34	0,0370(19)	0,044(2)	0,064(3)	0,024(2)	-0,0045(19)	0,0188(17)
C35	0,0330(17)	0,046(2)	0,043(2)	0,0187(17)	-0,0064(16)	0,0151(16)
C36	0,0238(15)	0,0315(18)	0,0364(19)	0,0166(15)	0,0015(14)	0,0039(14)
C41	0,0316(17)	0,0290(18)	0,043(2)	0,0004(16)	0,0020(16)	0,0157(15)
C42	0,0352(18)	0,0320(19)	0,049(2)	-0,0005(17)	-0,0023(17)	0,0139(15)
C43	0,0279(17)	0,038(2)	0,062(3)	-0,0079(19)	-0,0019(18)	0,0074(15)
C44	0,044(2)	0,044(2)	0,045(2)	-0,0128(18)	-0,0068(19)	0,0211(18)
C45	0,047(2)	0,053(2)	0,048(2)	0,0006(19)	0,0070(19)	0,0218(19)
C46	0,0356(18)	0,038(2)	0,048(2)	-0,0022(17)	-0,0006(18)	0,0158(16)
C51	0,0238(15)	0,048(2)	0,0233(17)	0,0125(15)	-0,0014(13)	0,0151(15)
C52	0,0271(16)	0,060(2)	0,035(2)	0,0228(18)	-0,0036(15)	0,0114(17)
C53	0,0404(19)	0,083(3)	0,0265(19)	0,019(2)	0,0084(16)	0,032(2)
C54	0,057(2)	0,071(3)	0,0244(19)	0,0067(19)	0,0013(18)	0,030(2)
C55	0,052(2)	0,052(2)	0,034(2)	0,0107(18)	0,0045(18)	0,0167(19)
C56	0,0374(18)	0,044(2)	0,0227(17)	0,0062(15)	0,0042(15)	0,0138(16)
C61	0,0197(14)	0,0319(18)	0,0315(18)	0,0120(14)	0,0064(13)	0,0107(13)
C62	0,0241(15)	0,0328(19)	0,042(2)	0,0074(16)	0,0077(15)	0,0074(14)
C63	0,0285(17)	0,031(2)	0,070(3)	0,0078(19)	0,0024(18)	0,0082(15)
C64	0,0301(18)	0,039(2)	0,077(3)	0,031(2)	0,0027(19)	0,0094(16)
C65	0,0293(17)	0,069(3)	0,054(2)	0,041(2)	0,0108(17)	0,0196(18)
C66	0,0225(15)	0,047(2)	0,037(2)	0,0169(17)	0,0053(14)	0,0151(15)
C221	0,0319(17)	0,060(2)	0,0323(19)	0,0138(17)	0,0003(15)	0,0079(16)
C241	0,0409(18)	0,039(2)	0,051(2)	0,0175(17)	0,0167(17)	0,0122(16)
C261	0,047(2)	0,058(2)	0,033(2)	0,0073(18)	-0,0062(17)	-0,0028(18)
C421	0,0357(19)	0,045(2)	0,068(3)	0,004(2)	0,0061(19)	0,0022(17)
C441	0,065(3)	0,083(3)	0,054(3)	-0,014(2)	-0,006(2)	0,035(2)
C461	0,041(2)	0,065(3)	0,061(3)	0,016(2)	0,0085(19)	0,0051(19)
C521	0,044(2)	0,072(3)	0,070(3)	0,033(2)	0,021(2)	0,013(2)
C541	0,104(3)	0,088(3)	0,044(3)	-0,001(2)	0,028(2)	0,046(3)
C561	0,058(2)	0,041(2)	0,056(3)	0,0066(19)	0,021(2)	0,0068(18)
C621	0,0431(19)	0,038(2)	0,041(2)	-0,0056(17)	0,0034(17)	0,0060(16)
C641	0,061(3)	0,051(3)	0,127(4)	0,047(3)	0,000(3)	0,014(2)
C661	0,051(2)	0,068(3)	0,030(2)	0,0170(18)	0,0086(17)	0,0241(19)

Tabelle V.3.16: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **1d**.

Al	N1	1,937(2)	C35	C36	1,397(4)		
Al	N3	1,940(3)	C36	C51	1,493(4)		
Al	Cl1	2,0411(17)	C41	C46	1,411(4)		
Al	Cl2	2,1090(13)	C41	C42	1,421(4)		
Al	N2	2,430(3)	C42	C43	1,389(5)		
N1	N2	1,316(3)	C42	C421	1,493(5)		
N1	C11	1,424(3)	C43	C44	1,369(5)		
N2	N3	1,312(3)	C44	C45	1,395(5)		
N3	C31	1,427(4)	C44	C441	1,538(5)		
C11	C12	1,404(4)	C45	C46	1,396(4)		
C11	C16	1,405(4)	C46	C461	1,523(4)		
C12	C13	1,401(4)	C51	C56	1,386(4)		
C12	C21	1,496(4)	C51	C52	1,402(4)		
C13	C14	1,381(4)	C52	C53	1,408(5)		
C14	C15	1,377(4)	C52	C521	1,509(5)		
C15	C16	1,404(4)	C53	C54	1,376(5)		
C16	C61	1,498(4)	C54	C55	1,380(4)		
C21	C22	1,400(4)	C54	C541	1,515(5)		
C21	C26	1,414(4)	C55	C56	1,390(4)		
C22	C23	1,386(4)	C56	C561	1,509(4)		
C22	C221	1,517(4)	C61	C62	1,402(4)		
C23	C24	1,391(4)	C61	C66	1,404(4)		
C24	C25	1,376(4)	C62	C63	1,403(4)		
C24	C241	1,518(4)	C62	C621	1,505(4)		
C25	C26	1,385(4)	C63	C64	1,361(5)		
C26	C261	1,505(4)	C64	C65	1,378(5)		
C31	C32	1,411(4)	C64	C641	1,525(5)		
C31	C36	1,412(4)	C65	C66	1,395(4)		
C32	C33	1,404(4)	C66	C661	1,510(4)		
C32	C41	1,475(4)	C35	C36	1,397(4)		
C33	C34	1,380(5)	C36	C51	1,493(4)		
C34	C35	1,376(5)	C41	C46	1,411(4)		
N1	Al	N3	65,21(10)	C31	C32	C41	122,2(3)
N1	Al	Cl1	112,96(9)	C34	C33	C32	121,7(3)
N3	Al	Cl1	126,93(10)	C35	C34	C33	119,5(3)

N1	A1	C12	121,35(8)	C34	C35	C36	122,2(3)
N3	A1	C12	105,50(8)	C35	C36	C31	117,4(3)
C11	A1	C12	116,09(7)	C35	C36	C51	117,1(3)
N1	A1	N2	32,67(8)	C31	C36	C51	125,4(3)
N3	A1	N2	32,56(8)	C46	C41	C42	119,7(3)
C11	A1	N2	126,89(8)	C46	C41	C32	121,6(3)
C12	A1	N2	117,00(7)	C42	C41	C32	118,5(3)
N2	N1	C11	120,5(2)	C43	C42	C41	117,7(3)
N2	N1	A1	94,75(16)	C43	C42	C421	121,4(3)
C11	N1	A1	144,36(19)	C41	C42	C421	120,8(3)
N3	N2	N1	105,3(2)	C44	C43	C42	123,5(3)
N3	N2	A1	52,71(13)	C43	C44	C45	118,5(3)
N1	N2	A1	52,58(13)	C43	C44	C441	121,4(3)
N2	N3	C31	120,7(2)	C45	C44	C441	120,1(4)
N2	N3	A1	94,73(17)	C44	C45	C46	121,0(3)
C31	N3	A1	142,54(19)	C45	C46	C41	119,4(3)
C12	C11	C16	121,3(3)	C45	C46	C461	119,2(3)
C12	C11	N1	115,1(2)	C41	C46	C461	121,3(3)
C16	C11	N1	123,3(3)	C56	C51	C52	119,9(3)
C13	C12	C11	118,7(3)	C56	C51	C36	119,2(3)
C13	C12	C21	117,9(3)	C52	C51	C36	120,6(3)
C11	C12	C21	123,4(2)	C51	C52	C53	118,9(3)
C14	C13	C12	120,7(3)	C51	C52	C521	120,4(3)
C15	C14	C13	120,0(3)	C53	C52	C521	120,7(3)
C14	C15	C16	121,8(3)	C54	C53	C52	121,7(3)
C15	C16	C11	117,5(3)	C53	C54	C55	117,7(3)
C15	C16	C61	116,9(2)	C53	C54	C541	120,9(3)
C11	C16	C61	125,4(3)	C55	C54	C541	121,4(4)
C22	C21	C26	119,4(3)	C54	C55	C56	122,9(3)
C22	C21	C12	119,6(2)	C51	C56	C55	118,9(3)
C26	C21	C12	120,8(3)	C51	C56	C561	121,3(3)
C23	C22	C21	119,2(3)	C55	C56	C561	119,7(3)
C23	C22	C221	119,0(3)	C62	C61	C66	119,4(3)
C21	C22	C221	121,8(3)	C62	C61	C16	120,3(3)
C22	C23	C24	122,2(3)	C66	C61	C16	120,0(3)
C25	C24	C23	117,5(3)	C61	C62	C63	118,5(3)

C25	C24	C241	121,8(3)	C61	C62	C621	122,0(3)
C23	C24	C241	120,6(3)	C63	C62	C621	119,5(3)
C24	C25	C26	122,9(3)	C64	C63	C62	123,0(3)
C25	C26	C21	118,7(3)	C63	C64	C65	117,6(3)
C25	C26	C261	120,3(3)	C63	C64	C641	121,5(4)
C21	C26	C261	121,1(3)	C65	C64	C641	120,9(4)
C32	C31	C36	121,6(3)	C64	C65	C66	122,6(3)
C32	C31	N3	114,8(3)	C65	C66	C61	118,8(3)
C36	C31	N3	123,3(3)	C65	C66	C661	120,0(3)
C33	C32	C31	117,5(3)	C61	C66	C661	121,2(3)
C33	C32	C41	120,2(3)				

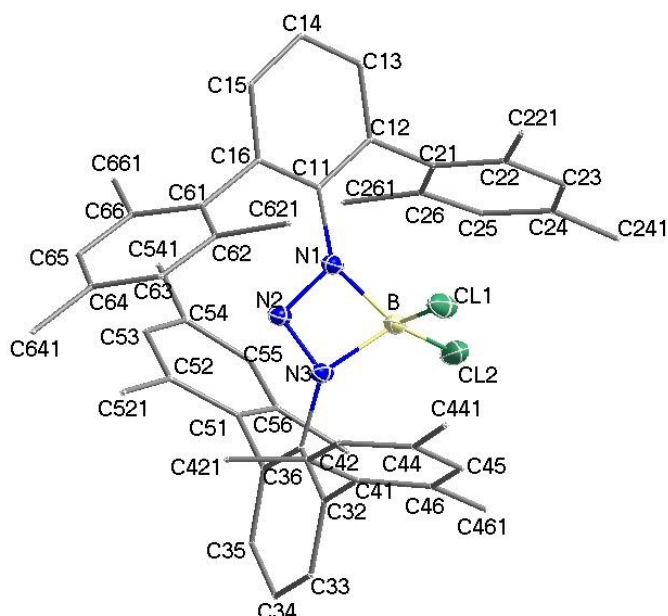
V.3.5 Dmp₂N₃BCl₂ (1e)

Abbildung V.3.5: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **1e** ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.17: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1e**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ BCl ₂ N ₃
Molmasse	750,62
Temperatur	173(2)
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Metrik	$a = 1570,11(12)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1625,74(13)$ pm $\beta = 97,682(2)^\circ$ $c = 1655,57(12)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4188,4(5) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,190 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,191 mm ⁻¹
F(000)	1592
Messbereich	1,68° < Θ < 27,88° $-20 \leq h \leq 20, -19 \leq k \leq 21, -21 \leq l \leq 21$

Gemessene Reflexe	38960
Unabhängige Reflexe / R_{int}	9906 / 0,0911
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	4940
Anzahl Parameter (N_p)	499
Restraints	0
GOF	0,937
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0620$ $wR2 = 0,1512$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,1326$ $wR2 = 0,1732$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,1%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,465 / -0,406 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.18: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **1e**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
B	0,1698(2)	0,8265(2)	0,03706(18)	0,0367(8)
C11	0,05599(5)	0,80855(6)	0,02880(4)	0,0561(3)
C12	0,20278(6)	0,92932(6)	0,06741(5)	0,0598(3)
N1	0,21113(13)	0,78429(14)	-0,03588(12)	0,0292(5)
N2	0,26067(13)	0,73590(14)	0,01519(12)	0,0292(5)
N3	0,23320(13)	0,75990(14)	0,08390(12)	0,0312(5)
C11	0,19237(15)	0,76814(17)	-0,12092(14)	0,0274(6)
C12	0,17202(15)	0,83738(17)	-0,17189(15)	0,0275(6)
C13	0,14950(17)	0,82383(18)	-0,25503(15)	0,0324(6)
C14	0,14724(17)	0,74538(19)	-0,28796(16)	0,0358(7)
C15	0,16795(17)	0,67876(19)	-0,23720(16)	0,0368(7)
C16	0,19049(16)	0,68809(18)	-0,15318(15)	0,0310(6)
C21	0,17580(16)	0,92411(17)	-0,14098(15)	0,0302(6)
C22	0,10005(17)	0,96800(18)	-0,13707(15)	0,0326(6)
C23	0,10458(19)	1,04884(19)	-0,10988(17)	0,0399(7)

C24	0,18298(19)	1,08804(19)	-0,08794(17)	0,0421(7)
C25	0,25719(19)	1,04418(19)	-0,09430(17)	0,0406(7)
C26	0,25583(17)	0,96242(18)	-0,11925(15)	0,0326(6)
C31	0,28250(17)	0,75067(18)	0,16267(15)	0,0319(6)
C32	0,23585(17)	0,73449(19)	0,22741(16)	0,0376(7)
C33	0,28042(18)	0,7318(2)	0,30619(17)	0,0447(8)
C34	0,36765(19)	0,7443(2)	0,32077(17)	0,0462(8)
C35	0,41307(18)	0,75887(19)	0,25570(16)	0,0403(7)
C36	0,37174(16)	0,76284(17)	0,17606(15)	0,0306(6)
C41	0,14219(19)	0,7124(2)	0,21479(16)	0,0471(9)
C42	0,1186(2)	0,6299(2)	0,19251(19)	0,0529(9)
C43	0,0314(2)	0,6099(3)	0,1831(2)	0,0635(10)
C44	-0,0300(2)	0,6671(3)	0,19514(19)	0,0565(10)
C45	-0,0080(2)	0,7456(3)	0,21890(18)	0,0544(10)
C46	0,0809(2)	0,7701(2)	0,22939(17)	0,0505(9)
C51	0,42619(16)	0,78100(18)	0,10995(15)	0,0301(6)
C52	0,45458(16)	0,71595(18)	0,06431(15)	0,0306(6)
C53	0,50721(17)	0,73414(19)	0,00521(16)	0,0361(7)
C54	0,53313(16)	0,8134(2)	-0,00906(16)	0,0369(7)
C55	0,50824(16)	0,87569(19)	0,04047(16)	0,0367(7)
C56	0,45536(16)	0,86107(18)	0,10003(15)	0,0331(7)
C61	0,20913(18)	0,61140(18)	-0,10462(17)	0,0374(7)
C62	0,1463(2)	0,5748(2)	-0,0644(2)	0,0541(9)
C63	0,1656(3)	0,5020(3)	-0,0223(2)	0,0769(12)
C64	0,2444(3)	0,4631(2)	-0,0202(2)	0,0766(13)
C65	0,3046(3)	0,4995(2)	-0,0627(2)	0,0656(11)
C66	0,2893(2)	0,5726(2)	-0,10449(19)	0,0476(8)
C221	0,01219(17)	0,92983(19)	-0,15987(18)	0,0415(7)
C241	0,1866(2)	1,1751(2)	-0,0554(2)	0,0638(10)
C261	0,33949(18)	0,9161(2)	-0,11810(19)	0,0487(8)

C421	0,1845(3)	0,5661(2)	0,1839(2)	0,0749(11)
C441	-0,1257(2)	0,6421(3)	0,1816(2)	0,0830(14)
C461	0,1034(2)	0,8559(2)	0,2542(2)	0,0620(11)
C521	0,43182(18)	0,62832(18)	0,08051(18)	0,0398(7)
C541	0,5870(2)	0,8317(2)	-0,07638(18)	0,0537(9)
C561	0,4324(2)	0,9308(2)	0,1526(2)	0,0534(9)
C621	0,0571(2)	0,6120(3)	-0,0680(3)	0,0783(13)
C641	0,2636(4)	0,3836(3)	0,0272(3)	0,126(2)
C661	0,3574(2)	0,6095(2)	-0,1502(2)	0,0620(10)

Tabelle V.3.19: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **1e**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\cdot\pi^2\cdot(h^2\cdot a^{*2}\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B	0,0400(18)	0,049(2)	0,0211(16)	0,0049(14)	0,0048(13)	0,0175(16)
Cl1	0,0329(4)	0,1009(8)	0,0348(4)	0,0076(4)	0,0056(3)	0,0230(4)
Cl2	0,0911(7)	0,0551(6)	0,0324(4)	-0,0041(4)	0,0053(4)	0,0188(5)
N1	0,0284(11)	0,0372(15)	0,0217(11)	0,0028(9)	0,0015(9)	0,0055(10)
N2	0,0246(11)	0,0397(15)	0,0229(12)	0,0025(10)	0,0013(9)	0,0003(10)
N3	0,0246(11)	0,0481(16)	0,0213(12)	0,0025(10)	0,0045(9)	0,0064(10)
C11	0,0213(13)	0,0420(18)	0,0189(13)	0,0003(11)	0,0023(10)	0,0017(11)
C12	0,0215(13)	0,0373(18)	0,0225(13)	0,0019(11)	-0,0009(10)	0,0013(11)
C13	0,0324(15)	0,0382(19)	0,0254(14)	0,0022(12)	-0,0005(11)	0,0032(13)
C14	0,0297(15)	0,054(2)	0,0225(14)	-0,0043(13)	-0,0023(11)	0,0018(13)
C15	0,0332(15)	0,042(2)	0,0341(16)	-0,0080(13)	0,0015(12)	0,0000(13)
C16	0,0275(14)	0,0367(18)	0,0292(15)	-0,0015(12)	0,0048(11)	-0,0001(12)
C21	0,0319(15)	0,0356(18)	0,0221(13)	0,0028(11)	0,0004(11)	0,0005(12)
C22	0,0330(15)	0,0361(18)	0,0268(14)	0,0005(12)	-0,0028(11)	0,0017(13)
C23	0,0386(17)	0,042(2)	0,0376(17)	-0,0013(14)	-0,0012(13)	0,0061(14)
C24	0,0467(18)	0,038(2)	0,0395(17)	-0,0048(14)	-0,0040(14)	0,0010(15)
C25	0,0389(17)	0,048(2)	0,0334(16)	-0,0008(14)	0,0003(12)	-0,0067(15)
C26	0,0313(15)	0,0422(19)	0,0236(14)	-0,0015(12)	0,0009(11)	-0,0013(13)
C31	0,0298(14)	0,0433(19)	0,0219(14)	0,0051(12)	0,0011(11)	0,0088(12)
C32	0,0305(15)	0,058(2)	0,0248(15)	0,0076(13)	0,0048(11)	0,0102(14)
C33	0,0332(16)	0,076(2)	0,0263(15)	0,0103(15)	0,0097(12)	0,0086(15)

C34	0,0348(16)	0,082(3)	0,0200(15)	0,0057(14)	-0,0014(12)	0,0129(16)
C35	0,0281(15)	0,062(2)	0,0299(16)	0,0036(14)	0,0019(12)	0,0068(14)
C36	0,0302(14)	0,0355(18)	0,0265(14)	0,0012(11)	0,0051(11)	0,0075(12)
C41	0,0362(16)	0,087(3)	0,0190(15)	0,0134(15)	0,0068(12)	0,0096(17)
C42	0,0438(19)	0,074(3)	0,0408(19)	0,0155(17)	0,0060(14)	-0,0083(18)
C43	0,065(2)	0,081(3)	0,045(2)	0,0128(18)	0,0070(17)	-0,015(2)
C44	0,047(2)	0,092(3)	0,0294(17)	0,0128(18)	0,0032(14)	0,004(2)
C45	0,0439(19)	0,092(3)	0,0271(17)	0,0065(17)	0,0042(14)	0,0083(19)
C46	0,0454(19)	0,078(3)	0,0273(16)	0,0054(16)	0,0029(13)	0,0119(18)
C51	0,0226(13)	0,046(2)	0,0208(13)	0,0003(12)	0,0008(10)	0,0064(12)
C52	0,0226(13)	0,0433(19)	0,0239(14)	-0,0019(12)	-0,0037(10)	0,0049(12)
C53	0,0270(14)	0,054(2)	0,0264(15)	-0,0074(13)	0,0013(11)	0,0051(14)
C54	0,0255(14)	0,057(2)	0,0276(15)	0,0014(14)	0,0015(11)	-0,0014(14)
C55	0,0293(15)	0,044(2)	0,0360(16)	0,0023(13)	0,0004(12)	-0,0048(13)
C56	0,0287(14)	0,041(2)	0,0288(15)	-0,0031(12)	0,0008(11)	0,0022(13)
C61	0,0419(17)	0,0336(19)	0,0344(16)	-0,0022(13)	-0,0040(13)	0,0007(14)
C62	0,062(2)	0,049(2)	0,052(2)	0,0124(17)	0,0085(16)	-0,0063(18)
C63	0,102(3)	0,061(3)	0,067(3)	0,019(2)	0,008(2)	-0,019(3)
C64	0,109(4)	0,045(3)	0,064(3)	0,014(2)	-0,029(2)	0,001(2)
C65	0,073(3)	0,042(2)	0,070(3)	-0,007(2)	-0,032(2)	0,014(2)
C66	0,051(2)	0,039(2)	0,0484(19)	-0,0070(15)	-0,0105(15)	0,0054(16)
C221	0,0306(16)	0,044(2)	0,0481(18)	-0,0061(14)	-0,0026(13)	0,0033(14)
C241	0,064(2)	0,046(2)	0,077(3)	-0,0180(19)	-0,0052(19)	0,0007(18)
C261	0,0303(16)	0,066(2)	0,0490(19)	-0,0090(16)	0,0035(13)	-0,0033(15)
C421	0,074(3)	0,070(3)	0,082(3)	0,008(2)	0,016(2)	-0,001(2)
C441	0,047(2)	0,138(4)	0,062(3)	0,029(3)	-0,0028(18)	-0,016(2)
C461	0,047(2)	0,099(3)	0,0393(19)	-0,0029(19)	0,0015(15)	0,031(2)
C521	0,0364(16)	0,041(2)	0,0419(17)	0,0004(14)	0,0046(13)	0,0058(14)
C541	0,0427(18)	0,082(3)	0,0394(18)	0,0036(17)	0,0144(14)	-0,0070(17)
C561	0,054(2)	0,053(2)	0,055(2)	-0,0118(17)	0,0129(16)	0,0004(17)
C621	0,069(3)	0,079(3)	0,095(3)	0,011(2)	0,042(2)	-0,007(2)
C641	0,177(5)	0,057(3)	0,121(4)	0,032(3)	-0,064(4)	-0,007(3)
C661	0,0390(19)	0,071(3)	0,074(3)	-0,010(2)	0,0002(17)	0,0127(18)

Tabelle V.3.20: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 1e.							
B	N3	1,599(4)	C34	C35		1,390(4)	
B	N1	1,600(4)	C35	C36		1,391(4)	
B	Cl1	1,797(3)	C36	C51		1,505(3)	
B	Cl2	1,802(4)	C41	C46		1,388(4)	
N1	N2	1,328(3)	C41	C42		1,427(5)	
N1	C11	1,424(3)	C42	C43		1,395(5)	
N2	N3	1,328(3)	C42	C421		1,486(5)	
N3	C31	1,433(3)	C43	C44		1,373(5)	
C11	C16	1,406(4)	C44	C45		1,366(5)	
C11	C12	1,418(4)	C44	C441		1,544(5)	
C12	C13	1,392(3)	C45	C46		1,439(5)	
C12	C21	1,498(4)	C46	C461		1,484(5)	
C13	C14	1,386(4)	C51	C56		1,397(4)	
C14	C15	1,383(4)	C51	C52		1,406(4)	
C15	C16	1,397(4)	C52	C53		1,394(4)	
C16	C61	1,491(4)	C52	C521		1,502(4)	
C21	C22	1,396(4)	C53	C54		1,381(4)	
C21	C26	1,405(4)	C54	C55		1,391(4)	
C22	C23	1,388(4)	C54	C541		1,516(4)	
C22	C221	1,514(4)	C55	C56		1,392(4)	
C23	C24	1,391(4)	C56	C561		1,503(4)	
C24	C25	1,382(4)	C61	C62		1,395(4)	
C24	C241	1,512(4)	C61	C66		1,408(4)	
C25	C26	1,391(4)	C62	C63		1,385(5)	
C26	C261	1,512(4)	C62	C621		1,520(5)	
C31	C32	1,402(4)	C63	C64		1,386(6)	
C31	C36	1,403(4)	C64	C65		1,385(6)	
C32	C33	1,396(4)	C64	C641		1,521(5)	
C32	C41	1,501(4)	C65	C66		1,379(5)	
C33	C34	1,374(4)	C66	C661		1,514(5)	
N3	B	N1	77,68(18)	C34	C35	C36	121,3(3)
N3	B	Cl1	118,4(2)	C35	C36	C31	118,2(2)
N1	B	Cl1	111,9(2)	C35	C36	C51	117,4(2)
N3	B	Cl2	110,8(2)	C31	C36	C51	124,4(2)
N1	B	Cl2	118,5(2)	C46	C41	C42	121,2(3)

C11	B	C12	114,69(18)	C46	C41	C32	120,2(3)
N2	N1	C11	123,1(2)	C42	C41	C32	118,5(3)
N2	N1	B	92,05(18)	C43	C42	C41	117,7(3)
C11	N1	B	140,7(2)	C43	C42	C421	120,8(4)
N1	N2	N3	98,14(19)	C41	C42	C421	121,4(3)
N2	N3	C31	123,4(2)	C44	C43	C42	121,6(4)
N2	N3	B	92,06(18)	C45	C44	C43	121,3(3)
C31	N3	B	137,5(2)	C45	C44	C441	119,4(4)
C16	C11	C12	121,2(2)	C43	C44	C441	119,3(4)
C16	C11	N1	122,5(2)	C44	C45	C46	119,8(3)
C12	C11	N1	116,3(2)	C41	C46	C45	118,4(4)
C13	C12	C11	118,0(2)	C41	C46	C461	122,5(3)
C13	C12	C21	118,7(2)	C45	C46	C461	119,0(3)
C11	C12	C21	123,3(2)	C56	C51	C52	120,3(2)
C14	C13	C12	121,6(3)	C56	C51	C36	119,7(2)
C15	C14	C13	119,4(3)	C52	C51	C36	119,7(3)
C14	C15	C16	121,9(3)	C53	C52	C51	118,5(3)
C15	C16	C11	117,9(3)	C53	C52	C521	120,3(3)
C15	C16	C61	116,8(3)	C51	C52	C521	121,2(2)
C11	C16	C61	125,2(2)	C54	C53	C52	122,3(3)
C22	C21	C26	120,0(3)	C53	C54	C55	117,8(2)
C22	C21	C12	120,1(2)	C53	C54	C541	121,0(3)
C26	C21	C12	119,8(2)	C55	C54	C541	121,2(3)
C23	C22	C21	119,5(3)	C54	C55	C56	122,3(3)
C23	C22	C221	118,3(3)	C55	C56	C51	118,6(3)
C21	C22	C221	122,2(3)	C55	C56	C561	119,6(3)
C22	C23	C24	121,6(3)	C51	C56	C561	121,8(2)
C25	C24	C23	118,0(3)	C62	C61	C66	119,8(3)
C25	C24	C241	121,2(3)	C62	C61	C16	120,9(3)
C23	C24	C241	120,8(3)	C66	C61	C16	119,1(3)
C24	C25	C26	122,4(3)	C63	C62	C61	118,9(3)
C25	C26	C21	118,5(3)	C63	C62	C621	119,8(3)
C25	C26	C261	119,6(3)	C61	C62	C621	121,2(3)
C21	C26	C261	121,9(3)	C62	C63	C64	122,5(4)
C32	C31	C36	121,2(2)	C65	C64	C63	117,3(4)
C32	C31	N3	116,2(2)	C65	C64	C641	121,6(5)

C36	C31	N3	122,4(2)	C63	C64	C641	121,1(5)
C33	C32	C31	118,2(2)	C66	C65	C64	122,6(4)
C33	C32	C41	118,8(2)	C65	C66	C61	118,8(3)
C31	C32	C41	122,7(2)	C65	C66	C661	120,4(3)
C34	C33	C32	121,5(2)	C61	C66	C661	120,8(3)
C33	C34	C35	119,5(3)				

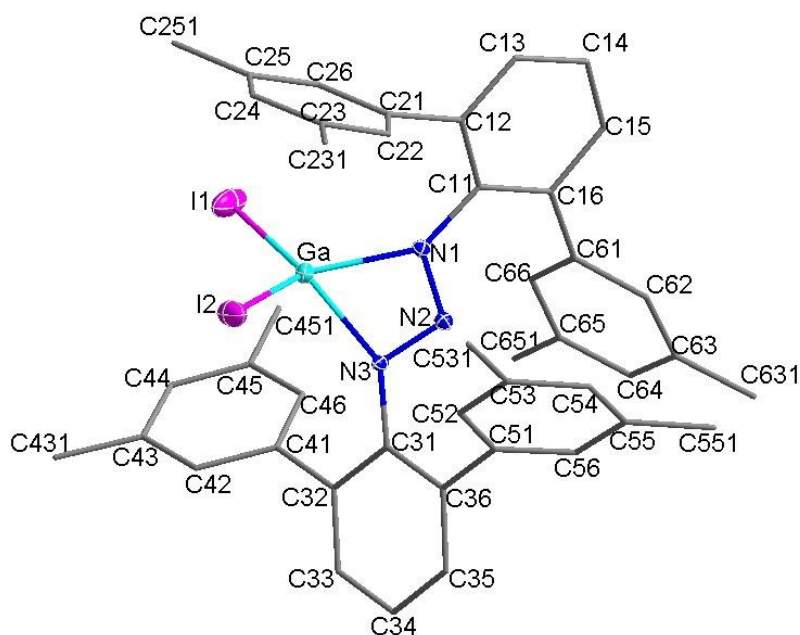
V.3.6 (Meater)₂N₃GaI₂ (2a)

Abbildung V.3.6: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **2a** ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.21: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **2a**.

Summenformel	C ₄₄ H ₄₂ GaI ₂ N ₃	
Molmasse	936,33	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Metrik	$a = 1152,01(5)$ pm	$\alpha = 98,8220(10)^\circ$
	$b = 1304,63(5)$ pm	$\beta = 105,8930(10)^\circ$
	$c = 1448,63(6)$ pm	$\gamma = 98,6920(10)^\circ$
Zellvolumen	2026,05(14) Å ³	
Z	2	
Röntgenografische Dichte	1,535 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	2,236 mm ⁻¹	
F(000)	928	
Messbereich	1,96° < Θ < 27,95°	
	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	

Gemessene Reflexe	41544
Unabhängige Reflexe / R_{int}	9695 / 0,0656
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	6672
Anzahl Parameter (N_p)	459
Restraints	0
GOF	0,978
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0438 wR2 = 0,1111
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0693 wR2 = 0,1218
Vollständigkeit des Datensatzes	99,6%
max. / min. Differenzelektronendichte	1,761 / -1,617 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.22: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] der Nichtwasserstoffatome von **2a**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Ga	0,28078(4)	0,68249(3)	0,26070(4)	0,02884(12)
I1	0,23976(4)	0,51756(3)	0,13548(3)	0,06439(14)
I2	0,47950(3)	0,72697(3)	0,39614(3)	0,05258(12)
N1	0,1286(3)	0,7296(2)	0,2777(2)	0,0171(6)
N2	0,1504(2)	0,8190(2)	0,2490(2)	0,0162(6)
N3	0,2497(3)	0,8207(2)	0,2227(2)	0,0167(6)
C11	0,0137(3)	0,6974(3)	0,2942(2)	0,0182(7)
C12	0,0120(3)	0,6288(3)	0,3599(3)	0,0191(7)
C13	-0,0982(3)	0,5948(3)	0,3786(3)	0,0258(8)
C14	-0,2045(4)	0,6290(3)	0,3353(3)	0,0328(9)
C15	-0,2015(3)	0,6969(3)	0,2710(3)	0,0275(9)
C16	-0,0941(3)	0,7318(3)	0,2472(3)	0,0201(7)
C21	0,1240(3)	0,5933(3)	0,4121(3)	0,0195(7)
C22	0,1937(3)	0,6453(3)	0,5074(3)	0,0215(8)
C23	0,2941(4)	0,6085(3)	0,5600(3)	0,0261(8)

C24	0,3265(3)	0,5205(3)	0,5151(3)	0,0251(8)
C25	0,2597(4)	0,4663(3)	0,4196(3)	0,0270(8)
C26	0,1580(3)	0,5036(3)	0,3694(3)	0,0231(8)
C31	0,3071(3)	0,9182(3)	0,2065(2)	0,0165(7)
C32	0,3669(3)	0,9120(3)	0,1337(2)	0,0182(7)
C33	0,4277(3)	1,0068(3)	0,1188(3)	0,0243(8)
C34	0,4265(4)	1,1037(3)	0,1710(3)	0,0262(8)
C35	0,3667(3)	1,1085(3)	0,2428(3)	0,0232(8)
C36	0,3080(3)	1,0166(3)	0,2631(2)	0,0183(7)
C41	0,3634(3)	0,8107(3)	0,0687(2)	0,0188(7)
C42	0,4733(3)	0,7836(3)	0,0596(3)	0,0275(9)
C43	0,4724(4)	0,6947(3)	-0,0071(3)	0,0318(9)
C44	0,3592(4)	0,6342(3)	-0,0673(3)	0,0331(9)
C45	0,2491(4)	0,6590(3)	-0,0609(3)	0,0323(9)
C46	0,2516(3)	0,7465(3)	0,0085(3)	0,0270(8)
C51	0,2590(3)	1,0282(3)	0,3487(2)	0,0184(7)
C52	0,3145(3)	0,9899(3)	0,4318(3)	0,0245(8)
C53	0,2762(4)	1,0069(3)	0,5154(3)	0,0292(9)
C54	0,1814(4)	1,0617(3)	0,5135(3)	0,0324(9)
C55	0,1241(4)	1,1004(3)	0,4324(3)	0,0290(9)
C56	0,1649(3)	1,0816(3)	0,3503(3)	0,0239(8)
C61	-0,1036(3)	0,8018(3)	0,1748(3)	0,0208(7)
C62	-0,1441(3)	0,8964(3)	0,1944(3)	0,0257(8)
C63	-0,1643(3)	0,9622(3)	0,1270(3)	0,0259(8)
C64	-0,1428(4)	0,9310(3)	0,0379(3)	0,0275(8)
C65	-0,1034(3)	0,8373(3)	0,0153(3)	0,0252(8)
C66	-0,0835(3)	0,7734(3)	0,0844(3)	0,0233(8)
C231	0,3646(4)	0,6637(4)	0,6645(3)	0,0432(11)
C251	0,2954(5)	0,3701(3)	0,3729(4)	0,0450(12)
C431	0,5910(5)	0,6643(4)	-0,0143(4)	0,0570(15)

C451	0,1284(5)	0,5919(5)	-0,1265(4)	0,0661(18)
C531	0,3397(4)	0,9673(4)	0,6056(3)	0,0445(12)
C551	0,0232(4)	1,1602(4)	0,4324(4)	0,0432(11)
C631	-0,2093(4)	1,0633(3)	0,1500(3)	0,0369(10)
C651	-0,0867(4)	0,8049(4)	-0,0849(3)	0,0345(10)

Tabelle V.3.23: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **2a**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0,0269(2)	0,0216(2)	0,0472(3)	0,0119(2)	0,0205(2)	0,01061(17)
I1	0,1091(3)	0,03043(18)	0,0775(3)	0,00696(17)	0,0676(3)	0,01733(18)
I2	0,02614(16)	0,0524(2)	0,0823(3)	0,03809(19)	0,00758(15)	0,00905(13)
N1	0,0181(14)	0,0185(15)	0,0188(15)	0,0071(12)	0,0093(12)	0,0054(11)
N2	0,0159(14)	0,0188(15)	0,0144(14)	0,0050(11)	0,0046(11)	0,0036(11)
N3	0,0204(14)	0,0145(14)	0,0194(15)	0,0047(12)	0,0120(12)	0,0042(11)
C11	0,0183(17)	0,0214(18)	0,0181(18)	0,0046(14)	0,0101(14)	0,0046(14)
C12	0,0186(17)	0,0181(17)	0,0218(18)	0,0046(14)	0,0088(15)	0,0016(14)
C13	0,027(2)	0,028(2)	0,031(2)	0,0174(17)	0,0145(17)	0,0065(16)
C14	0,024(2)	0,044(3)	0,041(2)	0,023(2)	0,0186(18)	0,0086(18)
C15	0,0197(18)	0,036(2)	0,036(2)	0,0215(18)	0,0124(17)	0,0119(16)
C16	0,0213(18)	0,0214(18)	0,0202(18)	0,0076(15)	0,0078(15)	0,0056(14)
C21	0,0225(18)	0,0178(18)	0,0213(18)	0,0103(14)	0,0092(15)	0,0024(14)
C22	0,0216(18)	0,0198(18)	0,0242(19)	0,0044(15)	0,0093(15)	0,0028(14)
C23	0,027(2)	0,027(2)	0,022(2)	0,0069(16)	0,0073(16)	-0,0018(16)
C24	0,0200(18)	0,025(2)	0,032(2)	0,0156(17)	0,0060(16)	0,0041(15)
C25	0,028(2)	0,0219(19)	0,035(2)	0,0110(17)	0,0109(18)	0,0077(16)
C26	0,0257(19)	0,0180(18)	0,0234(19)	0,0024(15)	0,0053(16)	0,0037(15)
C31	0,0156(16)	0,0161(17)	0,0186(17)	0,0073(14)	0,0055(14)	0,0014(13)
C32	0,0176(17)	0,0206(18)	0,0160(17)	0,0037(14)	0,0051(14)	0,0027(14)
C33	0,0249(19)	0,030(2)	0,0200(19)	0,0063(16)	0,0125(16)	-0,0002(16)
C34	0,032(2)	0,0216(19)	0,025(2)	0,0096(16)	0,0097(17)	-0,0036(16)
C35	0,028(2)	0,0170(18)	0,0232(19)	0,0038(15)	0,0075(16)	0,0013(15)
C36	0,0174(16)	0,0219(18)	0,0160(17)	0,0063(14)	0,0052(14)	0,0028(14)
C41	0,0224(18)	0,0235(19)	0,0125(17)	0,0046(14)	0,0080(14)	0,0050(14)

C42	0,0182(18)	0,033(2)	0,030(2)	0,0019(17)	0,0090(16)	0,0038(16)
C43	0,034(2)	0,036(2)	0,034(2)	0,0070(19)	0,0196(19)	0,0135(18)
C44	0,037(2)	0,035(2)	0,026(2)	-0,0044(18)	0,0114(18)	0,0096(19)
C45	0,033(2)	0,033(2)	0,024(2)	-0,0044(17)	0,0025(17)	0,0062(18)
C46	0,0195(18)	0,032(2)	0,027(2)	-0,0002(17)	0,0058(16)	0,0073(16)
C51	0,0195(17)	0,0163(17)	0,0167(17)	-0,0013(14)	0,0057(14)	-0,0003(13)
C52	0,0238(19)	0,026(2)	0,025(2)	0,0055(16)	0,0090(16)	0,0055(15)
C53	0,031(2)	0,034(2)	0,022(2)	0,0076(17)	0,0108(17)	0,0005(17)
C54	0,035(2)	0,042(2)	0,022(2)	-0,0005(18)	0,0174(18)	0,0032(19)
C55	0,029(2)	0,026(2)	0,032(2)	-0,0012(17)	0,0146(18)	0,0049(16)
C56	0,029(2)	0,0211(19)	0,0233(19)	0,0051(15)	0,0095(16)	0,0053(15)
C61	0,0172(17)	0,0266(19)	0,0213(19)	0,0118(15)	0,0070(14)	0,0033(14)
C62	0,0258(19)	0,033(2)	0,024(2)	0,0123(17)	0,0116(16)	0,0099(16)
C63	0,0221(19)	0,029(2)	0,030(2)	0,0126(17)	0,0079(16)	0,0066(15)
C64	0,027(2)	0,034(2)	0,025(2)	0,0159(17)	0,0075(16)	0,0042(17)
C65	0,0188(18)	0,036(2)	0,0187(19)	0,0095(16)	0,0031(15)	0,0007(16)
C66	0,0157(17)	0,030(2)	0,026(2)	0,0100(16)	0,0062(15)	0,0055(15)
C231	0,039(3)	0,051(3)	0,030(2)	0,003(2)	-0,003(2)	0,007(2)
C251	0,046(3)	0,031(2)	0,057(3)	0,004(2)	0,011(2)	0,017(2)
C431	0,040(3)	0,064(3)	0,071(4)	-0,006(3)	0,026(3)	0,022(2)
C451	0,039(3)	0,067(4)	0,065(4)	-0,031(3)	-0,004(3)	0,009(3)
C531	0,045(3)	0,069(3)	0,025(2)	0,019(2)	0,015(2)	0,011(2)
C551	0,043(3)	0,042(3)	0,052(3)	0,001(2)	0,028(2)	0,014(2)
C631	0,049(3)	0,034(2)	0,037(2)	0,0169(19)	0,017(2)	0,019(2)
C651	0,040(2)	0,040(3)	0,025(2)	0,0111(19)	0,0110(19)	0,0095(19)

Tabelle V.3.24: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **2a**.

Ga	N1	2,007(3)	C33	C34	1,374(5)
Ga	N3	2,019(3)	C34	C35	1,395(5)
Ga	I1	2,4839(5)	C35	C36	1,397(5)
Ga	I2	2,4932(6)	C36	C51	1,494(5)
N1	N2	1,309(4)	C41	C46	1,398(5)
N1	C11	1,422(4)	C41	C42	1,400(5)
N2	N3	1,298(4)	C42	C43	1,388(5)
N3	C31	1,426(4)	C43	C44	1,392(6)

C11	C12	1,405(5)	C43	C431	1,505(6)		
C11	C16	1,416(5)	C44	C45	1,379(6)		
C12	C13	1,392(5)	C45	C46	1,392(5)		
C12	C21	1,485(5)	C45	C451	1,502(6)		
C13	C14	1,386(5)	C51	C56	1,378(5)		
C14	C15	1,385(5)	C51	C52	1,402(5)		
C15	C16	1,403(5)	C52	C53	1,395(5)		
C16	C61	1,486(5)	C53	C54	1,390(6)		
C21	C22	1,397(5)	C53	C531	1,519(6)		
C21	C26	1,398(5)	C54	C55	1,388(6)		
C22	C23	1,395(5)	C55	C56	1,397(5)		
C23	C24	1,383(5)	C55	C551	1,494(6)		
C23	C231	1,511(6)	C61	C66	1,396(5)		
C24	C25	1,400(5)	C61	C62	1,399(5)		
C25	C26	1,397(5)	C62	C63	1,393(5)		
C25	C251	1,499(6)	C63	C64	1,392(5)		
C31	C32	1,407(5)	C63	C631	1,513(5)		
C31	C36	1,411(5)	C64	C65	1,391(6)		
C32	C33	1,404(5)	C65	C66	1,392(5)		
C32	C41	1,489(5)	C65	C651	1,521(5)		
N1	Ga	N3	62,73(11)	C34	C33	C32	121,6(3)
N1	Ga	I1	114,34(8)	C33	C34	C35	119,5(3)
N3	Ga	I1	121,65(8)	C34	C35	C36	121,4(3)
N1	Ga	I2	121,99(8)	C35	C36	C31	118,1(3)
N3	Ga	I2	106,17(8)	C35	C36	C51	117,9(3)
I1	Ga	I2	117,96(2)	C31	C36	C51	123,8(3)
N2	N1	C11	119,3(3)	C46	C41	C42	118,6(3)
N2	N1	Ga	95,16(19)	C46	C41	C32	121,2(3)
C11	N1	Ga	144,7(2)	C42	C41	C32	119,8(3)
N3	N2	N1	107,0(3)	C43	C42	C41	121,1(4)
N2	N3	C31	118,0(3)	C42	C43	C44	118,5(4)
N2	N3	Ga	95,01(19)	C42	C43	C431	120,8(4)
C31	N3	Ga	143,8(2)	C44	C43	C431	120,7(4)
C12	C11	C16	121,2(3)	C45	C44	C43	121,9(4)
C12	C11	N1	116,4(3)	C44	C45	C46	118,8(4)
C16	C11	N1	122,4(3)	C44	C45	C451	120,7(4)

C13	C12	C11	118,8(3)	C46	C45	C451	120,4(4)
C13	C12	C21	118,7(3)	C45	C46	C41	120,9(4)
C11	C12	C21	122,5(3)	C56	C51	C52	119,0(3)
C14	C13	C12	121,3(3)	C56	C51	C36	121,2(3)
C15	C14	C13	119,3(3)	C52	C51	C36	119,6(3)
C14	C15	C16	122,1(3)	C53	C52	C51	120,6(3)
C15	C16	C11	117,3(3)	C54	C53	C52	118,2(4)
C15	C16	C61	116,9(3)	C54	C53	C531	122,0(4)
C11	C16	C61	125,8(3)	C52	C53	C531	119,8(4)
C22	C21	C26	118,5(3)	C55	C54	C53	122,8(4)
C22	C21	C12	120,6(3)	C54	C55	C56	117,2(4)
C26	C21	C12	120,8(3)	C54	C55	C551	121,9(4)
C23	C22	C21	121,3(3)	C56	C55	C551	120,9(4)
C24	C23	C22	118,8(3)	C51	C56	C55	122,2(4)
C24	C23	C231	121,1(4)	C66	C61	C62	118,4(3)
C22	C23	C231	120,1(4)	C66	C61	C16	122,7(3)
C23	C24	C25	121,8(3)	C62	C61	C16	118,7(3)
C26	C25	C24	118,1(3)	C63	C62	C61	122,0(4)
C26	C25	C251	121,0(4)	C64	C63	C62	117,7(4)
C24	C25	C251	120,9(4)	C64	C63	C631	121,5(3)
C25	C26	C21	121,5(3)	C62	C63	C631	120,7(4)
C32	C31	C36	121,2(3)	C65	C64	C63	122,0(3)
C32	C31	N3	117,1(3)	C64	C65	C66	119,0(3)
C36	C31	N3	121,6(3)	C64	C65	C651	119,7(3)
C33	C32	C31	118,1(3)	C66	C65	C651	121,3(4)
C33	C32	C41	118,6(3)	C65	C66	C61	120,9(3)
C31	C32	C41	123,3(3)				

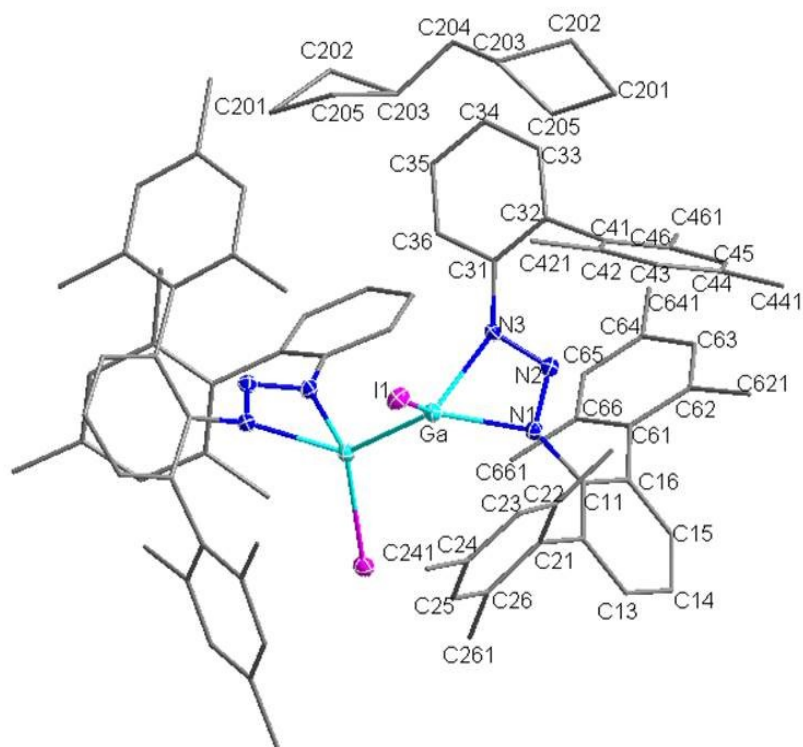
V.3.7 (DmpMphN₃GaI)₂ · C₇H₁₆ (3a · C₇H₁₆)

Abbildung V.3.7: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **3a** · C₇H₁₆ ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Anmerkungen zur Strukturverfeinerung: Das kokristallisierte fehlgeordnete *n*-Heptanmolekül (ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit) wurde mit Splitpositionen unter Vorgabe von Restraints bzw. Constraints für 1,3- bzw. 1,2-C–C-Abstände verfeinert

Tabelle V.3.25: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **3a** · C₇H₁₆.

Summenformel	C ₈₅ H ₉₆ Ga ₂ I ₂ N ₆	
Molmasse	1594,92	
Temperatur	193(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Metrik	$a = 2467,18(9) \text{ pm}$	$\alpha = 90,00^\circ$
	$b = 1753,50(5) \text{ pm}$	$\beta = 118,61(3)^\circ$
	$c = 2052,99(8) \text{ pm}$	$\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	7796,7(5) Å ³	

Z	4
Röntgenografische Dichte	1,359 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,530 mm ⁻¹
F(000)	3264
Messbereich	2,30° < Θ < 28,23° -32 ≤ h ≤ 32, -23 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	29430
Unabhängige Reflexe / R _{int}	9586 / 0,0907
Reflexe mit I > 2σ(I) (N ₀)	6259
Anzahl Parameter (N _p)	447
Restraints	0
GOF	1,049
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0472 wR2 = 0,0977
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0909 wR2 = 0,1113
Vollständigkeit des Datensatzes	99,6%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,888 / -0,676 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.26: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **3a** · C₇H₁₆.

Atom	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
Ga	0,056520(19)	0,96178(2)	0,28809(2)	0,02282(10)
I1	0,102912(13)	0,893375(15)	0,410694(15)	0,03122(8)
N1	0,11295(14)	0,96980(17)	0,24089(17)	0,0222(6)
N2	0,13196(14)	1,03956(17)	0,26439(17)	0,0228(7)
N3	0,10513(14)	1,05985(17)	0,30353(18)	0,0225(7)
C11	0,12606(17)	0,9378(2)	0,1855(2)	0,0227(8)
C12	0,13565(18)	0,8585(2)	0,1892(2)	0,0252(8)
C13	0,14378(19)	0,8237(2)	0,1337(2)	0,0316(9)
C14	0,14637(19)	0,8661(2)	0,0783(2)	0,0315(9)

C15	0,13816(19)	0,9438(2)	0,0768(2)	0,0303(9)
C16	0,12730(18)	0,9817(2)	0,1290(2)	0,0261(8)
C21	0,13847(19)	0,8102(2)	0,2504(2)	0,0290(9)
C22	0,19046(19)	0,8128(2)	0,3210(2)	0,0290(9)
C23	0,1954(2)	0,7619(3)	0,3749(2)	0,0375(10)
C24	0,1508(2)	0,7070(3)	0,3618(3)	0,0418(11)
C25	0,1005(2)	0,7045(2)	0,2923(3)	0,0400(11)
C26	0,0930(2)	0,7538(2)	0,2353(3)	0,0340(9)
C31	0,11941(18)	1,1312(2)	0,3405(2)	0,0254(8)
C32	0,17874(18)	1,1630(2)	0,3769(2)	0,0266(8)
C33	0,1845(2)	1,2347(2)	0,4097(3)	0,0387(10)
C34	0,1359(2)	1,2725(2)	0,4100(3)	0,0436(12)
C35	0,0778(2)	1,2389(3)	0,3760(3)	0,0416(11)
C36	0,0700(2)	1,1684(2)	0,3418(2)	0,0334(9)
C41	0,23580(19)	1,1258(2)	0,3853(2)	0,0299(9)
C42	0,2680(2)	1,0729(2)	0,4426(3)	0,0357(10)
C43	0,3241(2)	1,0441(2)	0,4536(3)	0,0420(11)
C44	0,3504(2)	1,0661(3)	0,4098(3)	0,0466(13)
C45	0,3179(2)	1,1175(3)	0,3535(3)	0,0422(11)
C46	0,2613(2)	1,1488(2)	0,3397(2)	0,0341(10)
C61	0,11328(18)	1,0654(2)	0,1152(2)	0,0263(8)
C62	0,15889(19)	1,1148(2)	0,1173(2)	0,0290(9)
C63	0,1429(2)	1,1903(2)	0,0949(2)	0,0323(9)
C64	0,0844(2)	1,2181(2)	0,0718(2)	0,0370(10)
C65	0,0399(2)	1,1684(2)	0,0694(2)	0,0349(10)
C66	0,05318(19)	1,0923(2)	0,0909(2)	0,0296(9)
C221	0,2411(2)	0,8711(3)	0,3402(3)	0,0412(11)
C241	0,1561(3)	0,6534(3)	0,4217(3)	0,0627(16)
C261	0,0371(2)	0,7465(3)	0,1589(3)	0,0467(12)
C421	0,2428(2)	1,0491(3)	0,4936(3)	0,0507(13)

C441	0,4117(3)	1,0352(3)	0,4242(4)	0,0712(18)
C461	0,2286(2)	1,2074(3)	0,2804(3)	0,0438(12)
C621	0,2239(2)	1,0881(3)	0,1432(3)	0,0415(11)
C641	0,0684(3)	1,3006(3)	0,0474(3)	0,0550(14)
C661	0,00309(19)	1,0404(3)	0,0863(2)	0,0358(10)
C201	0,1504(5)	1,4115(6)	0,2665(6)	0,146(4)
C202	0,1144(7)	1,4761(7)	0,2776(11)	0,142(8)
C203	0,0578(3)	1,4460(8)	0,2804(7)	0,252(8)
C204	0	1,4947(9)	0,25	0,341(17)
C205	0,0795(5)	1,4098(11)	0,2304(8)	0,152(8)

Tabelle V.3.27: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **3a** · C₇H₁₆. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\cdot\pi^2\cdot(h^2\cdot a^*{}^2\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0,0218(2)	0,0234(2)	0,0244(2)	-0,00074(17)	0,01190(18)	-0,00070(17)
II	0,03620(16)	0,03210(14)	0,02692(14)	0,00388(11)	0,01636(12)	0,00806(12)
N1	0,0217(16)	0,0223(15)	0,0232(17)	0,0006(13)	0,0112(14)	0,0008(13)
N2	0,0202(16)	0,0266(16)	0,0192(16)	0,0022(13)	0,0076(14)	0,0025(13)
N3	0,0204(16)	0,0213(15)	0,0261(17)	-0,0019(13)	0,0114(14)	-0,0023(12)
C11	0,0183(19)	0,0280(19)	0,021(2)	-0,0023(15)	0,0091(16)	-0,0014(15)
C12	0,024(2)	0,0282(19)	0,027(2)	-0,0004(16)	0,0158(18)	0,0023(16)
C13	0,037(2)	0,027(2)	0,033(2)	-0,0039(17)	0,018(2)	0,0048(18)
C14	0,037(2)	0,034(2)	0,029(2)	-0,0071(17)	0,021(2)	0,0025(18)
C15	0,032(2)	0,034(2)	0,029(2)	0,0000(17)	0,018(2)	0,0031(17)
C16	0,023(2)	0,031(2)	0,027(2)	-0,0018(16)	0,0142(18)	-0,0028(16)
C21	0,032(2)	0,0211(19)	0,040(2)	-0,0003(17)	0,023(2)	0,0050(16)
C22	0,033(2)	0,026(2)	0,032(2)	-0,0012(17)	0,019(2)	0,0086(17)
C23	0,045(3)	0,042(2)	0,029(2)	0,0066(19)	0,020(2)	0,020(2)
C24	0,057(3)	0,034(2)	0,050(3)	0,012(2)	0,037(3)	0,015(2)
C25	0,049(3)	0,027(2)	0,059(3)	0,007(2)	0,037(3)	0,002(2)
C26	0,037(2)	0,027(2)	0,045(3)	-0,0008(19)	0,025(2)	0,0032(18)
C31	0,032(2)	0,0204(17)	0,024(2)	-0,0011(15)	0,0135(18)	-0,0001(16)
C32	0,028(2)	0,029(2)	0,022(2)	0,0003(16)	0,0109(18)	-0,0011(16)

C33	0,045(3)	0,029(2)	0,042(3)	-0,0095(19)	0,021(2)	-0,011(2)
C34	0,060(3)	0,025(2)	0,055(3)	-0,013(2)	0,035(3)	-0,006(2)
C35	0,053(3)	0,032(2)	0,048(3)	-0,005(2)	0,031(3)	0,007(2)
C36	0,034(2)	0,035(2)	0,034(2)	-0,0019(18)	0,018(2)	-0,0024(18)
C41	0,031(2)	0,028(2)	0,025(2)	-0,0052(16)	0,0097(19)	-0,0054(17)
C42	0,036(3)	0,032(2)	0,038(3)	-0,0054(19)	0,017(2)	-0,0085(19)
C43	0,033(2)	0,030(2)	0,051(3)	0,002(2)	0,010(2)	-0,0011(19)
C44	0,032(3)	0,033(2)	0,072(4)	-0,011(2)	0,022(3)	-0,006(2)
C45	0,040(3)	0,041(3)	0,055(3)	-0,012(2)	0,030(3)	-0,011(2)
C46	0,033(2)	0,031(2)	0,039(3)	-0,0081(19)	0,018(2)	-0,0085(18)
C61	0,028(2)	0,029(2)	0,023(2)	0,0012(16)	0,0126(18)	-0,0037(16)
C62	0,031(2)	0,029(2)	0,029(2)	-0,0017(17)	0,0157(19)	-0,0043(17)
C63	0,037(2)	0,030(2)	0,031(2)	-0,0008(17)	0,018(2)	-0,0095(18)
C64	0,048(3)	0,031(2)	0,032(2)	0,0015(18)	0,020(2)	0,001(2)
C65	0,033(2)	0,037(2)	0,034(2)	0,0063(19)	0,016(2)	0,0079(19)
C66	0,031(2)	0,030(2)	0,027(2)	0,0037(16)	0,0135(19)	-0,0007(17)
C221	0,034(3)	0,039(2)	0,042(3)	0,002(2)	0,011(2)	0,000(2)
C241	0,080(4)	0,051(3)	0,073(4)	0,024(3)	0,049(4)	0,016(3)
C261	0,037(3)	0,042(3)	0,056(3)	-0,002(2)	0,018(2)	-0,006(2)
C421	0,051(3)	0,052(3)	0,045(3)	0,020(2)	0,019(3)	0,003(2)
C441	0,044(3)	0,060(4)	0,110(5)	-0,004(4)	0,037(4)	0,005(3)
C461	0,043(3)	0,054(3)	0,036(3)	0,003(2)	0,019(2)	-0,009(2)
C621	0,033(2)	0,044(3)	0,049(3)	-0,001(2)	0,021(2)	-0,008(2)
C641	0,068(4)	0,036(3)	0,053(3)	0,009(2)	0,023(3)	0,004(2)
C661	0,028(2)	0,042(2)	0,038(3)	0,004(2)	0,016(2)	0,0012(19)
C201	0,125(8)	0,156(9)	0,147(9)	0,029(7)	0,056(7)	0,022(7)
C202	0,184(16)	0,149(15)	0,116(13)	-0,002(11)	0,090(12)	-0,018(13)
C203	0,267(15)	0,174(12)	0,291(16)	0,045(12)	0,115(13)	0,066(11)
C204	0,35(2)	0,31(2)	0,29(2)	0	0,103(17)	0
C205	0,206(17)	0,162(15)	0,089(12)	-0,018(10)	0,070(12)	-0,083(13)

Tabelle V.3.28: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **3a** · C₇H₁₆.

Ga	N3	2,033(3)	C32	C41	1,485(6)
Ga	N1	2,047(3)	C33	C34	1,373(6)
Ga	Ga	2,4588(8)	C34	C35	1,389(6)

Ga	II		2,5149(5)	C35	C36		1,389(6)
N1	N2		1,316(4)	C41	C42		1,407(6)
N1	C11		1,437(5)	C41	C46		1,416(6)
N2	N3		1,311(4)	C42	C43		1,386(6)
N3	C31		1,418(5)	C42	C421		1,509(6)
C11	C16		1,404(5)	C43	C44		1,392(7)
C11	C12		1,407(5)	C44	C45		1,379(7)
C12	C13		1,389(5)	C44	C441		1,496(7)
C12	C21		1,490(5)	C45	C46		1,397(6)
C13	C14		1,386(6)	C46	C461		1,499(6)
C14	C15		1,377(6)	C61	C66		1,401(6)
C15	C16		1,391(5)	C61	C62		1,403(5)
C16	C61		1,505(5)	C62	C63		1,395(6)
C21	C22		1,402(6)	C62	C621		1,502(6)
C21	C26		1,414(6)	C63	C64		1,375(6)
C22	C23		1,380(6)	C64	C65		1,384(6)
C22	C221		1,513(6)	C64	C641		1,520(6)
C23	C24		1,387(7)	C65	C66		1,393(5)
C24	C25		1,372(7)	C66	C661		1,502(6)
C24	C241		1,505(6)	C201	C202		1,524(5)
C25	C26		1,394(6)	C201	C205		1,538(5)
C26	C261		1,519(6)	C202	C203		1,520(5)
C31	C36		1,394(5)	C203	C205		1,509(5)
C31	C32		1,402(5)	C203	C204		1,516(4)
C32	C33		1,402(5)	C204	C203		1,516(4)
N3	Ga	N1	62,06(12)	C33	C32	C31	117,0(4)
N3	Ga	Ga	120,26(9)	C33	C32	C41	117,7(4)
N1	Ga	Ga	121,35(9)	C31	C32	C41	125,3(4)
N3	Ga	II	107,20(9)	C34	C33	C32	123,1(4)
N1	Ga	II	114,83(9)	C33	C34	C35	119,2(4)
Ga	Ga	II	118,06(2)	C34	C35	C36	119,3(4)
N2	N1	C11	118,5(3)	C35	C36	C31	121,2(4)
N2	N1	Ga	95,4(2)	C42	C41	C46	119,3(4)
C11	N1	Ga	144,1(2)	C42	C41	C32	120,8(4)
N3	N2	N1	106,3(3)	C46	C41	C32	119,7(4)
N2	N3	C31	119,9(3)	C43	C42	C41	119,7(4)

N2	N3	Ga	96,2(2)	C43	C42	C421	119,8(4)
C31	N3	Ga	143,8(3)	C41	C42	C421	120,5(4)
C16	C11	C12	121,0(3)	C42	C43	C44	122,2(4)
C16	C11	N1	122,9(3)	C45	C44	C43	117,3(4)
C12	C11	N1	116,0(3)	C45	C44	C441	121,9(5)
C13	C12	C11	118,5(4)	C43	C44	C441	120,8(5)
C13	C12	C21	118,4(3)	C44	C45	C46	123,4(4)
C11	C12	C21	123,1(3)	C45	C46	C41	118,2(4)
C14	C13	C12	121,2(4)	C45	C46	C461	122,2(4)
C15	C14	C13	119,0(4)	C41	C46	C461	119,6(4)
C14	C15	C16	122,4(4)	C66	C61	C62	120,0(4)
C15	C16	C11	117,7(4)	C66	C61	C16	120,3(3)
C15	C16	C61	115,6(3)	C62	C61	C16	119,2(3)
C11	C16	C61	126,6(3)	C63	C62	C61	118,6(4)
C22	C21	C26	119,1(4)	C63	C62	C621	119,9(4)
C22	C21	C12	120,3(4)	C61	C62	C621	121,5(4)
C26	C21	C12	120,0(4)	C64	C63	C62	122,4(4)
C23	C22	C21	119,6(4)	C63	C64	C65	118,1(4)
C23	C22	C221	118,9(4)	C63	C64	C641	121,0(4)
C21	C22	C221	121,5(4)	C65	C64	C641	120,9(4)
C22	C23	C24	122,4(4)	C64	C65	C66	122,0(4)
C25	C24	C23	117,5(4)	C65	C66	C61	118,9(4)
C25	C24	C241	120,7(5)	C65	C66	C661	119,9(4)
C23	C24	C241	121,7(5)	C61	C66	C661	121,1(4)
C24	C25	C26	122,9(4)	C202	C201	C205	58,4(9)
C25	C26	C21	118,5(4)	C203	C202	C201	111,1(8)
C25	C26	C261	120,3(4)	C205	C203	C204	121,8(10)
C21	C26	C261	121,2(4)	C205	C203	C202	59,1(9)
C36	C31	C32	120,2(4)	C204	C203	C202	119,2(9)
C36	C31	N3	115,4(3)	C203	C204	C203	111,4(10)
C32	C31	N3	124,4(3)	C203	C205	C201	110,9(8)

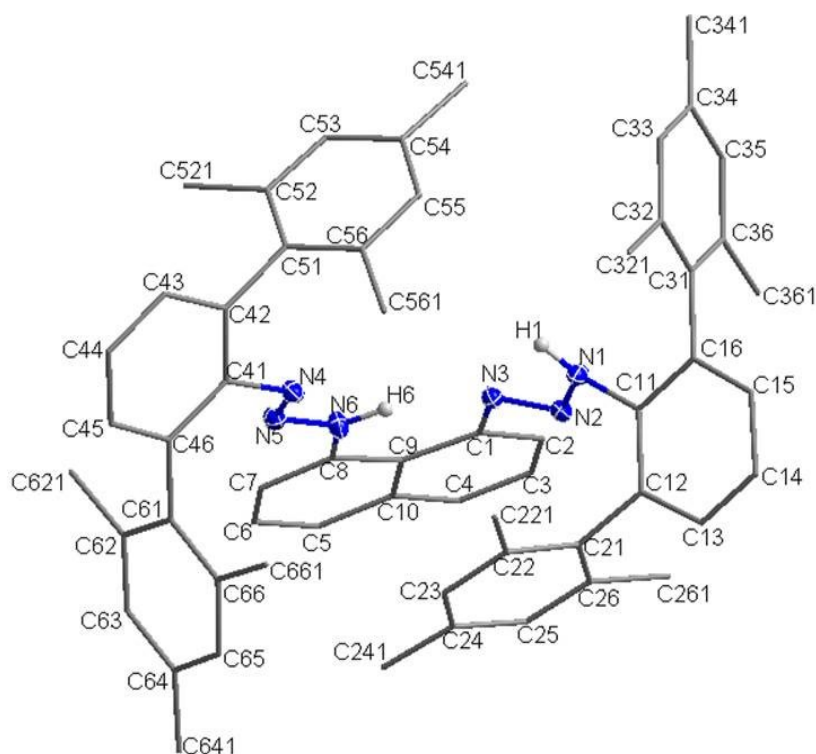
V.3.8 1,8-(DmpN₃H)₂-naphthalin (4)

Abbildung V.3.8: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung 4 ohne Darstellung der C-gebundenen Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.29: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 4.

Summenformel	C ₅₈ H ₅₈ N ₆	
Molmasse	839,10	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Metrik	$a = 805,83(5)$ pm	$\alpha = 92,441(2)^\circ$
	$b = 1525,32(10)$ pm	$\beta = 91,904(2)^\circ$
	$c = 1989,84(12)$ pm	$\gamma = 101,406(2)^\circ$
Zellvolumen	2393,2(3) Å ³	
Z	2	
Röntgenografische Dichte	1,164 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0,069 mm ⁻¹	
F(000)	896	

Messbereich	$1,66^\circ < \Theta < 27,87^\circ$ $-10 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	39517
Unabhängige Reflexe / R_{int}	11361 / 0,0274
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	8661
Anzahl Parameter (N_p)	597
Restraints	0
GOF	1,020
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0460$ $wR2 = 0,1162$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0640$ $wR2 = 0,1286$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,5%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,279 / -0,251 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.30: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **4**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
N1	0,58547(14)	0,03925(7)	0,29214(6)	0,0278(2)
H1	0,556(2)	0,0547(11)	0,2525(9)	0,039(4)
N2	0,54041(13)	0,08333(7)	0,34622(5)	0,0259(2)
N3	0,46014(14)	0,14416(7)	0,33197(5)	0,0258(2)
N4	0,58988(14)	0,31832(7)	0,17958(5)	0,0282(2)
N5	0,53083(14)	0,35844(7)	0,22715(5)	0,0277(2)
N6	0,49707(16)	0,30588(7)	0,27917(6)	0,0305(3)
H6	0,513(2)	0,2494(12)	0,2747(8)	0,042(5)
C1	0,40498(15)	0,18504(8)	0,39107(6)	0,0246(3)
C2	0,35896(17)	0,13415(9)	0,44598(6)	0,0294(3)
C3	0,30371(19)	0,17182(10)	0,50444(7)	0,0360(3)
C4	0,29566(19)	0,26024(11)	0,50798(7)	0,0381(3)
C5	0,3306(2)	0,40727(10)	0,45865(8)	0,0409(3)

C6	0,3727(2)	0,46154(10)	0,40642(8)	0,0428(4)
C7	0,4274(2)	0,42746(9)	0,34659(7)	0,0361(3)
C8	0,43884(16)	0,33810(9)	0,33886(6)	0,0273(3)
C9	0,39453(15)	0,27817(8)	0,39237(6)	0,0250(3)
C10	0,33989(18)	0,31548(9)	0,45295(7)	0,0320(3)
C11	0,72651(16)	-0,00357(8)	0,30151(6)	0,0267(3)
C12	0,87308(17)	0,04141(8)	0,33868(7)	0,0303(3)
C13	1,00715(19)	-0,00304(10)	0,34607(9)	0,0421(4)
C14	0,9998(2)	-0,08762(10)	0,31624(10)	0,0474(4)
C15	0,85591(19)	-0,13040(10)	0,27876(8)	0,0396(3)
C16	0,71626(16)	-0,08975(8)	0,27155(7)	0,0283(3)
C21	0,88721(17)	0,13638(8)	0,36573(7)	0,0293(3)
C22	0,9328(2)	0,20619(9)	0,32220(7)	0,0368(3)
C23	0,9254(2)	0,29338(9)	0,34483(8)	0,0401(3)
C24	0,87635(19)	0,31262(9)	0,40903(8)	0,0352(3)
C25	0,84042(19)	0,24296(9)	0,45234(7)	0,0351(3)
C26	0,84577(18)	0,15488(9)	0,43189(7)	0,0323(3)
C31	0,55832(16)	-0,13797(8)	0,23353(7)	0,0260(3)
C32	0,55074(16)	-0,14423(8)	0,16298(7)	0,0280(3)
C33	0,40234(17)	-0,19006(9)	0,12923(7)	0,0302(3)
C34	0,26224(17)	-0,23150(9)	0,16371(7)	0,0307(3)
C35	0,27382(17)	-0,22605(9)	0,23359(7)	0,0310(3)
C36	0,41859(17)	-0,17937(9)	0,26923(7)	0,0297(3)
C41	0,62444(16)	0,37040(8)	0,12168(6)	0,0259(3)
C42	0,56595(16)	0,32463(8)	0,05995(6)	0,0266(3)
C43	0,60138(19)	0,36852(9)	0,00059(7)	0,0331(3)
C44	0,6968(2)	0,45490(10)	0,00215(7)	0,0404(4)
C45	0,7556(2)	0,49900(9)	0,06334(7)	0,0386(3)
C46	0,72028(17)	0,45855(9)	0,12421(7)	0,0295(3)
C51	0,45782(16)	0,23226(8)	0,06086(6)	0,0249(3)

C52	0,28092(17)	0,22239(9)	0,05949(7)	0,0313(3)
C53	0,18153(17)	0,13762(10)	0,06645(8)	0,0366(3)
C54	0,25141(18)	0,06269(9)	0,07423(8)	0,0366(3)
C55	0,42668(18)	0,07325(9)	0,07381(8)	0,0369(3)
C56	0,53123(16)	0,15703(9)	0,06756(7)	0,0296(3)
C61	0,79165(17)	0,50786(8)	0,18897(6)	0,0283(3)
C62	0,70686(18)	0,56874(9)	0,22139(7)	0,0323(3)
C63	0,77919(19)	0,61343(9)	0,28134(7)	0,0343(3)
C64	0,93209(19)	0,59984(9)	0,30924(7)	0,0333(3)
C65	1,01487(18)	0,54060(9)	0,27556(7)	0,0329(3)
C66	0,94743(18)	0,49436(9)	0,21578(7)	0,0305(3)
C221	0,9881(3)	0,18827(12)	0,25212(9)	0,0612(5)
C241	0,8614(2)	0,40695(10)	0,43142(9)	0,0483(4)
C261	0,8006(2)	0,08098(10)	0,48024(8)	0,0456(4)
C321	0,70077(19)	-0,10314(10)	0,12310(8)	0,0392(3)
C341	0,1025(2)	-0,28094(11)	0,12615(8)	0,0436(4)
C361	0,4260(2)	-0,17537(12)	0,34512(7)	0,0435(4)
C521	0,1985(2)	0,30216(11)	0,05196(11)	0,0553(5)
C541	0,1397(2)	-0,02768(11)	0,08473(11)	0,0578(5)
C561	0,72132(18)	0,16627(11)	0,07040(9)	0,0440(4)
C621	0,5408(2)	0,58579(11)	0,19292(9)	0,0464(4)
C641	1,0062(2)	0,64692(10)	0,37509(7)	0,0422(4)
C661	1,0429(2)	0,43189(11)	0,18022(8)	0,0423(4)

Tabelle V.3.31: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **4**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0,0324(6)	0,0248(5)	0,0266(6)	-0,0032(4)	-0,0049(4)	0,0085(4)
N2	0,0263(5)	0,0216(5)	0,0286(5)	0,0002(4)	-0,0012(4)	0,0028(4)
N3	0,0296(6)	0,0222(5)	0,0257(5)	0,0007(4)	-0,0005(4)	0,0054(4)
N4	0,0358(6)	0,0233(5)	0,0240(5)	0,0008(4)	0,0016(4)	0,0021(4)

N5	0,0307(6)	0,0242(5)	0,0270(5)	0,0030(4)	0,0011(4)	0,0023(4)
N6	0,0446(7)	0,0217(5)	0,0265(6)	0,0037(4)	0,0066(5)	0,0080(5)
C1	0,0224(6)	0,0266(6)	0,0237(6)	0,0001(5)	-0,0021(5)	0,0031(5)
C2	0,0298(7)	0,0296(6)	0,0279(6)	0,0038(5)	-0,0010(5)	0,0033(5)
C3	0,0388(8)	0,0428(8)	0,0260(7)	0,0075(6)	0,0036(6)	0,0059(6)
C4	0,0429(8)	0,0474(8)	0,0257(7)	-0,0008(6)	0,0066(6)	0,0127(7)
C5	0,0523(9)	0,0387(8)	0,0348(8)	-0,0064(6)	0,0080(7)	0,0170(7)
C6	0,0579(10)	0,0286(7)	0,0449(9)	-0,0044(6)	0,0054(7)	0,0170(7)
C7	0,0464(8)	0,0273(7)	0,0358(7)	0,0033(6)	0,0044(6)	0,0097(6)
C8	0,0284(6)	0,0267(6)	0,0268(6)	0,0001(5)	0,0008(5)	0,0060(5)
C9	0,0230(6)	0,0277(6)	0,0240(6)	-0,0007(5)	-0,0012(5)	0,0047(5)
C10	0,0340(7)	0,0349(7)	0,0279(7)	-0,0026(5)	0,0016(5)	0,0100(6)
C11	0,0273(6)	0,0218(6)	0,0308(6)	0,0005(5)	-0,0021(5)	0,0051(5)
C12	0,0311(7)	0,0221(6)	0,0357(7)	-0,0007(5)	-0,0047(5)	0,0023(5)
C13	0,0321(8)	0,0323(7)	0,0596(10)	-0,0063(7)	-0,0163(7)	0,0050(6)
C14	0,0327(8)	0,0355(8)	0,0747(12)	-0,0085(8)	-0,0148(8)	0,0140(6)
C15	0,0346(8)	0,0260(7)	0,0581(10)	-0,0078(6)	-0,0071(7)	0,0093(6)
C16	0,0268(6)	0,0227(6)	0,0340(7)	-0,0013(5)	-0,0015(5)	0,0029(5)
C21	0,0286(7)	0,0215(6)	0,0354(7)	-0,0013(5)	-0,0079(5)	0,0014(5)
C22	0,0433(8)	0,0281(7)	0,0359(7)	-0,0004(6)	-0,0012(6)	0,0001(6)
C23	0,0508(9)	0,0244(7)	0,0419(8)	0,0047(6)	-0,0021(7)	-0,0005(6)
C24	0,0373(8)	0,0232(6)	0,0422(8)	-0,0035(6)	-0,0109(6)	0,0022(6)
C25	0,0408(8)	0,0313(7)	0,0308(7)	-0,0044(5)	-0,0089(6)	0,0043(6)
C26	0,0354(7)	0,0265(6)	0,0322(7)	0,0007(5)	-0,0110(6)	0,0020(5)
C31	0,0254(6)	0,0188(5)	0,0333(7)	-0,0028(5)	-0,0010(5)	0,0045(5)
C32	0,0278(6)	0,0219(6)	0,0339(7)	-0,0021(5)	0,0035(5)	0,0047(5)
C33	0,0334(7)	0,0266(6)	0,0295(7)	-0,0039(5)	0,0012(5)	0,0041(5)
C34	0,0292(7)	0,0237(6)	0,0374(7)	-0,0036(5)	-0,0023(5)	0,0026(5)
C35	0,0275(7)	0,0273(6)	0,0369(7)	0,0018(5)	0,0044(5)	0,0015(5)
C36	0,0317(7)	0,0255(6)	0,0313(7)	-0,0008(5)	0,0002(5)	0,0049(5)
C41	0,0292(6)	0,0235(6)	0,0242(6)	0,0021(5)	0,0008(5)	0,0030(5)
C42	0,0271(6)	0,0240(6)	0,0274(6)	0,0002(5)	0,0002(5)	0,0024(5)
C43	0,0418(8)	0,0319(7)	0,0229(6)	-0,0006(5)	-0,0004(5)	0,0015(6)
C44	0,0568(10)	0,0341(7)	0,0257(7)	0,0066(6)	0,0035(6)	-0,0032(7)
C45	0,0502(9)	0,0266(7)	0,0330(7)	0,0045(5)	0,0007(6)	-0,0068(6)
C46	0,0350(7)	0,0245(6)	0,0269(6)	0,0011(5)	-0,0005(5)	0,0012(5)

C51	0,0263(6)	0,0238(6)	0,0230(6)	-0,0018(5)	0,0007(5)	0,0014(5)
C52	0,0296(7)	0,0271(6)	0,0379(7)	-0,0025(5)	0,0030(6)	0,0079(5)
C53	0,0217(6)	0,0348(7)	0,0521(9)	-0,0005(6)	0,0047(6)	0,0025(6)
C54	0,0301(7)	0,0274(7)	0,0502(9)	0,0026(6)	0,0033(6)	-0,0001(6)
C55	0,0309(7)	0,0257(7)	0,0551(9)	0,0043(6)	0,0024(6)	0,0073(6)
C56	0,0244(6)	0,0277(6)	0,0359(7)	0,0009(5)	0,0006(5)	0,0034(5)
C61	0,0347(7)	0,0199(6)	0,0269(6)	0,0017(5)	0,0011(5)	-0,0033(5)
C62	0,0351(7)	0,0237(6)	0,0360(7)	0,0022(5)	0,0009(6)	0,0004(5)
C63	0,0412(8)	0,0236(6)	0,0359(7)	-0,0032(5)	0,0068(6)	0,0015(6)
C64	0,0394(8)	0,0268(6)	0,0287(7)	-0,0001(5)	0,0029(6)	-0,0056(6)
C65	0,0332(7)	0,0318(7)	0,0308(7)	0,0012(5)	-0,0008(5)	-0,0006(6)
C66	0,0347(7)	0,0252(6)	0,0292(7)	0,0023(5)	0,0032(5)	-0,0002(5)
C221	0,0947(15)	0,0389(9)	0,0465(10)	0,0019(7)	0,0203(10)	0,0023(9)
C241	0,0620(11)	0,0264(7)	0,0543(10)	-0,0068(7)	-0,0073(8)	0,0073(7)
C261	0,0651(11)	0,0345(8)	0,0357(8)	0,0071(6)	-0,0050(7)	0,0068(7)
C321	0,0338(8)	0,0401(8)	0,0414(8)	0,0012(6)	0,0077(6)	0,0011(6)
C341	0,0347(8)	0,0433(8)	0,0461(9)	-0,0043(7)	-0,0055(7)	-0,0058(7)
C361	0,0419(9)	0,0514(9)	0,0324(8)	0,0031(7)	0,0001(6)	-0,0021(7)
C521	0,0364(9)	0,0353(8)	0,0979(15)	0,0057(9)	0,0091(9)	0,0145(7)
C541	0,0372(9)	0,0335(8)	0,0990(15)	0,0123(9)	0,0069(9)	-0,0042(7)
C561	0,0249(7)	0,0382(8)	0,0690(11)	0,0095(7)	-0,0001(7)	0,0056(6)
C621	0,0459(9)	0,0408(8)	0,0536(10)	-0,0005(7)	-0,0056(7)	0,0134(7)
C641	0,0513(9)	0,0381(8)	0,0315(7)	-0,0057(6)	0,0023(7)	-0,0036(7)
C661	0,0454(9)	0,0434(8)	0,0390(8)	-0,0043(7)	0,0032(7)	0,0122(7)

Tabelle V.3.32: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 4.

N1	N2	1,3426(15)	C26	C261	1,5108(19)
N1	C11	1,4294(17)	C31	C32	1,4015(18)
N1	H1	0,871(17)	C31	C36	1,4076(18)
N2	N3	1,2679(15)	C32	C33	1,3950(19)
N3	C1	1,4322(16)	C32	C321	1,5135(19)
N4	N5	1,2619(15)	C33	C34	1,3967(19)
N4	C41	1,4310(15)	C34	C35	1,3884(19)
N5	N6	1,3384(15)	C34	C341	1,5126(19)
N6	C8	1,3967(17)	C35	C36	1,3943(19)

N6	H6		0,897(17)	C36	C361		1,5075(19)
C1	C2		1,3853(17)	C41	C42		1,4058(17)
C1	C9		1,4388(17)	C41	C46		1,4100(17)
C2	C3		1,4002(19)	C42	C43		1,3926(18)
C3	C4		1,362(2)	C42	C51		1,5041(17)
C4	C10		1,422(2)	C43	C44		1,3864(19)
C5	C6		1,366(2)	C44	C45		1,388(2)
C5	C10		1,417(2)	C45	C46		1,3950(18)
C6	C7		1,398(2)	C46	C61		1,5014(18)
C7	C8		1,3867(18)	C51	C56		1,4003(18)
C8	C9		1,4409(17)	C51	C52		1,4027(18)
C9	C10		1,4307(18)	C52	C53		1,3948(19)
C11	C16		1,4061(17)	C52	C521		1,508(2)
C11	C12		1,4111(18)	C53	C54		1,383(2)
C12	C13		1,392(2)	C54	C55		1,390(2)
C12	C21		1,5051(18)	C54	C541		1,517(2)
C13	C14		1,386(2)	C55	C56		1,3976(18)
C14	C15		1,388(2)	C56	C561		1,5092(19)
C15	C16		1,3944(19)	C61	C66		1,404(2)
C16	C31		1,5005(17)	C61	C62		1,405(2)
C21	C26		1,400(2)	C62	C63		1,3982(19)
C21	C22		1,4014(19)	C62	C621		1,510(2)
C22	C23		1,399(2)	C63	C64		1,391(2)
C22	C221		1,508(2)	C64	C65		1,388(2)
C23	C24		1,386(2)	C64	C641		1,5125(19)
C24	C25		1,389(2)	C65	C66		1,3934(19)
C24	C241		1,517(2)	C66	C661		1,506(2)
C25	C26		1,3964(19)				
N2	N1	C11	116,72(11)	C32	C31	C36	119,88(12)
N2	N1	H1	117,9(11)	C32	C31	C16	120,56(11)
C11	N1	H1	121,1(11)	C36	C31	C16	119,53(12)
N3	N2	N1	113,97(10)	C33	C32	C31	119,07(12)
N2	N3	C1	111,86(10)	C33	C32	C321	119,69(12)
N5	N4	C41	113,67(10)	C31	C32	C321	121,23(12)
N4	N5	N6	111,04(10)	C32	C33	C34	121,91(13)
N5	N6	C8	120,94(11)	C35	C34	C33	118,03(12)

N5	N6	H6	118,2(11)	C35	C34	C341	120,87(13)
C8	N6	H6	120,9(11)	C33	C34	C341	121,09(13)
C2	C1	N3	119,73(11)	C34	C35	C36	121,83(12)
C2	C1	C9	120,57(12)	C35	C36	C31	119,24(12)
N3	C1	C9	119,69(11)	C35	C36	C361	120,10(12)
C1	C2	C3	121,25(13)	C31	C36	C361	120,64(12)
C4	C3	C2	119,77(13)	C42	C41	C46	121,26(11)
C3	C4	C10	121,41(13)	C42	C41	N4	114,76(11)
C6	C5	C10	120,71(13)	C46	C41	N4	123,82(11)
C5	C6	C7	120,41(14)	C43	C42	C41	118,82(12)
C8	C7	C6	120,84(13)	C43	C42	C51	122,46(11)
C7	C8	N6	119,88(12)	C41	C42	C51	118,60(11)
C7	C8	C9	120,71(12)	C44	C43	C42	120,64(12)
N6	C8	C9	119,39(11)	C43	C44	C45	120,00(13)
C10	C9	C1	117,18(11)	C44	C45	C46	121,46(13)
C10	C9	C8	116,89(12)	C45	C46	C41	117,79(12)
C1	C9	C8	125,91(11)	C45	C46	C61	119,45(12)
C5	C10	C4	119,76(13)	C41	C46	C61	122,69(11)
C5	C10	C9	120,44(13)	C56	C51	C52	119,71(11)
C4	C10	C9	119,80(13)	C56	C51	C42	120,95(11)
C16	C11	C12	121,54(12)	C52	C51	C42	119,20(11)
C16	C11	N1	118,38(11)	C53	C52	C51	119,04(12)
C12	C11	N1	120,06(11)	C53	C52	C521	120,13(13)
C13	C12	C11	117,81(12)	C51	C52	C521	120,82(12)
C13	C12	C21	121,29(12)	C54	C53	C52	122,21(13)
C11	C12	C21	120,80(12)	C53	C54	C55	118,02(13)
C14	C13	C12	121,34(13)	C53	C54	C541	120,71(14)
C13	C14	C15	120,20(14)	C55	C54	C541	121,26(14)
C14	C15	C16	120,62(13)	C54	C55	C56	121,69(13)
C15	C16	C11	118,45(12)	C55	C56	C51	119,30(12)
C15	C16	C31	120,38(11)	C55	C56	C561	120,03(12)
C11	C16	C31	121,16(11)	C51	C56	C561	120,65(12)
C26	C21	C22	120,23(12)	C66	C61	C62	120,25(12)
C26	C21	C12	120,90(12)	C66	C61	C46	118,99(12)
C22	C21	C12	118,76(13)	C62	C61	C46	120,73(12)
C23	C22	C21	118,70(14)	C63	C62	C61	118,52(13)

C23	C22	C221	120,28(14)	C63	C62	C621	120,17(13)
C21	C22	C221	121,02(13)	C61	C62	C621	121,31(13)
C24	C23	C22	121,98(13)	C64	C63	C62	122,04(13)
C23	C24	C25	118,14(13)	C65	C64	C63	118,29(13)
C23	C24	C241	121,09(14)	C65	C64	C641	120,36(14)
C25	C24	C241	120,77(14)	C63	C64	C641	121,34(14)
C24	C25	C26	121,81(14)	C64	C65	C66	121,69(14)
C25	C26	C21	118,97(13)	C65	C66	C61	119,18(13)
C25	C26	C261	119,82(13)	C65	C66	C661	119,98(13)
C21	C26	C261	121,17(12)	C61	C66	C661	120,83(12)

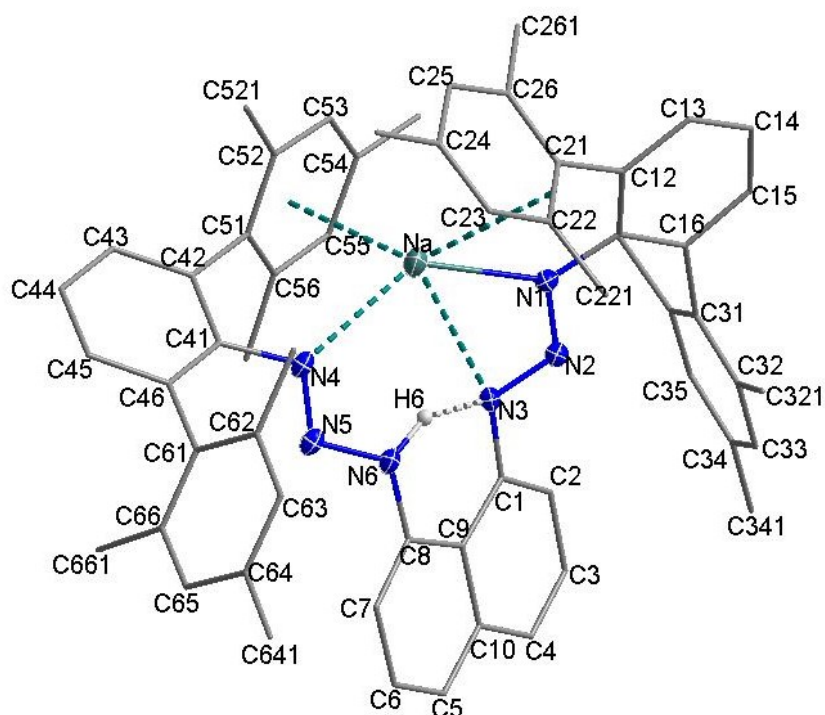
V.3.9 1-(DmpN₃Na)-8-(DmpN₃H)-naphthalin (4a)

Abbildung V.3.9: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **4a** ohne Darstellung der C-gebundenen Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.33: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **4a**.

Summenformel	C ₅₈ H ₅₇ N ₆ Na
Molmasse	861,09
Temperatur	173(2)
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Metrik	$a = 1543,51(19) \text{ pm}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 1999,0(2) \text{ pm}$ $\beta = 104,555(3)^\circ$ $c = 1617,8(2) \text{ pm}$ $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	4831,6(10) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,184 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,078 mm ⁻¹

F(000)	1832
Messbereich	$1,63^\circ < \Theta < 27,86^\circ$ $-20 \leq h \leq 19, -26 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	36541
Unabhängige Reflexe / R_{int}	11433 / 0,01138
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	4491
Anzahl Parameter (N_p)	603
Restraints	0
GOF	0,815
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0495$ $wR2 = 0,0983$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,1570$ $wR2 = 0,1253$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,3%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,196 / $-0,215 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle V.3.34: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **4a**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Na	0,74980(6)	0,00901(5)	0,76840(6)	0,0442(3)
N1	0,75770(12)	0,00736(9)	0,91642(11)	0,0314(5)
N2	0,79851(12)	0,06044(9)	0,95406(11)	0,0299(5)
N3	0,82221(12)	0,10143(9)	0,89883(11)	0,0301(5)
N4	0,83524(12)	0,07783(9)	0,67403(11)	0,0298(5)
N5	0,89314(12)	0,12278(10)	0,70653(11)	0,0309(5)
N6	0,92124(13)	0,11637(10)	0,79090(12)	0,0329(5)
H6	0,8799(16)	0,0917(12)	0,8188(16)	0,060(8)
C1	0,86281(14)	0,16007(11)	0,94054(14)	0,0290(5)
C2	0,83731(16)	0,18671(12)	1,00953(15)	0,0366(6)
C3	0,88107(18)	0,24239(13)	1,05385(16)	0,0462(7)
C4	0,94970(17)	0,27235(12)	1,02947(15)	0,0422(7)

C5	1,05008(16)	0,27908(13)	0,93287(16)	0,0450(7)
C6	1,07869(17)	0,25617(14)	0,86516(17)	0,0480(7)
C7	1,03608(16)	0,20161(13)	0,81744(15)	0,0414(7)
C8	0,96522(14)	0,17100(11)	0,83932(14)	0,0304(6)
C9	0,93345(14)	0,19215(11)	0,91128(13)	0,0273(5)
C10	0,97797(16)	0,24821(12)	0,95853(15)	0,0355(6)
C11	0,73999(14)	-0,04048(12)	0,97464(14)	0,0324(6)
C12	0,73616(15)	-0,10732(12)	0,94483(14)	0,0355(6)
C13	0,71550(17)	-0,15895(13)	0,99481(16)	0,0474(7)
C14	0,69821(18)	-0,14516(14)	1,07226(17)	0,0551(8)
C15	0,70459(18)	-0,08042(14)	1,10303(16)	0,0515(7)
C16	0,72658(15)	-0,02700(12)	1,05633(15)	0,0367(6)
C21	0,75897(16)	-0,12416(11)	0,86293(14)	0,0336(6)
C22	0,84758(16)	-0,11748(12)	0,85567(15)	0,0369(6)
C23	0,86752(18)	-0,13493(12)	0,77907(16)	0,0447(7)
C24	0,8034(2)	-0,16002(13)	0,70955(17)	0,0504(7)
C25	0,7170(2)	-0,16777(13)	0,71844(16)	0,0506(8)
C26	0,69309(17)	-0,15008(12)	0,79358(16)	0,0419(7)
C31	0,74009(16)	0,03924(13)	1,10150(14)	0,0363(6)
C32	0,82410(16)	0,05328(12)	1,15585(14)	0,0339(6)
C33	0,83645(17)	0,11152(13)	1,20439(14)	0,0389(6)
C34	0,76674(18)	0,15671(13)	1,20171(15)	0,0398(6)
C35	0,68418(17)	0,14197(13)	1,14696(16)	0,0446(7)
C36	0,66943(16)	0,08470(13)	1,09694(15)	0,0406(6)
C41	0,80586(15)	0,08415(11)	0,58302(13)	0,0288(6)
C42	0,71345(15)	0,07497(11)	0,54810(14)	0,0309(6)
C43	0,68014(16)	0,07730(11)	0,45970(14)	0,0352(6)
C44	0,73644(16)	0,09030(12)	0,40709(15)	0,0374(6)
C45	0,82689(16)	0,09951(12)	0,44216(14)	0,0352(6)
C46	0,86452(15)	0,09553(11)	0,53044(14)	0,0316(6)

C51	0,65267(15)	0,06329(12)	0,60567(14)	0,0325(6)
C52	0,61051(15)	0,00027(13)	0,60505(15)	0,0384(6)
C53	0,55803(16)	-0,01079(15)	0,66276(17)	0,0486(7)
C54	0,54368(17)	0,03788(18)	0,71835(17)	0,0535(8)
C55	0,58394(16)	0,09984(15)	0,71659(16)	0,0480(7)
C56	0,63785(15)	0,11354(13)	0,66134(15)	0,0379(6)
C61	0,96420(15)	0,09894(12)	0,56315(13)	0,0309(6)
C62	1,01140(15)	0,04209(12)	0,60252(13)	0,0307(6)
C63	1,10481(15)	0,04497(12)	0,63020(14)	0,0342(6)
C64	1,15279(16)	0,10154(13)	0,61795(14)	0,0358(6)
C65	1,10551(16)	0,15649(13)	0,57903(14)	0,0383(6)
C66	1,01212(16)	0,15692(12)	0,55216(14)	0,0340(6)
C221	0,92188(15)	-0,09408(13)	0,93026(15)	0,0463(7)
C241	0,8283(2)	-0,18138(15)	0,62875(18)	0,0717(10)
C261	0,59827(17)	-0,16163(15)	0,79977(17)	0,0602(8)
C321	0,90243(16)	0,00644(13)	1,15896(15)	0,0467(7)
C341	0,78119(18)	0,21957(13)	1,25451(16)	0,0524(8)
C361	0,57905(16)	0,07222(15)	1,03440(18)	0,0599(8)
C521	0,62260(18)	-0,05513(13)	0,54503(16)	0,0536(8)
C541	0,48750(19)	0,02322(18)	0,7811(2)	0,0820(11)
C561	0,67917(16)	0,18247(12)	0,66403(16)	0,0474(7)
C621	0,96339(15)	-0,02192(11)	0,61235(14)	0,0366(6)
C641	1,25417(15)	0,10152(14)	0,64500(16)	0,0505(7)
C661	0,96519(17)	0,21984(13)	0,51248(17)	0,0505(7)

Tabelle V.3.35: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **4a**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2\cdot a^{*2}\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	0,0452(6)	0,0557(7)	0,0272(5)	0,0054(5)	0,0005(4)	-0,0061(5)
N1	0,0340(11)	0,0302(12)	0,0268(11)	-0,0001(9)	0,0016(9)	-0,0071(10)
N2	0,0308(11)	0,0309(12)	0,0266(11)	0,0011(9)	0,0047(9)	-0,0024(9)
N3	0,0352(11)	0,0308(12)	0,0234(10)	0,0038(9)	0,0060(9)	-0,0046(9)
N4	0,0294(11)	0,0367(12)	0,0211(10)	-0,0036(9)	0,0021(8)	0,0029(10)
N5	0,0295(11)	0,0376(13)	0,0240(11)	-0,0045(9)	0,0041(9)	0,0042(10)
N6	0,0355(12)	0,0406(13)	0,0202(11)	0,0003(10)	0,0026(9)	-0,0061(10)
C1	0,0311(13)	0,0296(14)	0,0230(12)	0,0017(11)	0,0008(10)	0,0019(11)
C2	0,0461(16)	0,0332(15)	0,0312(14)	-0,0006(12)	0,0109(12)	-0,0044(12)
C3	0,0666(19)	0,0403(17)	0,0338(15)	-0,0050(13)	0,0167(14)	-0,0028(15)
C4	0,0635(18)	0,0299(15)	0,0279(14)	-0,0045(12)	0,0019(13)	-0,0069(13)
C5	0,0481(17)	0,0439(17)	0,0365(16)	0,0029(13)	-0,0018(13)	-0,0162(14)
C6	0,0390(16)	0,0564(19)	0,0462(17)	0,0084(15)	0,0065(13)	-0,0174(14)
C7	0,0400(15)	0,0491(18)	0,0346(15)	0,0052(13)	0,0085(12)	-0,0059(13)
C8	0,0272(13)	0,0347(15)	0,0255(13)	0,0037(11)	-0,0006(10)	-0,0038(11)
C9	0,0316(13)	0,0265(14)	0,0198(12)	0,0028(10)	-0,0008(10)	-0,0015(11)
C10	0,0420(15)	0,0315(15)	0,0267(14)	0,0047(12)	-0,0030(11)	-0,0049(12)
C11	0,0353(14)	0,0352(16)	0,0239(13)	0,0028(12)	0,0025(11)	-0,0093(12)
C12	0,0371(14)	0,0368(16)	0,0287(14)	0,0014(12)	0,0011(11)	-0,0088(12)
C13	0,0639(18)	0,0370(17)	0,0399(16)	0,0010(13)	0,0105(14)	-0,0143(14)
C14	0,078(2)	0,0429(19)	0,0458(18)	0,0066(15)	0,0190(15)	-0,0219(16)
C15	0,072(2)	0,0511(19)	0,0358(15)	0,0044(14)	0,0209(14)	-0,0115(16)
C16	0,0417(15)	0,0390(16)	0,0292(14)	0,0026(12)	0,0083(11)	-0,0066(12)
C21	0,0446(16)	0,0244(14)	0,0287(14)	0,0014(11)	0,0033(12)	-0,0046(12)
C22	0,0436(16)	0,0297(15)	0,0335(15)	0,0018(12)	0,0025(12)	-0,0043(12)
C23	0,0536(17)	0,0376(17)	0,0439(17)	0,0005(13)	0,0142(14)	0,0002(13)
C24	0,076(2)	0,0369(17)	0,0365(16)	-0,0032(13)	0,0109(15)	-0,0019(16)
C25	0,073(2)	0,0358(17)	0,0341(16)	-0,0017(13)	-0,0033(15)	-0,0094(15)
C26	0,0481(17)	0,0333(16)	0,0387(16)	0,0033(13)	0,0005(13)	-0,0064(13)
C31	0,0438(16)	0,0436(17)	0,0236(13)	0,0041(12)	0,0125(12)	-0,0049(13)
C32	0,0420(15)	0,0366(16)	0,0231(13)	0,0032(12)	0,0080(11)	-0,0001(12)
C33	0,0438(16)	0,0479(18)	0,0235(13)	0,0013(12)	0,0056(11)	-0,0013(14)
C34	0,0554(17)	0,0401(17)	0,0247(13)	0,0020(12)	0,0112(12)	-0,0031(14)
C35	0,0508(18)	0,0465(18)	0,0406(16)	0,0057(14)	0,0194(14)	0,0059(14)

C36	0,0400(15)	0,0467(18)	0,0361(15)	0,0034(13)	0,0114(12)	-0,0036(14)
C41	0,0363(14)	0,0291(14)	0,0188(12)	-0,0006(10)	0,0027(10)	0,0065(11)
C42	0,0359(14)	0,0286(14)	0,0256(13)	-0,0001(11)	0,0026(11)	0,0048(11)
C43	0,0365(14)	0,0361(15)	0,0274(14)	-0,0022(11)	-0,0026(11)	0,0063(12)
C44	0,0460(16)	0,0406(16)	0,0218(13)	-0,0006(11)	0,0014(12)	0,0113(13)
C45	0,0434(15)	0,0387(16)	0,0239(13)	0,0031(11)	0,0090(11)	0,0081(12)
C46	0,0367(14)	0,0321(15)	0,0260(13)	-0,0006(11)	0,0078(11)	0,0066(11)
C51	0,0286(13)	0,0379(16)	0,0274(13)	0,0013(12)	0,0005(10)	0,0051(12)
C52	0,0338(14)	0,0454(18)	0,0293(14)	0,0030(13)	-0,0048(11)	-0,0015(13)
C53	0,0351(15)	0,063(2)	0,0399(16)	0,0135(15)	-0,0060(13)	-0,0101(14)
C54	0,0318(16)	0,086(3)	0,0424(17)	0,0122(17)	0,0079(13)	0,0053(16)
C55	0,0377(15)	0,067(2)	0,0381(16)	-0,0030(15)	0,0081(13)	0,0095(15)
C56	0,0313(14)	0,0470(18)	0,0333(14)	-0,0013(13)	0,0040(11)	0,0070(13)
C61	0,0349(14)	0,0375(15)	0,0200(12)	-0,0011(11)	0,0065(10)	0,0037(12)
C62	0,0368(15)	0,0345(15)	0,0210(12)	-0,0024(11)	0,0074(10)	0,0029(12)
C63	0,0379(15)	0,0386(16)	0,0234(13)	-0,0007(12)	0,0030(11)	0,0077(12)
C64	0,0362(15)	0,0434(17)	0,0272(13)	-0,0048(12)	0,0070(11)	0,0017(13)
C65	0,0452(16)	0,0372(16)	0,0331(14)	-0,0052(12)	0,0114(12)	-0,0031(13)
C66	0,0403(16)	0,0340(16)	0,0284(13)	-0,0014(11)	0,0098(11)	0,0048(12)
C221	0,0401(15)	0,0499(18)	0,0446(16)	0,0013(14)	0,0026(12)	-0,0024(13)
C241	0,106(3)	0,062(2)	0,052(2)	-0,0155(17)	0,0282(18)	-0,0052(19)
C261	0,0537(19)	0,063(2)	0,0544(19)	0,0032(16)	-0,0034(15)	-0,0179(16)
C321	0,0494(16)	0,0555(18)	0,0355(15)	-0,0009(14)	0,0111(12)	0,0030(15)
C341	0,079(2)	0,0437(18)	0,0364(16)	-0,0030(14)	0,0172(14)	0,0005(15)
C361	0,0445(17)	0,067(2)	0,064(2)	0,0018(17)	0,0056(15)	-0,0016(15)
C521	0,073(2)	0,0376(17)	0,0413(16)	-0,0025(14)	-0,0016(14)	-0,0075(14)
C541	0,0506(19)	0,130(3)	0,074(2)	0,022(2)	0,0300(17)	0,001(2)
C561	0,0483(17)	0,0433(18)	0,0486(17)	-0,0095(14)	0,0084(13)	0,0075(14)
C621	0,0378(14)	0,0382(16)	0,0311(14)	0,0026(12)	0,0038(11)	0,0065(12)
C641	0,0421(16)	0,0595(19)	0,0474(17)	-0,0083(15)	0,0067(13)	-0,0016(14)
C661	0,0536(18)	0,0414(17)	0,0559(19)	0,0050(14)	0,0127(14)	0,0076(14)

Tabelle V.3.36: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **4a**.

Na	N1	2,367(2)	C23	C24	1,391(3)
Na	N4	2,641(2)	C24	C25	1,386(3)
Na	N3	2,816(2)	C24	C241	1,513(4)
Na	C51	2,893(2)	C25	C26	1,402(3)
Na	C52	2,963(2)	C26	C261	1,510(3)
Na	C56	2,974(3)	C31	C32	1,400(3)
Na	C53	3,049(3)	C31	C36	1,407(3)
Na	C21	3,056(2)	C32	C33	1,391(3)
Na	C55	3,078(3)	C32	C321	1,520(3)
Na	C22	3,097(3)	C33	C34	1,397(3)
N1	N2	1,304(2)	C34	C35	1,389(3)
N1	C11	1,416(3)	C34	C341	1,504(3)
N2	N3	1,330(2)	C35	C36	1,387(3)
N3	C1	1,418(3)	C36	C361	1,524(3)
N4	N5	1,283(2)	C41	C42	1,408(3)
N4	C41	1,433(3)	C41	C46	1,408(3)
N5	N6	1,330(2)	C42	C43	1,394(3)
N6	C8	1,414(3)	C42	C51	1,497(3)
C1	C2	1,380(3)	C43	C44	1,385(3)
C1	C9	1,443(3)	C44	C45	1,381(3)
C2	C3	1,402(3)	C45	C46	1,402(3)
C3	C4	1,359(3)	C46	C61	1,498(3)
C4	C10	1,412(3)	C51	C56	1,406(3)
C5	C6	1,359(3)	C51	C52	1,417(3)
C5	C10	1,423(3)	C52	C53	1,399(3)
C6	C7	1,401(3)	C52	C521	1,515(3)
C7	C8	1,375(3)	C53	C54	1,380(4)
C8	C9	1,436(3)	C54	C55	1,389(4)
C9	C10	1,431(3)	C54	C541	1,520(4)
C11	C16	1,414(3)	C55	C56	1,393(3)
C11	C12	1,417(3)	C56	C561	1,514(3)
C12	C13	1,396(3)	C61	C66	1,410(3)
C12	C21	1,493(3)	C61	C62	1,412(3)
C13	C14	1,373(3)	C62	C63	1,399(3)
C14	C15	1,381(4)	C62	C621	1,507(3)

C15		C16	1,398(3)	C63		C64	1,393(3)
C16		C31	1,501(3)	C64		C65	1,380(3)
C21		C22	1,408(3)	C64		C641	1,515(3)
C21		C26	1,410(3)	C65		C66	1,397(3)
C22		C23	1,394(3)	C66		C661	1,512(3)
C22		C221	1,515(3)				
N1	Na	N4	133,30(7)	C22	C21	C26	119,3(2)
N1	Na	N3	48,79(6)	C22	C21	C12	120,2(2)
N4	Na	N3	85,97(6)	C26	C21	C12	120,4(2)
N1	Na	C51	143,98(8)	C22	C21	Na	78,43(13)
N4	Na	C51	59,90(6)	C26	C21	Na	89,34(14)
N3	Na	C51	116,95(7)	C12	C21	Na	104,85(14)
N1	Na	C52	137,96(8)	C23	C22	C21	119,1(2)
N4	Na	C52	82,58(7)	C23	C22	C221	119,6(2)
N3	Na	C52	140,29(7)	C21	C22	C221	121,3(2)
C51	Na	C52	27,96(6)	C23	C22	Na	89,44(15)
N1	Na	C56	118,27(8)	C21	C22	Na	75,12(13)
N4	Na	C56	66,35(7)	C221	C22	Na	107,20(15)
N3	Na	C56	92,21(7)	C24	C23	C22	122,5(2)
C51	Na	C56	27,68(6)	C25	C24	C23	117,6(2)
C52	Na	C56	48,47(7)	C25	C24	C241	121,2(3)
N1	Na	C53	111,17(8)	C23	C24	C241	121,1(3)
N4	Na	C53	107,40(7)	C24	C25	C26	122,1(2)
N3	Na	C53	130,67(8)	C25	C26	C21	119,2(2)
C51	Na	C53	47,98(7)	C25	C26	C261	119,3(2)
C52	Na	C53	26,86(6)	C21	C26	C261	121,4(2)
C56	Na	C53	54,88(7)	C32	C31	C36	119,1(2)
N1	Na	C21	59,83(7)	C32	C31	C16	118,4(2)
N4	Na	C21	140,91(7)	C36	C31	C16	122,2(2)
N3	Na	C21	103,70(6)	C33	C32	C31	119,8(2)
C51	Na	C21	136,91(7)	C33	C32	C321	120,1(2)
C52	Na	C21	109,09(7)	C31	C32	C321	120,0(2)
C56	Na	C21	148,27(7)	C32	C33	C34	121,9(2)
C53	Na	C21	94,81(7)	C35	C34	C33	117,3(2)
N1	Na	C55	96,41(7)	C35	C34	C341	121,4(2)
N4	Na	C55	92,14(7)	C33	C34	C341	121,3(2)

N3	Na	C55	87,90(7)	C36	C35	C34	122,5(2)
C51	Na	C55	47,60(7)	C35	C36	C31	119,4(2)
C52	Na	C55	54,87(7)	C35	C36	C361	120,7(2)
C56	Na	C55	26,54(6)	C31	C36	C361	119,8(2)
C53	Na	C55	45,58(8)	C42	C41	C46	121,27(19)
C21	Na	C55	125,52(8)	C42	C41	N4	115,33(19)
N1	Na	C22	68,42(7)	C46	C41	N4	123,34(19)
N4	Na	C22	115,58(7)	C43	C42	C41	118,9(2)
N3	Na	C22	97,92(6)	C43	C42	C51	121,1(2)
C51	Na	C22	143,37(7)	C41	C42	C51	120,05(19)
C52	Na	C22	121,31(7)	C44	C43	C42	120,7(2)
C56	Na	C22	169,77(7)	C45	C44	C43	119,9(2)
C53	Na	C22	116,28(8)	C44	C45	C46	121,9(2)
C21	Na	C22	26,45(6)	C45	C46	C41	117,4(2)
C55	Na	C22	151,92(8)	C45	C46	C61	118,9(2)
N2	N1	C11	112,96(17)	C41	C46	C61	123,60(19)
N2	N1	Na	110,92(13)	C56	C51	C52	119,4(2)
C11	N1	Na	135,45(15)	C56	C51	C42	121,0(2)
N1	N2	N3	111,70(17)	C52	C51	C42	119,5(2)
N2	N3	C1	110,67(17)	C56	C51	Na	79,37(13)
N2	N3	Na	88,56(12)	C52	C51	Na	78,76(13)
C1	N3	Na	160,72(14)	C42	C51	Na	111,23(14)
N5	N4	C41	111,55(18)	C53	C52	C51	118,5(2)
N5	N4	Na	121,69(13)	C53	C52	C521	119,8(2)
C41	N4	Na	124,39(14)	C51	C52	C521	121,6(2)
N4	N5	N6	111,53(18)	C53	C52	Na	79,99(14)
N5	N6	C8	118,77(19)	C51	C52	Na	73,28(13)
C2	C1	N3	121,5(2)	C521	C52	Na	115,85(15)
C2	C1	C9	119,1(2)	C54	C53	C52	122,6(3)
N3	C1	C9	119,42(19)	C54	C53	Na	80,53(15)
C1	C2	C3	121,4(2)	C52	C53	Na	73,15(13)
C4	C3	C2	120,8(2)	C53	C54	C55	118,0(3)
C3	C4	C10	120,5(2)	C53	C54	C541	120,7(3)
C6	C5	C10	121,7(2)	C55	C54	C541	121,3(3)
C5	C6	C7	120,2(2)	C54	C55	C56	122,1(3)
C8	C7	C6	119,9(2)	C54	C55	Na	79,30(16)

C7	C8	N6	120,2(2)	C56	C55	Na	72,58(14)
C7	C8	C9	122,3(2)	C55	C56	C51	119,4(2)
N6	C8	C9	117,5(2)	C55	C56	C561	118,4(2)
C10	C9	C8	116,6(2)	C51	C56	C561	122,2(2)
C10	C9	C1	118,3(2)	C55	C56	Na	80,88(15)
C8	C9	C1	125,1(2)	C51	C56	Na	72,95(13)
C4	C10	C5	120,9(2)	C561	C56	Na	116,34(15)
C4	C10	C9	119,8(2)	C66	C61	C62	119,4(2)
C5	C10	C9	119,3(2)	C66	C61	C46	121,2(2)
C16	C11	N1	126,2(2)	C62	C61	C46	119,4(2)
C16	C11	C12	119,6(2)	C63	C62	C61	119,0(2)
N1	C11	C12	114,1(2)	C63	C62	C621	119,7(2)
C13	C12	C11	119,7(2)	C61	C62	C621	121,3(2)
C13	C12	C21	119,1(2)	C64	C63	C62	122,0(2)
C11	C12	C21	121,1(2)	C65	C64	C63	118,2(2)
C14	C13	C12	120,3(2)	C65	C64	C641	121,4(2)
C13	C14	C15	120,3(2)	C63	C64	C641	120,4(2)
C14	C15	C16	121,7(2)	C64	C65	C66	122,2(2)
C15	C16	C11	118,2(2)	C65	C66	C61	119,3(2)
C15	C16	C31	115,7(2)	C65	C66	C661	118,9(2)
C11	C16	C31	126,0(2)	C61	C66	C661	121,8(2)

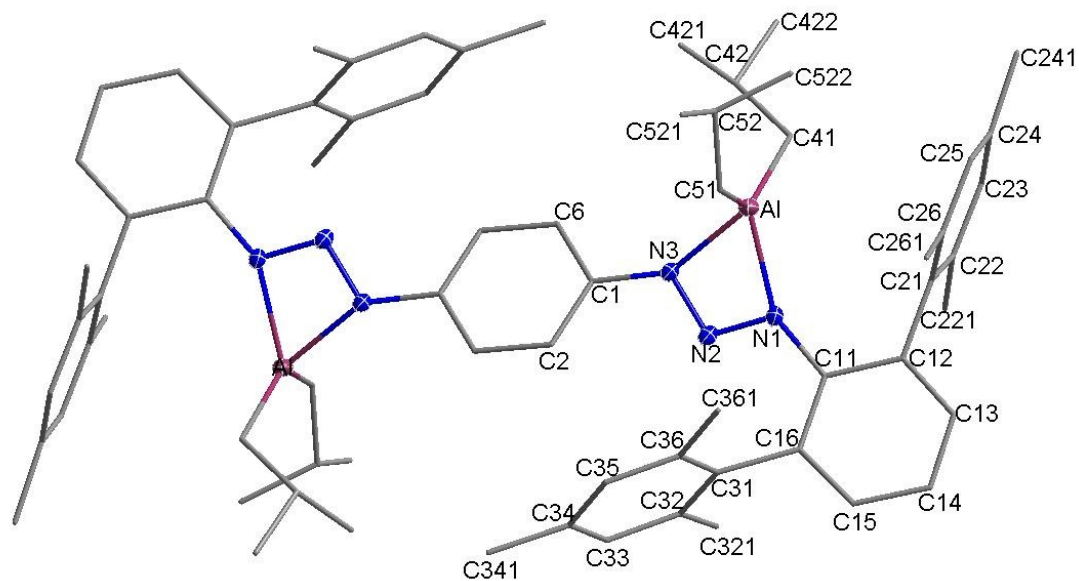
V.3.10 1,4-(DmpN₃Al(iBu)₂)₂-benzol (5a)

Abbildung V.3.10: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **5a** ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.37: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **5a**.

Summenformel	C ₃₅ H ₄₅ AlN ₃
Molmasse	534,72
Temperatur	173(2)
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Metrik	$a = 1388,03(17) \text{ pm}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 1807,9(2) \text{ pm}$ $\beta = 114,377(4)^\circ$ $c = 1411,46(19) \text{ pm}$ $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	3226,1(7) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,101 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,089 mm ⁻¹
F(000)	1156
Messbereich	1,73° < Θ < 28,32° $-18 \leq h \leq 17, -22 \leq k \leq 24, -18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	26561

Unabhängige Reflexe / R_{int}	7844 / 0,0486
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	5444
Anzahl Parameter (N_p)	362
Restraints	0
GOF	1,548
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,1106$ $wR2 = 0,3404$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,1427$ $wR2 = 0,3577$
Vollständigkeit des Datensatzes	97,5%
max. / min. Differenzelektronendichte	1,021 / $-0,545 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle V.3.38: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **5a**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Al	0,65411(9)	0,12581(6)	0,30907(8)	0,0270(3)
N1	0,7081(2)	0,19029(15)	0,2285(2)	0,0237(6)
N2	0,6579(2)	0,15445(15)	0,1404(2)	0,0239(6)
N3	0,5994(2)	0,10389(15)	0,1592(2)	0,0229(6)
C1	0,5498(3)	0,05183(17)	0,0774(3)	0,0223(7)
C2	0,5940(3)	0,03323(19)	0,0086(3)	0,0259(7)
C6	0,4551(3)	0,01917(19)	0,0692(3)	0,0257(7)
C11	0,7802(3)	0,24604(18)	0,2288(3)	0,0236(7)
C12	0,8042(3)	0,30132(19)	0,3054(3)	0,0297(8)
C13	0,8759(3)	0,3563(2)	0,3097(4)	0,0374(9)
C14	0,9239(4)	0,3574(2)	0,2411(4)	0,0440(11)
C15	0,9014(3)	0,3014(2)	0,1677(3)	0,0369(9)
C16	0,8306(3)	0,24483(19)	0,1602(3)	0,0268(7)
C21	0,7590(3)	0,30125(19)	0,3853(3)	0,0306(8)
C22	0,6645(3)	0,3387(2)	0,3676(3)	0,0354(9)
C23	0,6272(4)	0,3388(2)	0,4459(4)	0,0434(10)

C24	0,6808(4)	0,3035(3)	0,5397(4)	0,0454(11)
C25	0,7759(4)	0,2687(2)	0,5566(3)	0,0426(10)
C26	0,8171(3)	0,2676(2)	0,4812(3)	0,0350(9)
C31	0,8221(3)	0,18324(19)	0,0845(3)	0,0265(7)
C32	0,7579(3)	0,1908(2)	-0,0217(3)	0,0304(8)
C33	0,7591(3)	0,1364(2)	-0,0909(3)	0,0356(9)
C34	0,8215(3)	0,0731(2)	-0,0563(3)	0,0364(9)
C35	0,8818(3)	0,0651(2)	0,0489(3)	0,0365(9)
C36	0,8845(3)	0,1193(2)	0,1205(3)	0,0291(8)
C221	0,6040(4)	0,3784(3)	0,2666(4)	0,0549(13)
C241	0,6347(5)	0,3004(4)	0,6204(5)	0,0689(16)
C261	0,9233(3)	0,2324(3)	0,5058(4)	0,0467(11)
C321	0,6833(3)	0,2551(2)	-0,0616(3)	0,0411(10)
C341	0,8201(4)	0,0127(3)	-0,1321(4)	0,0562(13)
C361	0,9538(3)	0,1087(2)	0,2347(3)	0,0403(10)
C41	0,5418(3)	0,1625(2)	0,3475(4)	0,0422(10)
C42	0,4442(4)	0,1140(3)	0,3214(4)	0,0502(12)
C421	0,4718(4)	0,0343(3)	0,3529(5)	0,0572(13)
C422	0,3737(5)	0,1427(4)	0,3722(6)	0,082(2)
C51	0,7662(3)	0,0536(3)	0,3807(4)	0,0420(10)
C52	0,7704(4)	0,0056(3)	0,4720(4)	0,0521(13)
C521	0,8580(6)	-0,0509(4)	0,5027(6)	0,083(2)
C522	0,7840(6)	0,0522(4)	0,5644(4)	0,082(2)

Tabelle V.3.39: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **5a**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\cdot\pi^2\cdot(h^2\cdot a^{*2}\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Al	0,0337(6)	0,0271(6)	0,0261(6)	-0,0030(4)	0,0184(5)	-0,0078(4)
N1	0,0283(14)	0,0183(13)	0,0273(15)	-0,0046(11)	0,0143(12)	-0,0046(11)
N2	0,0254(13)	0,0194(13)	0,0274(15)	-0,0005(11)	0,0115(12)	-0,0041(11)
N3	0,0265(14)	0,0185(13)	0,0272(15)	-0,0020(11)	0,0144(12)	-0,0046(11)

C1	0,0267(15)	0,0175(14)	0,0234(16)	-0,0020(12)	0,0112(13)	-0,0030(12)
C2	0,0256(15)	0,0227(16)	0,0333(19)	-0,0056(13)	0,0158(14)	-0,0054(13)
C6	0,0279(16)	0,0250(17)	0,0296(18)	-0,0058(13)	0,0172(14)	-0,0038(13)
C11	0,0284(16)	0,0181(15)	0,0278(17)	0,0009(13)	0,0150(14)	-0,0051(13)
C12	0,0338(18)	0,0210(16)	0,036(2)	-0,0040(14)	0,0164(16)	-0,0035(14)
C13	0,046(2)	0,0240(18)	0,050(2)	-0,0124(16)	0,027(2)	-0,0145(16)
C14	0,050(2)	0,029(2)	0,061(3)	-0,0054(18)	0,030(2)	-0,0173(18)
C15	0,045(2)	0,034(2)	0,045(2)	-0,0015(16)	0,0322(19)	-0,0102(17)
C16	0,0339(17)	0,0209(15)	0,0325(18)	-0,0006(13)	0,0205(15)	-0,0042(13)
C21	0,0391(19)	0,0196(16)	0,036(2)	-0,0124(14)	0,0184(17)	-0,0085(14)
C22	0,042(2)	0,0309(19)	0,038(2)	-0,0111(16)	0,0210(18)	-0,0028(16)
C23	0,049(2)	0,032(2)	0,060(3)	-0,0154(19)	0,033(2)	-0,0030(18)
C24	0,058(3)	0,044(2)	0,049(3)	-0,015(2)	0,036(2)	-0,012(2)
C25	0,060(3)	0,036(2)	0,036(2)	-0,0066(17)	0,024(2)	-0,0096(19)
C26	0,037(2)	0,035(2)	0,035(2)	-0,0088(16)	0,0169(17)	-0,0100(16)
C31	0,0300(16)	0,0236(16)	0,0319(19)	-0,0025(13)	0,0190(15)	-0,0042(13)
C32	0,0307(17)	0,0316(19)	0,035(2)	0,0029(15)	0,0201(16)	-0,0013(14)
C33	0,0358(19)	0,048(2)	0,0294(19)	-0,0027(16)	0,0201(16)	-0,0026(17)
C34	0,0344(19)	0,040(2)	0,043(2)	-0,0126(18)	0,0246(17)	-0,0024(16)
C35	0,0315(18)	0,0303(19)	0,048(2)	-0,0073(16)	0,0171(18)	0,0043(15)
C36	0,0266(16)	0,0269(17)	0,036(2)	-0,0038(14)	0,0147(15)	-0,0009(13)
C221	0,055(3)	0,054(3)	0,052(3)	0,000(2)	0,019(2)	0,012(2)
C241	0,091(4)	0,071(4)	0,076(4)	-0,010(3)	0,066(3)	-0,016(3)
C261	0,039(2)	0,052(3)	0,047(3)	0,000(2)	0,016(2)	-0,001(2)
C321	0,047(2)	0,040(2)	0,043(2)	0,0107(18)	0,0258(19)	0,0098(19)
C341	0,060(3)	0,057(3)	0,055(3)	-0,024(2)	0,028(2)	-0,003(2)
C361	0,042(2)	0,039(2)	0,038(2)	0,0031(17)	0,0136(18)	0,0038(18)
C41	0,050(2)	0,041(2)	0,050(3)	-0,0167(19)	0,034(2)	-0,0135(19)
C42	0,054(3)	0,056(3)	0,060(3)	-0,014(2)	0,043(2)	-0,008(2)
C421	0,058(3)	0,056(3)	0,068(3)	0,000(2)	0,036(3)	-0,014(2)
C422	0,083(4)	0,076(4)	0,129(6)	-0,027(4)	0,087(4)	-0,014(3)
C51	0,045(2)	0,046(2)	0,039(2)	0,0102(18)	0,0210(19)	-0,0001(19)
C52	0,055(3)	0,049(3)	0,044(3)	0,012(2)	0,012(2)	-0,017(2)
C521	0,097(5)	0,065(4)	0,066(4)	0,026(3)	0,013(4)	0,018(3)
C522	0,111(5)	0,090(5)	0,038(3)	0,005(3)	0,026(3)	-0,014(4)

Tabelle V.3.40: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **5a**.

Al	C51	1,962(4)	C22	C23	1,400(6)		
Al	C41	1,965(4)	C22	C221	1,505(7)		
Al	N3	1,971(3)	C23	C24	1,379(7)		
Al	N1	1,979(3)	C24	C25	1,391(7)		
N1	N2	1,318(4)	C24	C241	1,520(7)		
N1	C11	1,419(4)	C25	C26	1,400(6)		
N2	N3	1,320(4)	C26	C261	1,509(6)		
N3	C1	1,427(4)	C31	C32	1,398(5)		
C1	C2	1,386(5)	C31	C36	1,408(5)		
C1	C6	1,402(5)	C32	C33	1,392(5)		
C2	C6	1,397(5)	C32	C321	1,504(5)		
C6	C2	1,397(5)	C33	C34	1,395(6)		
C11	C12	1,408(5)	C34	C35	1,379(6)		
C11	C16	1,409(5)	C34	C341	1,524(6)		
C12	C13	1,391(5)	C35	C36	1,397(5)		
C12	C21	1,499(5)	C36	C361	1,510(6)		
C13	C14	1,383(6)	C41	C42	1,526(6)		
C14	C15	1,390(6)	C42	C421	1,510(8)		
C15	C16	1,391(5)	C42	C422	1,523(7)		
C16	C31	1,514(5)	C51	C52	1,534(6)		
C21	C26	1,397(6)	C52	C522	1,497(9)		
C21	C22	1,404(5)	C52	C521	1,508(8)		
C51	Al	C41	129,3(2)	C23	C22	C21	118,9(4)
C51	Al	N3	106,95(17)	C23	C22	C221	120,2(4)
C41	Al	N3	111,49(17)	C21	C22	C221	120,9(4)
C51	Al	N1	106,28(16)	C24	C23	C22	121,9(4)
C41	Al	N1	119,42(17)	C23	C24	C25	118,1(4)
N3	Al	N1	64,61(12)	C23	C24	C241	120,6(5)
N2	N1	C11	116,7(3)	C25	C24	C241	121,2(5)
N2	N1	Al	94,25(19)	C24	C25	C26	122,1(4)
C11	N1	Al	148,3(2)	C21	C26	C25	118,5(4)
N1	N2	N3	106,3(3)	C21	C26	C261	121,6(4)
N2	N3	C1	115,2(3)	C25	C26	C261	119,8(4)
N2	N3	Al	94,6(2)	C32	C31	C36	119,5(3)
C1	N3	Al	147,6(2)	C32	C31	C16	120,9(3)

C2	C1	C6	120,7(3)	C36	C31	C16	119,4(3)
C2	C1	N3	121,4(3)	C33	C32	C31	119,8(3)
C6	C1	N3	117,8(3)	C33	C32	C321	119,3(4)
C1	C2	C6	120,1(3)	C31	C32	C321	120,9(3)
C2	C6	C1	119,1(3)	C32	C33	C34	121,3(4)
C12	C11	C16	120,8(3)	C35	C34	C33	118,4(4)
C12	C11	N1	116,7(3)	C35	C34	C341	120,4(4)
C16	C11	N1	122,4(3)	C33	C34	C341	121,1(4)
C13	C12	C11	118,6(4)	C34	C35	C36	121,9(4)
C13	C12	C21	118,8(3)	C35	C36	C31	119,0(4)
C11	C12	C21	122,5(3)	C35	C36	C361	119,9(3)
C14	C13	C12	121,5(4)	C31	C36	C361	121,1(3)
C13	C14	C15	119,2(4)	C42	C41	Al	117,7(3)
C14	C15	C16	121,7(4)	C421	C42	C422	108,7(5)
C15	C16	C11	118,1(3)	C421	C42	C41	112,7(4)
C15	C16	C31	116,2(3)	C422	C42	C41	111,6(4)
C11	C16	C31	125,5(3)	C52	C51	Al	123,8(4)
C26	C21	C22	120,3(4)	C522	C52	C521	109,5(5)
C26	C21	C12	118,4(3)	C522	C52	C51	111,2(4)
C22	C21	C12	121,1(4)	C521	C52	C51	111,7(5)

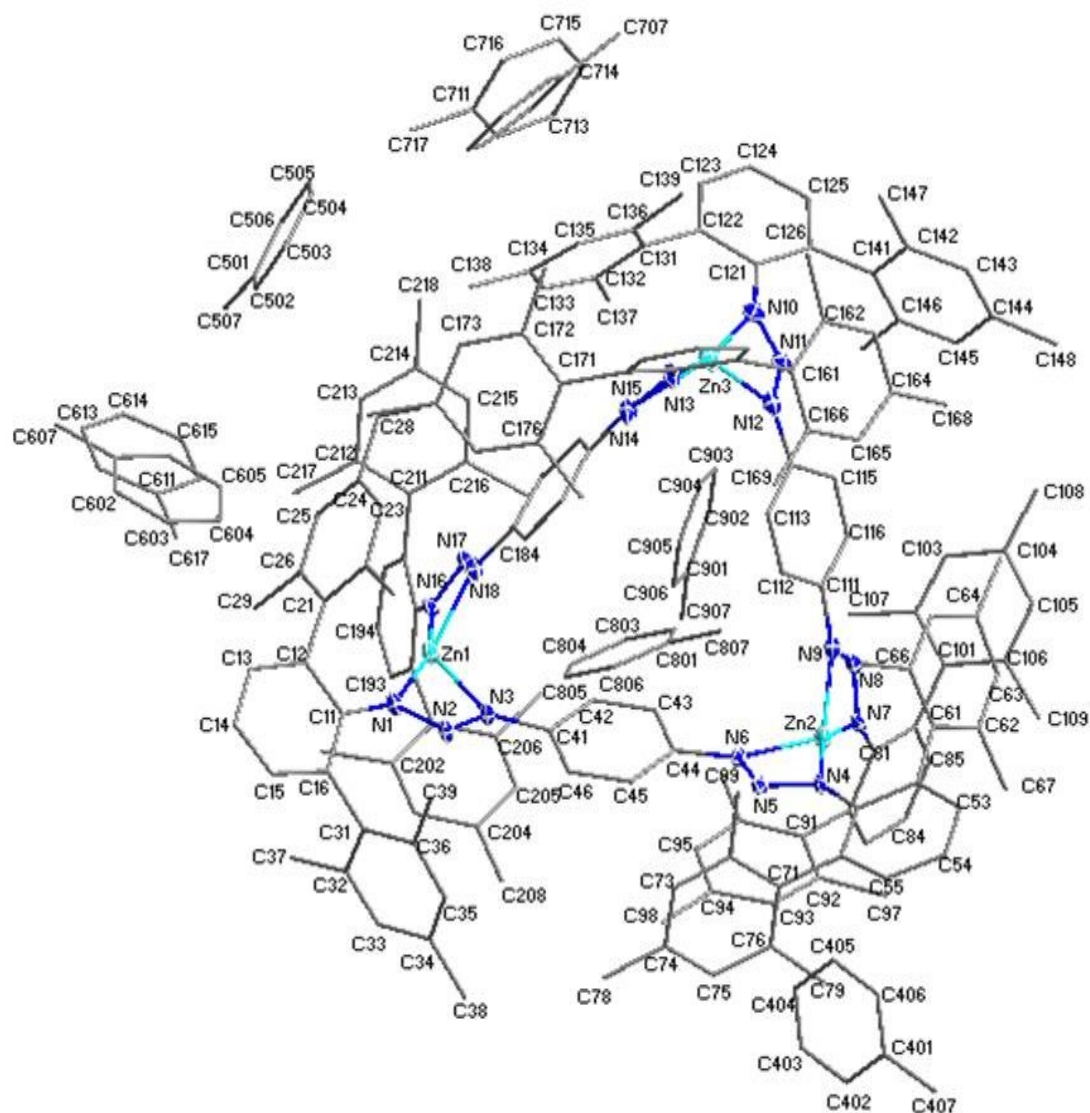
V.3.11 [1,4-(DmpN₃)₂-Zn-benzol]₃ · 6 C₇H₈ (**5b** · 6 C₇H₈)

Abbildung V.3.11: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **5b** · 6 C₇H₈ ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Anmerkungen zur Strukturverfeinerung: Zwei der sechs kokristallisierten Toluolmoleküle wurden mit 0,50/0,50-Splitpositionen (C601→C617 bzw. C701→C717) unter Vorgabe hexagonaler Symmetrie verfeinert.

Tabelle V.3.41: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **5b**.

Summenformel	C ₂₀₄ H ₂₁₀ N ₁₈ Zn ₃
Molmasse	3110,01
Temperatur	173(2)

Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Metrik	$a = 1844,8(3)$ pm $\alpha = 75,452(4)^\circ$ $b = 2226,6(3)$ pm $\beta = 83,225(4)^\circ$ $c = 2230,7(3)$ pm $\gamma = 78,178(4)^\circ$
Zellvolumen	8660(2) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,193 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,471 mm ⁻¹
F(000)	3300
Messbereich	$1,34^\circ < \Theta < 27,86^\circ$ $-24 \leq h \leq 24, -29 \leq k \leq 29, -29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	119077
Unabhängige Reflexe / R _{int}	41061 / 0,2527
Reflexe mit I > 2σ (I) (N ₀)	12249
Anzahl Parameter (N _p)	1943
Restraints	25
GOF	0,806
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0715 wR2 = 0,1545
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,2466 wR2 = 0,2017
Vollständigkeit des Datensatzes	99,5%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,923 / -0,512 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.42: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **5b**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
Zn1	0,58097(4)	0,88112(3)	0,84853(3)	0,03258(17)
Zn2	0,80089(4)	0,59832(3)	0,64159(3)	0,03526(18)
Zn3	0,31417(4)	0,65485(3)	0,69230(3)	0,04042(19)

N1	0,6038(2)	0,96154(17)	0,78922(17)	0,0285(10)
N2	0,6473(2)	0,93248(17)	0,74869(16)	0,0274(10)
N3	0,6558(2)	0,87214(17)	0,77406(17)	0,0277(10)
N4	0,8274(2)	0,65567(17)	0,55951(17)	0,0295(11)
N5	0,8054(2)	0,70933(17)	0,57752(17)	0,0267(10)
N6	0,7813(2)	0,69436(17)	0,63529(16)	0,0249(10)
N7	0,8241(2)	0,51876(17)	0,70866(18)	0,0283(10)
N8	0,7546(2)	0,50984(19)	0,72182(19)	0,0352(11)
N9	0,7140(2)	0,55477(18)	0,68354(17)	0,0308(11)
N10	0,3022(3)	0,5647(2)	0,7536(2)	0,0429(12)
N11	0,3727(2)	0,54292(19)	0,74878(19)	0,0330(11)
N12	0,4038(2)	0,58289(18)	0,70639(18)	0,0321(11)
N13	0,2932(2)	0,73695(18)	0,62589(19)	0,0360(11)
N14	0,3237(2)	0,77087(18)	0,65310(18)	0,0339(11)
N15	0,3404(2)	0,73513(19)	0,70798(18)	0,0355(11)
N16	0,5551(2)	0,82597(17)	0,93142(16)	0,0274(10)
N17	0,5102(2)	0,79724(17)	0,91106(17)	0,0280(10)
N18	0,5038(2)	0,82534(18)	0,85254(17)	0,0301(10)
C11	0,5842(3)	1,0279(2)	0,7710(2)	0,0300(13)
C12	0,5111(3)	1,0526(2)	0,7885(2)	0,0346(14)
C13	0,4883(3)	1,1186(2)	0,7769(3)	0,0483(16)
C14	0,5368(4)	1,1574(3)	0,7494(3)	0,0572(18)
C15	0,6075(4)	1,1332(2)	0,7305(3)	0,0506(17)
C16	0,6347(3)	1,0673(2)	0,7416(2)	0,0368(14)
C21	0,4558(3)	1,0116(2)	0,8123(2)	0,0311(13)
C22	0,4204(3)	0,9897(2)	0,7711(2)	0,0364(14)
C23	0,3669(3)	0,9540(2)	0,7935(3)	0,0458(16)
C24	0,3440(3)	0,9376(3)	0,8559(3)	0,0456(15)
C25	0,3781(3)	0,9600(3)	0,8959(3)	0,0500(16)
C26	0,4323(3)	0,9959(2)	0,8761(2)	0,0381(14)

C27	0,4426(4)	1,0056(3)	0,7026(2)	0,066(2)
C28	0,2859(4)	0,8973(3)	0,8784(3)	0,072(2)
C29	0,4677(4)	1,0197(3)	0,9213(3)	0,064(2)
C31	0,7150(3)	1,0453(2)	0,7234(2)	0,0357(14)
C32	0,7689(3)	1,0449(2)	0,7609(2)	0,0358(14)
C33	0,8414(3)	1,0261(2)	0,7431(3)	0,0492(16)
C34	0,8647(4)	1,0069(3)	0,6874(3)	0,0530(17)
C35	0,8094(4)	1,0102(2)	0,6498(3)	0,0512(17)
C36	0,7360(3)	1,0285(2)	0,6653(2)	0,0438(16)
C37	0,7471(3)	1,0649(3)	0,8216(2)	0,0497(16)
C38	0,9460(4)	0,9842(3)	0,6717(3)	0,085(3)
C39	0,6764(4)	1,0342(3)	0,6206(2)	0,0544(18)
C41	0,6923(3)	0,8304(2)	0,7367(2)	0,0268(12)
C42	0,6851(3)	0,7679(2)	0,7587(2)	0,0305(13)
C43	0,7154(3)	0,7238(2)	0,7246(2)	0,0300(13)
C44	0,7526(3)	0,7426(2)	0,6670(2)	0,0255(12)
C45	0,7609(3)	0,8050(2)	0,6448(2)	0,0296(13)
C46	0,7310(3)	0,8487(2)	0,6794(2)	0,0313(13)
C51	0,8522(3)	0,6561(2)	0,4975(2)	0,0243(12)
C52	0,8445(3)	0,6020(2)	0,4786(2)	0,0323(13)
C53	0,8743(3)	0,5949(2)	0,4196(2)	0,0350(14)
C54	0,9094(3)	0,6394(2)	0,3798(2)	0,0427(15)
C55	0,9148(3)	0,6936(2)	0,3974(2)	0,0388(14)
C56	0,8869(3)	0,7035(2)	0,4563(2)	0,0299(13)
C61	0,7985(3)	0,5566(2)	0,5166(2)	0,0300(13)
C62	0,8310(3)	0,4932(2)	0,5417(2)	0,0320(13)
C63	0,7856(3)	0,4510(2)	0,5695(2)	0,0363(14)
C64	0,7086(3)	0,4658(2)	0,5736(2)	0,0348(14)
C65	0,6775(3)	0,5285(2)	0,5492(2)	0,0377(14)
C66	0,7208(3)	0,5736(2)	0,5212(2)	0,0332(13)

C67	0,9142(3)	0,4727(2)	0,5370(2)	0,0448(15)
C68	0,6611(3)	0,4177(2)	0,6016(2)	0,0460(16)
C69	0,6819(3)	0,6403(2)	0,4951(3)	0,0463(16)
C71	0,8966(3)	0,7644(2)	0,4693(2)	0,0258(12)
C72	0,8373(3)	0,8154(2)	0,4659(2)	0,0340(13)
C73	0,8495(3)	0,8728(2)	0,4741(2)	0,0420(15)
C74	0,9182(3)	0,8813(2)	0,4848(2)	0,0415(15)
C75	0,9762(3)	0,8314(2)	0,4864(2)	0,0409(15)
C76	0,9669(3)	0,7727(2)	0,4787(2)	0,0325(13)
C77	0,7605(3)	0,8102(3)	0,4525(3)	0,0488(16)
C78	0,9288(4)	0,9437(3)	0,4941(3)	0,068(2)
C79	1,0346(3)	0,7202(2)	0,4788(2)	0,0462(15)
C81	0,8784(3)	0,4799(2)	0,7472(2)	0,0403(14)
C82	0,9378(3)	0,5084(3)	0,7531(3)	0,0463(16)
C83	0,9967(4)	0,4734(3)	0,7871(3)	0,078(2)
C84	0,9975(4)	0,4110(3)	0,8164(4)	0,112(3)
C85	0,9387(4)	0,3827(3)	0,8111(4)	0,088(3)
C86	0,8793(3)	0,4159(3)	0,7775(3)	0,0511(17)
C91	0,9367(3)	0,5773(2)	0,7255(2)	0,0357(14)
C92	0,9745(3)	0,5981(3)	0,6695(3)	0,0444(15)
C93	0,9752(3)	0,6626(3)	0,6479(3)	0,0454(16)
C94	0,9432(3)	0,7055(2)	0,6824(2)	0,0385(14)
C95	0,9051(3)	0,6843(2)	0,7382(2)	0,0408(15)
C96	0,9001(3)	0,6208(3)	0,7608(3)	0,0444(15)
C97	1,0148(4)	0,5517(3)	0,6325(3)	0,073(2)
C98	0,9488(3)	0,7745(3)	0,6603(3)	0,0570(18)
C99	0,8560(4)	0,5995(3)	0,8214(3)	0,071(2)
C101	0,8193(3)	0,3810(2)	0,7738(2)	0,0387(14)
C102	0,7563(3)	0,3816(2)	0,8153(3)	0,0450(16)
C103	0,7043(3)	0,3460(2)	0,8130(3)	0,0501(17)

C104	0,7114(3)	0,3085(3)	0,7711(3)	0,0501(16)
C105	0,7747(4)	0,3082(2)	0,7312(3)	0,0526(17)
C106	0,8286(3)	0,3421(2)	0,7315(3)	0,0443(15)
C107	0,7442(4)	0,4229(3)	0,8624(3)	0,072(2)
C108	0,6549(4)	0,2701(3)	0,7699(4)	0,086(2)
C109	0,8986(4)	0,3374(3)	0,6887(3)	0,074(2)
C111	0,6371(3)	0,5566(2)	0,6894(2)	0,0297(13)
C112	0,5932(3)	0,6140(2)	0,6628(2)	0,0344(14)
C113	0,5175(3)	0,6213(2)	0,6673(2)	0,0339(13)
C114	0,4825(3)	0,5718(2)	0,6983(2)	0,0302(13)
C115	0,5267(3)	0,5128(2)	0,7232(2)	0,0336(13)
C116	0,6020(3)	0,5069(2)	0,7184(2)	0,0322(13)
C121	0,2626(3)	0,5290(3)	0,8000(3)	0,0537(17)
C122	0,2069(4)	0,5640(3)	0,8364(3)	0,065(2)
C123	0,1675(5)	0,5321(4)	0,8810(4)	0,100(3)
C124	0,1774(4)	0,4663(4)	0,9002(4)	0,104(3)
C125	0,2294(5)	0,4310(4)	0,8615(3)	0,096(3)
C126	0,2725(3)	0,4629(3)	0,8124(3)	0,0568(18)
C131	0,1939(4)	0,6325(3)	0,8255(3)	0,0612(18)
C132	0,2226(4)	0,6614(3)	0,8656(3)	0,0633(19)
C133	0,2061(4)	0,7244(3)	0,8562(3)	0,080(2)
C134	0,1636(5)	0,7654(4)	0,8098(4)	0,103(3)
C135	0,1401(4)	0,7376(4)	0,7677(3)	0,091(3)
C136	0,1528(4)	0,6722(3)	0,7754(3)	0,078(2)
C137	0,2725(5)	0,6201(3)	0,9147(3)	0,105(3)
C138	0,1502(6)	0,8352(4)	0,8003(5)	0,147(4)
C139	0,1198(5)	0,6451(4)	0,7307(4)	0,109(3)
C141	0,3199(4)	0,4235(3)	0,7711(3)	0,0523(17)
C142	0,2879(4)	0,4159(3)	0,7215(3)	0,067(2)
C143	0,3308(5)	0,3778(3)	0,6835(3)	0,096(3)

C144	0,4020(6)	0,3477(3)	0,6955(3)	0,099(3)
C145	0,4341(5)	0,3561(3)	0,7458(3)	0,079(2)
C146	0,3920(4)	0,3926(2)	0,7848(2)	0,0539(18)
C147	0,2109(4)	0,4490(4)	0,7068(4)	0,104(3)
C148	0,4507(7)	0,3092(3)	0,6513(3)	0,167(5)
C149	0,4279(4)	0,3990(3)	0,8412(2)	0,0603(19)
C151	0,2682(3)	0,7671(2)	0,5659(2)	0,0328(13)
C152	0,2723(3)	0,7269(2)	0,5249(2)	0,0370(14)
C153	0,2437(3)	0,7510(3)	0,4673(2)	0,0431(15)
C154	0,2139(3)	0,8139(3)	0,4481(2)	0,0488(16)
C155	0,2127(3)	0,8535(2)	0,4870(2)	0,0448(15)
C156	0,2404(3)	0,8315(2)	0,5462(2)	0,0330(13)
C161	0,3161(3)	0,6605(2)	0,5419(2)	0,0364(14)
C162	0,2807(3)	0,6094(3)	0,5609(2)	0,0394(14)
C163	0,3241(3)	0,5485(3)	0,5745(2)	0,0444(15)
C164	0,3999(3)	0,5394(3)	0,5680(2)	0,0449(15)
C165	0,4334(3)	0,5911(3)	0,5477(2)	0,0441(15)
C166	0,3929(3)	0,6527(3)	0,5337(2)	0,0400(14)
C167	0,1974(3)	0,6166(3)	0,5678(3)	0,0540(17)
C168	0,4458(4)	0,4737(3)	0,5826(3)	0,064(2)
C169	0,4328(3)	0,7070(3)	0,5110(3)	0,0573(18)
C171	0,2349(3)	0,8799(2)	0,5841(2)	0,0328(13)
C172	0,1680(3)	0,8961(3)	0,6182(3)	0,0448(15)
C173	0,1625(3)	0,9444(3)	0,6496(3)	0,0543(17)
C174	0,2198(3)	0,9754(2)	0,6482(3)	0,0487(16)
C175	0,2844(3)	0,9588(2)	0,6139(2)	0,0469(16)
C176	0,2933(3)	0,9108(2)	0,5822(2)	0,0382(14)
C177	0,1033(3)	0,8660(3)	0,6199(3)	0,071(2)
C178	0,2124(4)	1,0275(3)	0,6823(3)	0,077(2)
C179	0,3659(3)	0,8928(3)	0,5462(3)	0,0565(18)

C181	0,3821(3)	0,7595(2)	0,7428(2)	0,0298(13)
C182	0,3863(3)	0,7302(2)	0,8052(2)	0,0454(16)
C183	0,4250(3)	0,7512(2)	0,8431(2)	0,0417(15)
C184	0,4625(3)	0,8001(2)	0,8189(2)	0,0275(12)
C185	0,4600(3)	0,8284(2)	0,7552(2)	0,0402(14)
C186	0,4199(3)	0,8087(2)	0,7178(2)	0,0419(15)
C191	0,5729(3)	0,8033(2)	0,9946(2)	0,0260(12)
C192	0,6446(3)	0,8065(2)	1,0056(2)	0,0288(13)
C193	0,6654(3)	0,7915(2)	1,0663(2)	0,0395(14)
C194	0,6163(3)	0,7717(2)	1,1154(2)	0,0439(15)
C195	0,5462(3)	0,7659(2)	1,1039(2)	0,0382(14)
C196	0,5229(3)	0,7808(2)	1,0443(2)	0,0282(13)
C201	0,7018(3)	0,8216(2)	0,9526(2)	0,0310(13)
C202	0,7218(3)	0,8804(2)	0,9325(2)	0,0409(15)
C203	0,7757(3)	0,8905(3)	0,8843(3)	0,0508(17)
C204	0,8115(3)	0,8436(3)	0,8551(3)	0,0483(16)
C205	0,7923(3)	0,7844(2)	0,8778(3)	0,0484(16)
C206	0,7374(3)	0,7723(2)	0,9250(3)	0,0439(15)
C207	0,6853(4)	0,9343(3)	0,9636(3)	0,077(2)
C208	0,8692(4)	0,8552(3)	0,8012(3)	0,064(2)
C209	0,7172(4)	0,7078(3)	0,9461(3)	0,080(3)
C211	0,4464(3)	0,7736(2)	1,0369(2)	0,0296(13)
C212	0,3862(3)	0,8194(2)	1,0496(2)	0,0381(14)
C213	0,3144(3)	0,8118(3)	1,0459(2)	0,0453(15)
C214	0,2991(3)	0,7584(3)	1,0324(2)	0,0452(16)
C215	0,3586(3)	0,7129(3)	1,0203(2)	0,0400(15)
C216	0,4315(3)	0,7193(2)	1,0231(2)	0,0334(13)
C217	0,4009(4)	0,8776(3)	1,0677(3)	0,0567(18)
C218	0,2208(3)	0,7499(3)	1,0296(3)	0,0627(19)
C219	0,4950(3)	0,6668(2)	1,0090(2)	0,0407(15)

C401	1,0598(4)	0,8242(3)	0,2135(3)	0,067(2)
C402	1,0907(4)	0,8373(3)	0,2612(3)	0,0628(19)
C403	1,0452(3)	0,8513(3)	0,3128(3)	0,0529(17)
C404	0,9733(4)	0,8506(3)	0,3157(3)	0,0561(18)
C405	0,9422(4)	0,8361(3)	0,2691(3)	0,067(2)
C406	0,9857(4)	0,8237(3)	0,2178(3)	0,071(2)
C407	1,1082(5)	0,8085(4)	0,1572(3)	0,121(4)
C501	0,0845(7)	0,9710(9)	0,9528(7)	0,473(16)
C502	0,0796(6)	1,0077(5)	0,8925(8)	0,345(10)
C503	0,0317(7)	0,9977(5)	0,8538(4)	0,186(5)
C504	-0,0112(6)	0,9510(7)	0,8754(8)	0,381(12)
C505	-0,0062(9)	0,9144(5)	0,9357(9)	0,467(16)
C506	0,0416(11)	0,9244(7)	0,9745(5)	0,482(16)
C507	0,1276(7)	0,9721(6)	1,0071(5)	0,265(7)
C601	0,1896(6)	1,2125(4)	0,8286(4)	0,107(6)
C602	0,2097(7)	1,2504(4)	0,7719(5)	0,094(5)
C603	0,2573(7)	1,2239(5)	0,7285(4)	0,123(8)
C604	0,2849(6)	1,1594(5)	0,7419(5)	0,084(5)
C605	0,2649(7)	1,1214(4)	0,7986(5)	0,097(6)
C606	0,2172(7)	1,1480(4)	0,8419(4)	0,092(5)
C607	0,1393(11)	1,2419(7)	0,8766(7)	0,30(2)
C611	0,2375(8)	1,1990(6)	0,7817(6)	0,175(9)
C612	0,1886(9)	1,2418(5)	0,8100(7)	0,110(6)
C613	0,1529(10)	1,2209(7)	0,8677(7)	0,48(4)
C614	0,1660(9)	1,1572(7)	0,8972(6)	0,166(9)
C615	0,2149(10)	1,1144(5)	0,8690(7)	0,163(9)
C616	0,2506(9)	1,1353(6)	0,8112(7)	0,136(8)
C617	0,276(2)	1,2215(11)	0,7183(12)	0,41(3)
C701	0,0011(11)	0,6163(9)	0,9623(9)	0,341(5)
C702	0,0391(14)	0,6278(11)	1,0073(10)	0,341(5)

C703	0,0568(14)	0,6870(13)	1,0005(13)	0,341(5)
C704	0,0364(13)	0,7348(10)	0,9486(15)	0,341(5)
C705	-0,0016(15)	0,7234(10)	0,9036(11)	0,341(5)
C706	-0,0193(13)	0,6641(11)	0,9105(8)	0,341(5)
C707	-0,0186(17)	0,5515(10)	0,9700(16)	0,341(5)
C711	0,0062(11)	0,7001(9)	0,9912(9)	0,341(5)
C712	0,0618(12)	0,6562(12)	1,0232(11)	0,341(5)
C713	0,0651(15)	0,5921(11)	1,0286(12)	0,341(5)
C714	0,0127(18)	0,5720(9)	1,0021(12)	0,341(5)
C715	-0,0429(15)	0,6160(13)	0,9700(12)	0,341(5)
C716	-0,0462(11)	0,6800(12)	0,9646(9)	0,341(5)
C717	-0,0001(19)	0,7696(10)	0,9885(14)	0,341(5)
C801	0,5615(3)	0,8482(3)	0,4886(3)	0,0522(17)
C802	0,5681(3)	0,8058(3)	0,5459(3)	0,0569(18)
C803	0,5743(4)	0,8260(3)	0,5982(3)	0,066(2)
C804	0,5760(4)	0,8880(3)	0,5940(3)	0,075(2)
C805	0,5692(4)	0,9304(3)	0,5387(3)	0,068(2)
C806	0,5623(3)	0,9104(3)	0,4859(3)	0,0600(18)
C807	0,5530(4)	0,8269(3)	0,4312(3)	0,080(2)
C901	0,6351(4)	0,5541(3)	0,9243(3)	0,063(2)
C902	0,5798(4)	0,5165(3)	0,9391(3)	0,078(2)
C903	0,5201(5)	0,5283(4)	0,9037(4)	0,095(3)
C904	0,5137(5)	0,5766(4)	0,8526(3)	0,096(3)
C905	0,5664(5)	0,6138(4)	0,8368(3)	0,089(3)
C906	0,6266(4)	0,6022(3)	0,8723(3)	0,073(2)
C907	0,7003(5)	0,5413(3)	0,9616(4)	0,098(3)

Tabelle V.3.43: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **5b**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn1	0,0467(4)	0,0290(4)	0,0259(3)	-0,0117(3)	0,0025(3)	-0,0120(3)
Zn2	0,0443(4)	0,0259(4)	0,0368(4)	-0,0117(3)	0,0041(3)	-0,0076(3)
Zn3	0,0404(4)	0,0307(4)	0,0549(4)	-0,0144(3)	-0,0245(3)	0,0003(3)
N1	0,042(3)	0,020(2)	0,024(2)	-0,0057(18)	-0,004(2)	-0,007(2)
N2	0,038(3)	0,024(2)	0,023(2)	-0,0116(19)	0,000(2)	-0,004(2)
N3	0,036(3)	0,022(2)	0,027(2)	-0,0120(19)	0,000(2)	-0,004(2)
N4	0,038(3)	0,027(2)	0,031(2)	-0,020(2)	0,008(2)	-0,014(2)
N5	0,025(3)	0,027(2)	0,034(2)	-0,016(2)	-0,006(2)	-0,003(2)
N6	0,031(3)	0,024(2)	0,020(2)	-0,0094(18)	0,0046(19)	-0,005(2)
N7	0,026(3)	0,020(2)	0,042(3)	-0,011(2)	-0,004(2)	-0,007(2)
N8	0,044(3)	0,029(3)	0,038(3)	-0,017(2)	-0,002(2)	-0,009(2)
N9	0,038(3)	0,026(2)	0,030(2)	-0,009(2)	-0,007(2)	-0,001(2)
N10	0,034(3)	0,051(3)	0,051(3)	-0,020(2)	-0,009(2)	-0,011(3)
N11	0,028(3)	0,035(3)	0,041(3)	-0,013(2)	-0,013(2)	-0,008(2)
N12	0,040(3)	0,026(2)	0,032(2)	-0,007(2)	-0,018(2)	-0,001(2)
N13	0,038(3)	0,027(2)	0,047(3)	-0,017(2)	-0,023(2)	0,005(2)
N14	0,041(3)	0,026(2)	0,038(3)	-0,017(2)	-0,019(2)	0,008(2)
N15	0,040(3)	0,034(3)	0,037(3)	-0,015(2)	-0,020(2)	0,000(2)
N16	0,036(3)	0,029(2)	0,024(2)	-0,0132(19)	-0,001(2)	-0,012(2)
N17	0,033(3)	0,027(2)	0,027(2)	-0,0107(19)	-0,003(2)	-0,007(2)
N18	0,041(3)	0,033(3)	0,019(2)	-0,0080(19)	-0,007(2)	-0,006(2)
C11	0,038(4)	0,014(3)	0,037(3)	-0,006(2)	-0,003(3)	-0,003(3)
C12	0,042(4)	0,027(3)	0,042(3)	-0,017(3)	-0,012(3)	-0,004(3)
C13	0,043(4)	0,033(3)	0,072(4)	-0,017(3)	-0,012(3)	-0,005(3)
C14	0,064(5)	0,018(3)	0,089(5)	-0,010(3)	-0,025(4)	0,001(3)
C15	0,063(5)	0,026(3)	0,063(4)	-0,007(3)	-0,008(4)	-0,011(3)
C16	0,050(4)	0,022(3)	0,038(3)	-0,005(2)	-0,009(3)	-0,005(3)
C21	0,034(3)	0,019(3)	0,043(3)	-0,016(2)	-0,006(3)	0,001(3)
C22	0,044(4)	0,035(3)	0,033(3)	-0,011(3)	-0,016(3)	-0,003(3)
C23	0,046(4)	0,039(4)	0,058(4)	-0,015(3)	-0,020(3)	-0,006(3)
C24	0,039(4)	0,047(4)	0,055(4)	-0,015(3)	-0,006(3)	-0,012(3)
C25	0,047(4)	0,060(4)	0,045(4)	-0,018(3)	0,003(3)	-0,010(3)
C26	0,038(4)	0,040(3)	0,045(4)	-0,022(3)	-0,005(3)	-0,008(3)
C27	0,096(6)	0,066(4)	0,045(4)	-0,010(3)	-0,009(4)	-0,037(4)

C28	0,062(5)	0,075(5)	0,083(5)	-0,016(4)	-0,001(4)	-0,029(4)
C29	0,071(5)	0,087(5)	0,052(4)	-0,041(4)	0,001(4)	-0,029(4)
C31	0,049(4)	0,019(3)	0,037(3)	-0,002(2)	0,004(3)	-0,012(3)
C32	0,038(4)	0,030(3)	0,043(3)	-0,014(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C33	0,051(4)	0,044(4)	0,060(4)	-0,021(3)	-0,001(3)	-0,015(3)
C34	0,055(5)	0,040(4)	0,059(4)	-0,007(3)	0,008(4)	-0,011(3)
C35	0,067(5)	0,040(4)	0,044(4)	-0,010(3)	0,017(3)	-0,016(4)
C36	0,064(5)	0,029(3)	0,039(3)	-0,005(3)	0,003(3)	-0,017(3)
C37	0,052(4)	0,052(4)	0,049(4)	-0,018(3)	-0,005(3)	-0,009(3)
C38	0,078(6)	0,080(5)	0,098(6)	-0,037(5)	0,038(5)	-0,022(5)
C39	0,081(5)	0,051(4)	0,030(3)	-0,002(3)	-0,007(3)	-0,016(4)
C41	0,034(3)	0,026(3)	0,025(3)	-0,014(2)	-0,001(2)	-0,005(3)
C42	0,046(4)	0,023(3)	0,021(3)	-0,008(2)	0,009(3)	-0,008(3)
C43	0,039(3)	0,021(3)	0,028(3)	-0,009(2)	0,005(3)	-0,002(3)
C44	0,029(3)	0,024(3)	0,027(3)	-0,013(2)	0,001(2)	-0,006(2)
C45	0,036(3)	0,029(3)	0,025(3)	-0,010(2)	0,007(2)	-0,011(3)
C46	0,044(4)	0,020(3)	0,034(3)	-0,013(2)	0,007(3)	-0,014(3)
C51	0,026(3)	0,026(3)	0,021(3)	-0,010(2)	-0,001(2)	0,001(2)
C52	0,033(3)	0,034(3)	0,034(3)	-0,020(3)	0,001(3)	-0,004(3)
C53	0,040(4)	0,039(3)	0,034(3)	-0,023(3)	0,003(3)	-0,010(3)
C54	0,051(4)	0,045(4)	0,032(3)	-0,019(3)	0,009(3)	-0,004(3)
C55	0,046(4)	0,039(3)	0,030(3)	-0,008(3)	0,007(3)	-0,009(3)
C56	0,026(3)	0,034(3)	0,029(3)	-0,010(2)	-0,004(2)	-0,002(3)
C61	0,037(3)	0,036(3)	0,024(3)	-0,017(2)	0,002(3)	-0,012(3)
C62	0,029(3)	0,034(3)	0,036(3)	-0,017(3)	0,005(3)	-0,006(3)
C63	0,043(4)	0,027(3)	0,043(3)	-0,016(3)	-0,005(3)	-0,004(3)
C64	0,044(4)	0,039(3)	0,030(3)	-0,018(3)	-0,004(3)	-0,016(3)
C65	0,028(3)	0,052(4)	0,045(3)	-0,031(3)	0,000(3)	-0,011(3)
C66	0,036(4)	0,039(3)	0,033(3)	-0,022(3)	-0,003(3)	-0,007(3)
C67	0,039(4)	0,048(4)	0,049(4)	-0,016(3)	0,004(3)	-0,010(3)
C68	0,051(4)	0,051(4)	0,046(4)	-0,016(3)	-0,004(3)	-0,024(3)
C69	0,043(4)	0,044(4)	0,058(4)	-0,025(3)	-0,004(3)	-0,005(3)
C71	0,026(3)	0,029(3)	0,025(3)	-0,010(2)	-0,001(2)	-0,005(3)
C72	0,036(4)	0,037(3)	0,026(3)	-0,003(2)	-0,001(3)	-0,008(3)
C73	0,056(4)	0,029(3)	0,040(3)	-0,012(3)	0,002(3)	-0,005(3)
C74	0,057(4)	0,036(3)	0,033(3)	-0,011(3)	-0,002(3)	-0,009(3)

C75	0,050(4)	0,045(4)	0,033(3)	-0,009(3)	0,000(3)	-0,022(3)
C76	0,035(3)	0,038(3)	0,025(3)	-0,008(2)	0,004(3)	-0,009(3)
C77	0,040(4)	0,051(4)	0,051(4)	-0,007(3)	-0,006(3)	-0,001(3)
C78	0,105(6)	0,043(4)	0,066(4)	-0,022(3)	-0,002(4)	-0,027(4)
C79	0,041(4)	0,052(4)	0,049(4)	-0,014(3)	-0,009(3)	-0,010(3)
C81	0,042(4)	0,031(3)	0,048(4)	-0,009(3)	-0,005(3)	-0,006(3)
C82	0,039(4)	0,044(4)	0,056(4)	-0,003(3)	-0,015(3)	-0,011(3)
C83	0,056(5)	0,058(5)	0,119(6)	0,004(4)	-0,042(5)	-0,018(4)
C84	0,077(6)	0,068(6)	0,180(9)	0,026(6)	-0,082(6)	-0,014(5)
C85	0,072(6)	0,044(4)	0,139(7)	0,020(4)	-0,052(5)	-0,017(4)
C86	0,053(4)	0,033(4)	0,067(4)	-0,007(3)	-0,013(3)	-0,007(3)
C91	0,028(3)	0,033(3)	0,047(4)	-0,007(3)	-0,005(3)	-0,011(3)
C92	0,042(4)	0,050(4)	0,055(4)	-0,028(3)	-0,007(3)	-0,018(3)
C93	0,045(4)	0,050(4)	0,050(4)	-0,017(3)	0,008(3)	-0,028(3)
C94	0,034(4)	0,045(4)	0,044(3)	-0,014(3)	-0,001(3)	-0,020(3)
C95	0,043(4)	0,043(4)	0,043(3)	-0,021(3)	-0,006(3)	-0,006(3)
C96	0,047(4)	0,041(4)	0,047(4)	-0,012(3)	0,000(3)	-0,011(3)
C97	0,083(5)	0,070(5)	0,082(5)	-0,050(4)	0,028(4)	-0,029(4)
C98	0,055(4)	0,050(4)	0,068(4)	-0,012(3)	0,004(4)	-0,021(4)
C99	0,089(6)	0,074(5)	0,046(4)	-0,011(4)	0,011(4)	-0,021(4)
C101	0,044(4)	0,023(3)	0,043(3)	0,001(3)	0,002(3)	-0,004(3)
C102	0,058(4)	0,024(3)	0,050(4)	-0,004(3)	-0,011(3)	-0,003(3)
C103	0,049(4)	0,037(4)	0,057(4)	-0,004(3)	0,008(3)	-0,005(3)
C104	0,052(4)	0,031(3)	0,064(4)	0,000(3)	-0,010(3)	-0,010(3)
C105	0,071(5)	0,033(4)	0,057(4)	-0,019(3)	-0,008(4)	-0,006(4)
C106	0,046(4)	0,032(3)	0,047(4)	-0,002(3)	0,000(3)	0,000(3)
C107	0,105(6)	0,052(4)	0,061(4)	-0,027(4)	0,010(4)	-0,011(4)
C108	0,080(6)	0,068(5)	0,115(6)	-0,010(4)	-0,027(5)	-0,033(5)
C109	0,069(5)	0,069(5)	0,065(5)	-0,001(4)	0,020(4)	-0,004(4)
C111	0,031(3)	0,023(3)	0,037(3)	-0,011(2)	-0,007(3)	-0,001(3)
C112	0,047(4)	0,027(3)	0,031(3)	-0,006(2)	0,001(3)	-0,016(3)
C113	0,042(4)	0,026(3)	0,030(3)	0,001(2)	-0,005(3)	-0,005(3)
C114	0,034(3)	0,030(3)	0,029(3)	-0,009(2)	-0,013(3)	-0,003(3)
C115	0,042(4)	0,026(3)	0,038(3)	-0,009(2)	-0,005(3)	-0,013(3)
C116	0,033(3)	0,026(3)	0,039(3)	-0,012(2)	-0,003(3)	-0,003(3)
C121	0,051(4)	0,066(5)	0,059(4)	-0,029(4)	-0,007(3)	-0,024(4)

C122	0,047(4)	0,082(5)	0,066(5)	0,002(4)	0,003(4)	-0,041(4)
C123	0,127(8)	0,092(6)	0,089(6)	-0,015(5)	0,012(6)	-0,058(6)
C124	0,081(6)	0,139(8)	0,087(6)	-0,010(6)	0,049(5)	-0,059(6)
C125	0,119(8)	0,109(7)	0,085(6)	-0,024(5)	0,005(5)	-0,081(6)
C126	0,053(4)	0,082(5)	0,042(4)	-0,006(4)	0,005(3)	-0,044(4)
C131	0,050(5)	0,064(5)	0,071(5)	-0,021(4)	-0,011(4)	-0,006(4)
C132	0,054(5)	0,098(6)	0,041(4)	-0,017(4)	-0,001(3)	-0,022(4)
C133	0,117(7)	0,075(5)	0,057(5)	-0,027(4)	-0,022(5)	-0,015(5)
C134	0,126(8)	0,091(6)	0,107(7)	-0,048(5)	-0,053(6)	0,001(6)
C135	0,092(7)	0,096(6)	0,085(6)	-0,016(5)	-0,037(5)	-0,004(5)
C136	0,075(6)	0,068(5)	0,104(6)	-0,037(5)	-0,041(5)	-0,001(5)
C137	0,174(9)	0,095(6)	0,058(5)	0,016(4)	-0,046(5)	-0,072(6)
C138	0,164(10)	0,089(7)	0,214(11)	-0,075(7)	-0,089(8)	0,014(7)
C139	0,123(8)	0,102(6)	0,119(7)	-0,043(5)	-0,068(6)	0,000(6)
C141	0,079(5)	0,045(4)	0,040(4)	-0,006(3)	-0,007(3)	-0,028(4)
C142	0,099(6)	0,069(5)	0,048(4)	-0,012(4)	-0,017(4)	-0,042(5)
C143	0,206(11)	0,047(5)	0,046(4)	-0,007(4)	-0,049(5)	-0,029(6)
C144	0,227(11)	0,029(4)	0,032(4)	-0,006(3)	-0,042(5)	0,013(5)
C145	0,152(8)	0,032(4)	0,040(4)	0,005(3)	-0,021(4)	0,006(4)
C146	0,100(6)	0,029(3)	0,037(3)	-0,005(3)	-0,006(4)	-0,024(4)
C147	0,106(7)	0,131(8)	0,101(6)	-0,028(6)	-0,039(5)	-0,057(6)
C148	0,347(16)	0,059(5)	0,073(6)	-0,043(4)	-0,071(7)	0,079(7)
C149	0,095(6)	0,047(4)	0,041(4)	-0,010(3)	-0,017(4)	-0,010(4)
C151	0,024(3)	0,039(3)	0,035(3)	-0,010(3)	-0,018(2)	0,005(3)
C152	0,031(3)	0,043(3)	0,041(3)	-0,017(3)	-0,011(3)	-0,002(3)
C153	0,046(4)	0,052(4)	0,036(3)	-0,016(3)	-0,012(3)	-0,008(3)
C154	0,051(4)	0,056(4)	0,035(3)	-0,001(3)	-0,026(3)	0,002(3)
C155	0,055(4)	0,031(3)	0,044(4)	0,005(3)	-0,026(3)	-0,004(3)
C156	0,030(3)	0,034(3)	0,035(3)	-0,004(3)	-0,009(3)	-0,005(3)
C161	0,033(3)	0,045(4)	0,038(3)	-0,024(3)	-0,022(3)	0,008(3)
C162	0,038(4)	0,046(4)	0,043(3)	-0,025(3)	-0,016(3)	0,000(3)
C163	0,050(4)	0,046(4)	0,042(3)	-0,017(3)	-0,014(3)	-0,005(3)
C164	0,053(4)	0,049(4)	0,036(3)	-0,022(3)	-0,012(3)	0,003(3)
C165	0,034(4)	0,060(4)	0,041(3)	-0,026(3)	-0,010(3)	0,007(3)
C166	0,042(4)	0,051(4)	0,033(3)	-0,022(3)	-0,009(3)	-0,001(3)
C167	0,050(4)	0,056(4)	0,059(4)	-0,014(3)	-0,014(3)	-0,010(4)

C168	0,077(5)	0,053(4)	0,057(4)	-0,020(3)	-0,024(4)	0,021(4)
C169	0,044(4)	0,059(4)	0,072(5)	-0,018(4)	-0,014(3)	-0,009(4)
C171	0,029(3)	0,023(3)	0,044(3)	0,001(2)	-0,016(3)	-0,004(3)
C172	0,034(4)	0,039(4)	0,065(4)	-0,014(3)	-0,007(3)	-0,012(3)
C173	0,038(4)	0,048(4)	0,083(5)	-0,034(4)	-0,004(3)	0,003(3)
C174	0,051(4)	0,028(3)	0,068(4)	-0,014(3)	-0,027(3)	0,008(3)
C175	0,050(4)	0,036(4)	0,055(4)	0,006(3)	-0,029(3)	-0,013(3)
C176	0,036(4)	0,038(3)	0,040(3)	-0,001(3)	-0,017(3)	-0,008(3)
C177	0,056(5)	0,083(5)	0,090(5)	-0,047(4)	0,012(4)	-0,028(4)
C178	0,088(6)	0,041(4)	0,114(6)	-0,040(4)	-0,055(5)	0,015(4)
C179	0,048(4)	0,075(5)	0,045(4)	0,003(3)	-0,011(3)	-0,025(4)
C181	0,035(3)	0,025(3)	0,034(3)	-0,014(2)	-0,010(3)	-0,001(3)
C182	0,065(4)	0,037(3)	0,041(3)	-0,002(3)	-0,023(3)	-0,023(3)
C183	0,053(4)	0,045(4)	0,029(3)	0,002(3)	-0,014(3)	-0,019(3)
C184	0,033(3)	0,024(3)	0,029(3)	-0,011(2)	-0,007(2)	-0,003(3)
C185	0,053(4)	0,037(3)	0,033(3)	-0,002(3)	-0,008(3)	-0,018(3)
C186	0,067(4)	0,039(3)	0,027(3)	-0,006(3)	-0,019(3)	-0,019(3)
C191	0,035(3)	0,021(3)	0,024(3)	-0,008(2)	-0,005(2)	-0,004(3)
C192	0,043(4)	0,018(3)	0,026(3)	-0,007(2)	-0,005(3)	-0,005(3)
C193	0,047(4)	0,044(3)	0,033(3)	-0,010(3)	-0,014(3)	-0,012(3)
C194	0,064(4)	0,044(4)	0,026(3)	-0,011(3)	-0,014(3)	-0,006(3)
C195	0,051(4)	0,040(3)	0,026(3)	-0,008(3)	-0,008(3)	-0,010(3)
C196	0,043(4)	0,019(3)	0,026(3)	-0,014(2)	-0,006(3)	0,000(3)
C201	0,033(3)	0,034(3)	0,028(3)	-0,011(2)	-0,009(2)	-0,001(3)
C202	0,054(4)	0,038(3)	0,034(3)	-0,017(3)	0,012(3)	-0,012(3)
C203	0,057(4)	0,035(3)	0,068(4)	-0,023(3)	0,009(4)	-0,017(3)
C204	0,055(4)	0,044(4)	0,053(4)	-0,022(3)	0,006(3)	-0,017(3)
C205	0,059(4)	0,034(3)	0,054(4)	-0,021(3)	0,007(3)	-0,005(3)
C206	0,055(4)	0,032(3)	0,048(4)	-0,017(3)	0,005(3)	-0,011(3)
C207	0,110(6)	0,042(4)	0,083(5)	-0,036(4)	0,043(5)	-0,023(4)
C208	0,065(5)	0,064(4)	0,070(5)	-0,032(4)	0,026(4)	-0,023(4)
C209	0,097(6)	0,047(4)	0,106(6)	-0,047(4)	0,049(5)	-0,031(4)
C211	0,040(4)	0,029(3)	0,018(3)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,009(3)
C212	0,053(4)	0,035(3)	0,031(3)	-0,011(3)	0,001(3)	-0,015(3)
C213	0,045(4)	0,053(4)	0,039(3)	-0,021(3)	0,004(3)	-0,003(3)
C214	0,045(4)	0,064(4)	0,032(3)	-0,014(3)	0,005(3)	-0,024(3)

C215	0,057(4)	0,043(4)	0,029(3)	-0,012(3)	0,000(3)	-0,028(3)
C216	0,052(4)	0,033(3)	0,018(3)	-0,007(2)	-0,007(3)	-0,011(3)
C217	0,070(5)	0,045(4)	0,062(4)	-0,033(3)	0,000(4)	-0,005(4)
C218	0,056(5)	0,083(5)	0,061(4)	-0,030(4)	-0,001(4)	-0,026(4)
C219	0,068(4)	0,028(3)	0,028(3)	-0,009(2)	-0,012(3)	-0,005(3)
C401	0,082(6)	0,055(4)	0,052(4)	-0,005(3)	0,004(4)	-0,002(4)
C402	0,058(5)	0,042(4)	0,085(5)	-0,008(4)	0,000(4)	-0,012(4)
C403	0,056(5)	0,052(4)	0,052(4)	-0,013(3)	-0,010(3)	-0,010(4)
C404	0,059(5)	0,059(4)	0,047(4)	-0,009(3)	-0,004(3)	-0,007(4)
C405	0,051(5)	0,081(5)	0,067(5)	-0,005(4)	-0,015(4)	-0,018(4)
C406	0,082(6)	0,067(5)	0,062(5)	-0,015(4)	-0,021(4)	-0,003(5)
C407	0,174(10)	0,106(7)	0,059(5)	-0,023(5)	0,023(6)	0,011(7)
C801	0,039(4)	0,053(4)	0,070(4)	-0,025(4)	0,003(3)	-0,009(3)
C802	0,053(4)	0,051(4)	0,064(4)	-0,007(3)	-0,008(4)	-0,008(4)
C803	0,057(5)	0,070(5)	0,068(5)	-0,015(4)	-0,026(4)	0,006(4)
C804	0,066(5)	0,080(5)	0,088(6)	-0,038(5)	-0,025(4)	0,003(5)
C805	0,061(5)	0,047(4)	0,101(6)	-0,030(4)	-0,011(4)	-0,003(4)
C806	0,055(5)	0,061(4)	0,065(4)	-0,017(4)	0,000(4)	-0,012(4)
C807	0,097(6)	0,095(6)	0,060(5)	-0,026(4)	0,006(4)	-0,038(5)
C901	0,087(6)	0,039(4)	0,063(5)	-0,020(3)	0,006(4)	-0,006(4)
C902	0,101(7)	0,054(5)	0,075(5)	-0,023(4)	0,001(5)	-0,002(5)
C903	0,112(8)	0,094(6)	0,096(7)	-0,058(5)	0,006(6)	-0,020(6)
C904	0,096(7)	0,133(8)	0,070(6)	-0,061(6)	-0,009(5)	-0,002(6)
C905	0,102(7)	0,105(7)	0,054(5)	-0,033(5)	0,007(5)	0,004(6)
C906	0,096(6)	0,064(5)	0,059(5)	-0,020(4)	0,012(4)	-0,018(5)
C907	0,128(8)	0,060(5)	0,099(6)	-0,003(4)	-0,026(6)	-0,010(5)

Tabelle V.3.44: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Verbindung **5b**.

Zn1	N16	2,011(4)	C105	C106	1,367(7)
Zn1	N1	2,031(4)	C106	C109	1,515(7)
Zn1	N18	2,053(4)	C111	C116	1,377(6)
Zn1	N3	2,054(4)	C111	C112	1,396(6)
Zn2	N7	2,017(4)	C112	C113	1,367(7)
Zn2	N4	2,023(4)	C113	C114	1,382(6)
Zn2	N9	2,053(4)	C114	C115	1,414(6)

Zn2	N6	2,066(4)	C115	C116	1,362(7)
Zn2	N8	2,524(4)	C121	C126	1,405(8)
Zn3	N13	2,042(4)	C121	C122	1,455(8)
Zn3	N12	2,046(4)	C122	C123	1,305(8)
Zn3	N15	2,064(4)	C122	C131	1,457(8)
Zn3	N10	2,164(5)	C123	C124	1,398(10)
N1	N2	1,338(5)	C124	C125	1,458(10)
N1	C11	1,411(5)	C125	C126	1,404(8)
N2	N3	1,305(5)	C126	C141	1,512(8)
N3	C41	1,418(5)	C131	C132	1,426(8)
N4	N5	1,326(5)	C131	C136	1,427(9)
N4	C51	1,403(5)	C132	C133	1,340(8)
N5	N6	1,296(5)	C132	C137	1,509(9)
N6	C44	1,412(5)	C133	C134	1,394(9)
N7	N8	1,324(5)	C134	C135	1,398(9)
N7	C81	1,403(6)	C134	C138	1,487(10)
N8	N9	1,307(5)	C135	C136	1,395(9)
N9	C111	1,402(6)	C136	C139	1,523(9)
N10	N11	1,294(5)	C141	C142	1,375(8)
N10	C121	1,371(7)	C141	C146	1,397(8)
N11	N12	1,294(5)	C142	C143	1,413(9)
N12	C114	1,419(6)	C142	C147	1,492(10)
N13	N14	1,319(5)	C143	C144	1,370(11)
N13	C151	1,422(6)	C144	C145	1,396(9)
N14	N15	1,314(5)	C144	C148	1,554(10)
N15	C181	1,419(6)	C145	C146	1,399(8)
N16	N17	1,325(5)	C146	C149	1,538(8)
N16	C191	1,426(6)	C151	C156	1,395(6)
N17	N18	1,306(5)	C151	C152	1,417(6)
N18	C184	1,407(6)	C152	C153	1,384(7)
C11	C12	1,398(7)	C152	C161	1,511(7)
C11	C16	1,406(7)	C153	C154	1,374(7)
C12	C13	1,408(7)	C154	C155	1,379(7)
C12	C21	1,471(7)	C155	C156	1,407(7)
C13	C14	1,358(7)	C156	C171	1,510(7)
C14	C15	1,366(8)	C161	C162	1,379(7)

C15	C16	1,417(7)	C161	C166	1,388(7)
C16	C31	1,502(7)	C162	C163	1,405(7)
C21	C26	1,415(6)	C162	C167	1,505(7)
C21	C22	1,416(7)	C163	C164	1,367(7)
C22	C23	1,364(7)	C164	C165	1,370(7)
C22	C27	1,506(7)	C164	C168	1,511(7)
C23	C24	1,386(7)	C165	C166	1,399(7)
C24	C25	1,386(7)	C166	C169	1,492(7)
C24	C28	1,500(7)	C171	C176	1,382(7)
C25	C26	1,372(7)	C171	C172	1,402(7)
C26	C29	1,514(7)	C172	C173	1,407(7)
C31	C32	1,371(7)	C172	C177	1,475(7)
C31	C36	1,426(7)	C173	C174	1,368(7)
C32	C33	1,360(7)	C174	C175	1,374(7)
C32	C37	1,513(7)	C174	C178	1,516(7)
C33	C34	1,406(7)	C175	C176	1,398(7)
C34	C35	1,375(8)	C176	C179	1,513(7)
C34	C38	1,510(8)	C181	C186	1,383(6)
C35	C36	1,362(8)	C181	C182	1,385(6)
C36	C39	1,535(8)	C182	C183	1,385(7)
C41	C42	1,384(6)	C183	C184	1,372(6)
C41	C46	1,397(6)	C184	C185	1,406(6)
C42	C43	1,380(6)	C185	C186	1,376(7)
C43	C44	1,392(6)	C191	C192	1,391(7)
C44	C45	1,386(6)	C191	C196	1,415(6)
C45	C46	1,381(6)	C192	C193	1,393(6)
C51	C52	1,411(6)	C192	C201	1,508(6)
C51	C56	1,419(6)	C193	C194	1,379(7)
C52	C53	1,399(6)	C194	C195	1,385(7)
C52	C61	1,487(6)	C195	C196	1,384(6)
C53	C54	1,370(7)	C196	C211	1,484(7)
C54	C55	1,383(7)	C201	C202	1,384(6)
C55	C56	1,408(6)	C201	C206	1,403(6)
C56	C71	1,506(6)	C202	C203	1,383(7)
C61	C66	1,403(7)	C202	C207	1,532(7)
C61	C62	1,415(7)	C203	C204	1,383(7)

C62	C63	1,371(6)	C204	C205	1,391(7)
C62	C67	1,507(7)	C204	C208	1,516(7)
C63	C64	1,388(7)	C205	C206	1,387(7)
C64	C65	1,393(7)	C206	C209	1,504(7)
C64	C68	1,492(7)	C211	C212	1,400(7)
C65	C66	1,390(7)	C211	C216	1,406(6)
C66	C69	1,513(7)	C212	C213	1,383(7)
C71	C76	1,392(7)	C212	C217	1,533(7)
C71	C72	1,399(6)	C213	C214	1,387(7)
C72	C73	1,400(7)	C214	C215	1,385(7)
C72	C77	1,516(7)	C214	C218	1,504(8)
C73	C74	1,377(7)	C215	C216	1,391(7)
C74	C75	1,371(7)	C216	C219	1,541(7)
C74	C78	1,510(7)	C401	C406	1,361(9)
C75	C76	1,407(6)	C401	C402	1,383(9)
C76	C79	1,525(7)	C401	C407	1,525(8)
C81	C82	1,408(7)	C402	C403	1,405(8)
C81	C86	1,413(7)	C403	C404	1,322(8)
C82	C83	1,382(8)	C404	C405	1,377(8)
C82	C91	1,499(7)	C405	C406	1,372(8)
C83	C84	1,378(8)	C501	C507	1,532(5)
C84	C85	1,391(9)	C601	C607	1,519(5)
C85	C86	1,376(8)	C611	C617	1,518(5)
C86	C101	1,498(7)	C701	C707	1,524(5)
C91	C92	1,378(7)	C711	C717	1,512(5)
C91	C96	1,414(7)	C801	C806	1,374(7)
C92	C93	1,397(7)	C801	C802	1,386(8)
C92	C97	1,506(7)	C801	C807	1,509(8)
C93	C94	1,373(7)	C802	C803	1,376(8)
C94	C95	1,379(6)	C803	C804	1,366(8)
C94	C98	1,512(7)	C804	C805	1,353(8)
C95	C96	1,395(7)	C805	C806	1,387(8)
C96	C99	1,514(7)	C901	C906	1,367(8)
C101	C102	1,397(7)	C901	C902	1,407(9)
C101	C106	1,408(7)	C901	C907	1,483(9)
C102	C103	1,376(7)	C902	C903	1,375(10)

C102		C107	1,531(7)	C903		C904	1,355(10)
C103		C104	1,383(7)	C904		C905	1,364(10)
C104		C105	1,383(7)	C905		C906	1,383(10)
C104		C108	1,483(8)				
N16	Zn1	N1	155,68(14)	C103	C102	C101	120,0(5)
N16	Zn1	N18	62,15(15)	C103	C102	C107	119,9(5)
N1	Zn1	N18	133,94(16)	C101	C102	C107	120,1(5)
N16	Zn1	N3	136,54(15)	C102	C103	C104	122,7(6)
N1	Zn1	N3	62,39(15)	C103	C104	C105	115,9(6)
N18	Zn1	N3	108,68(15)	C103	C104	C108	121,8(6)
N7	Zn2	N4	151,01(16)	C105	C104	C108	122,2(6)
N7	Zn2	N9	62,50(16)	C106	C105	C104	124,0(6)
N4	Zn2	N9	138,42(17)	C105	C106	C101	118,9(5)
N7	Zn2	N6	136,84(15)	C105	C106	C109	121,6(6)
N4	Zn2	N6	61,84(14)	C101	C106	C109	119,5(6)
N9	Zn2	N6	114,11(15)	C116	C111	C112	118,0(5)
N7	Zn2	N8	31,45(14)	C116	C111	N9	125,7(5)
N4	Zn2	N8	162,27(14)	C112	C111	N9	116,3(5)
N9	Zn2	N8	31,06(14)	C113	C112	C111	120,9(5)
N6	Zn2	N8	130,92(13)	C112	C113	C114	120,8(5)
N13	Zn3	N12	133,02(17)	C113	C114	C115	118,6(5)
N13	Zn3	N15	61,73(16)	C113	C114	N12	118,8(5)
N12	Zn3	N15	109,63(16)	C115	C114	N12	122,5(5)
N13	Zn3	N10	161,19(17)	C116	C115	C114	119,4(5)
N12	Zn3	N10	59,87(17)	C115	C116	C111	122,2(5)
N15	Zn3	N10	132,05(16)	N10	C121	C126	123,8(5)
N2	N1	C11	117,0(4)	N10	C121	C122	115,9(5)
N2	N1	Zn1	95,3(3)	C126	C121	C122	120,3(6)
C11	N1	Zn1	146,4(3)	C123	C122	C121	118,1(7)
N3	N2	N1	106,4(3)	C123	C122	C131	119,1(7)
N2	N3	C41	117,2(4)	C121	C122	C131	122,7(6)
N2	N3	Zn1	95,3(3)	C122	C123	C124	125,8(8)
C41	N3	Zn1	144,5(3)	C123	C124	C125	116,2(7)
N5	N4	C51	120,5(4)	C126	C125	C124	119,9(7)
N5	N4	Zn2	96,3(3)	C125	C126	C121	119,2(6)
C51	N4	Zn2	142,9(3)	C125	C126	C141	116,3(6)

N6	N5	N4	106,5(3)	C121	C126	C141	124,0(5)
N5	N6	C44	119,4(4)	C132	C131	C136	118,4(6)
N5	N6	Zn2	95,3(2)	C132	C131	C122	119,8(6)
C44	N6	Zn2	145,3(3)	C136	C131	C122	121,7(6)
N8	N7	C81	118,2(4)	C133	C132	C131	118,1(7)
N8	N7	Zn2	95,9(3)	C133	C132	C137	123,1(7)
C81	N7	Zn2	145,1(3)	C131	C132	C137	118,7(7)
N9	N8	N7	106,8(4)	C132	C133	C134	126,0(7)
N9	N8	Zn2	54,2(2)	C133	C134	C135	115,9(7)
N7	N8	Zn2	52,6(2)	C133	C134	C138	123,2(7)
N8	N9	C111	117,7(4)	C135	C134	C138	120,5(8)
N8	N9	Zn2	94,8(3)	C136	C135	C134	121,5(7)
C111	N9	Zn2	147,3(3)	C135	C136	C131	119,8(7)
N11	N10	C121	115,1(5)	C135	C136	C139	118,5(7)
N11	N10	Zn3	92,5(3)	C131	C136	C139	121,8(6)
C121	N10	Zn3	149,9(4)	C142	C141	C146	120,9(6)
N12	N11	N10	108,7(4)	C142	C141	C126	117,5(6)
N11	N12	C114	118,1(4)	C146	C141	C126	121,4(5)
N11	N12	Zn3	98,1(3)	C141	C142	C143	118,2(7)
C114	N12	Zn3	140,8(3)	C141	C142	C147	121,0(7)
N14	N13	C151	116,3(4)	C143	C142	C147	120,8(6)
N14	N13	Zn3	96,1(3)	C144	C143	C142	121,9(6)
C151	N13	Zn3	147,2(3)	C143	C144	C145	119,4(7)
N15	N14	N13	106,3(4)	C143	C144	C148	121,7(7)
N14	N15	C181	116,0(4)	C145	C144	C148	118,7(9)
N14	N15	Zn3	95,2(3)	C144	C145	C146	119,6(8)
C181	N15	Zn3	145,8(3)	C141	C146	C145	119,9(6)
N17	N16	C191	117,5(4)	C141	C146	C149	121,6(5)
N17	N16	Zn1	96,5(3)	C145	C146	C149	118,4(6)
C191	N16	Zn1	145,3(3)	C156	C151	C152	119,8(5)
N18	N17	N16	105,8(4)	C156	C151	N13	124,7(4)
N17	N18	C184	116,7(4)	C152	C151	N13	115,5(4)
N17	N18	Zn1	95,1(3)	C153	C152	C151	119,7(5)
C184	N18	Zn1	146,6(3)	C153	C152	C161	120,9(5)
C12	C11	C16	121,4(4)	C151	C152	C161	119,0(4)
C12	C11	N1	115,0(4)	C154	C153	C152	121,0(5)

C16	C11	N1	123,4(5)	C153	C154	C155	119,2(5)
C11	C12	C13	118,9(5)	C154	C155	C156	122,2(5)
C11	C12	C21	121,3(4)	C151	C156	C155	117,9(5)
C13	C12	C21	119,5(5)	C151	C156	C171	125,5(4)
C14	C13	C12	120,4(6)	C155	C156	C171	116,6(4)
C13	C14	C15	120,6(5)	C162	C161	C166	121,3(5)
C14	C15	C16	122,1(6)	C162	C161	C152	121,0(5)
C11	C16	C15	116,4(5)	C166	C161	C152	117,6(5)
C11	C16	C31	125,3(4)	C161	C162	C163	118,7(5)
C15	C16	C31	118,2(5)	C161	C162	C167	122,2(5)
C26	C21	C22	117,3(5)	C163	C162	C167	119,1(5)
C26	C21	C12	121,9(4)	C164	C163	C162	121,3(6)
C22	C21	C12	120,6(4)	C163	C164	C165	118,7(5)
C23	C22	C21	120,2(5)	C163	C164	C168	120,7(6)
C23	C22	C27	120,2(5)	C165	C164	C168	120,6(6)
C21	C22	C27	119,6(5)	C164	C165	C166	122,4(5)
C22	C23	C24	123,1(5)	C161	C166	C165	117,7(5)
C25	C24	C23	116,4(5)	C161	C166	C169	122,6(5)
C25	C24	C28	122,4(5)	C165	C166	C169	119,7(5)
C23	C24	C28	121,2(5)	C176	C171	C172	120,3(5)
C26	C25	C24	123,0(5)	C176	C171	C156	120,6(5)
C25	C26	C21	119,9(5)	C172	C171	C156	119,0(5)
C25	C26	C29	121,3(5)	C171	C172	C173	117,9(5)
C21	C26	C29	118,8(5)	C171	C172	C177	122,3(5)
C32	C31	C36	119,5(5)	C173	C172	C177	119,7(5)
C32	C31	C16	120,1(5)	C174	C173	C172	122,4(5)
C36	C31	C16	120,3(5)	C173	C174	C175	118,3(5)
C33	C32	C31	119,2(5)	C173	C174	C178	121,5(6)
C33	C32	C37	121,0(5)	C175	C174	C178	120,3(6)
C31	C32	C37	119,7(5)	C174	C175	C176	121,8(5)
C32	C33	C34	123,4(6)	C171	C176	C175	119,3(5)
C35	C34	C33	115,9(6)	C171	C176	C179	120,4(5)
C35	C34	C38	123,6(6)	C175	C176	C179	120,4(5)
C33	C34	C38	120,6(6)	C186	C181	C182	119,0(5)
C36	C35	C34	123,2(5)	C186	C181	N15	124,1(4)
C35	C36	C31	118,8(6)	C182	C181	N15	116,9(4)

C35	C36	C39	121,4(5)	C183	C182	C181	121,0(5)
C31	C36	C39	119,8(5)	C184	C183	C182	120,5(5)
C42	C41	C46	119,2(4)	C183	C184	C185	118,2(5)
C42	C41	N3	116,0(4)	C183	C184	N18	125,7(4)
C46	C41	N3	124,7(4)	C185	C184	N18	116,1(4)
C43	C42	C41	120,8(4)	C186	C185	C184	121,3(5)
C42	C43	C44	119,6(4)	C185	C186	C181	119,9(5)
C45	C44	C43	120,1(4)	C192	C191	C196	120,5(4)
C45	C44	N6	124,2(4)	C192	C191	N16	114,9(4)
C43	C44	N6	115,7(4)	C196	C191	N16	124,6(5)
C46	C45	C44	119,9(4)	C191	C192	C193	119,6(5)
C45	C46	C41	120,3(4)	C191	C192	C201	121,1(4)
N4	C51	C52	114,1(4)	C193	C192	C201	119,2(5)
N4	C51	C56	125,3(4)	C194	C193	C192	120,5(5)
C52	C51	C56	120,4(4)	C193	C194	C195	119,5(5)
C53	C52	C51	118,6(5)	C196	C195	C194	122,1(5)
C53	C52	C61	119,4(4)	C195	C196	C191	117,8(5)
C51	C52	C61	121,6(4)	C195	C196	C211	117,9(5)
C54	C53	C52	121,7(5)	C191	C196	C211	124,3(4)
C53	C54	C55	119,8(5)	C202	C201	C206	119,9(5)
C54	C55	C56	121,5(5)	C202	C201	C192	123,0(4)
C55	C56	C51	117,9(4)	C206	C201	C192	117,1(4)
C55	C56	C71	115,9(4)	C203	C202	C201	119,7(5)
C51	C56	C71	126,2(4)	C203	C202	C207	119,7(5)
C66	C61	C62	118,4(5)	C201	C202	C207	120,6(5)
C66	C61	C52	120,3(5)	C204	C203	C202	122,4(5)
C62	C61	C52	120,7(5)	C203	C204	C205	116,6(5)
C63	C62	C61	118,9(5)	C203	C204	C208	122,3(5)
C63	C62	C67	120,9(5)	C205	C204	C208	121,1(5)
C61	C62	C67	120,3(5)	C206	C205	C204	123,0(5)
C62	C63	C64	124,2(5)	C205	C206	C201	118,2(5)
C63	C64	C65	116,2(5)	C205	C206	C209	120,7(5)
C63	C64	C68	122,5(5)	C201	C206	C209	121,1(5)
C65	C64	C68	121,2(5)	C212	C211	C216	118,2(5)
C66	C65	C64	122,0(5)	C212	C211	C196	119,4(4)
C65	C66	C61	120,2(5)	C216	C211	C196	122,2(5)

C65	C66	C69	118,2(5)	C213	C212	C211	120,1(5)
C61	C66	C69	121,6(5)	C213	C212	C217	120,7(5)
C76	C71	C72	119,1(5)	C211	C212	C217	119,2(5)
C76	C71	C56	119,9(4)	C212	C213	C214	122,1(5)
C72	C71	C56	120,8(4)	C215	C214	C213	117,8(5)
C71	C72	C73	119,3(5)	C215	C214	C218	120,3(5)
C71	C72	C77	121,4(5)	C213	C214	C218	121,9(6)
C73	C72	C77	119,2(5)	C214	C215	C216	121,5(5)
C74	C73	C72	122,2(5)	C215	C216	C211	120,3(5)
C75	C74	C73	117,7(5)	C215	C216	C219	118,7(5)
C75	C74	C78	121,7(6)	C211	C216	C219	121,0(5)
C73	C74	C78	120,6(5)	C406	C401	C402	119,5(6)
C74	C75	C76	122,2(5)	C406	C401	C407	119,9(7)
C71	C76	C75	119,3(5)	C402	C401	C407	120,5(7)
C71	C76	C79	121,5(5)	C401	C402	C403	119,6(7)
C75	C76	C79	119,1(5)	C404	C403	C402	119,6(6)
N7	C81	C82	115,0(5)	C403	C404	C405	121,2(6)
N7	C81	C86	125,8(5)	C406	C405	C404	120,0(7)
C82	C81	C86	119,1(5)	C401	C406	C405	120,1(7)
C83	C82	C81	119,9(5)	C502	C501	C507	132,8(17)
C83	C82	C91	119,1(5)	C506	C501	C507	107,1(17)
C81	C82	C91	120,9(5)	C602	C601	C607	119,9(2)
C84	C83	C82	120,8(6)	C606	C601	C607	120,1(2)
C83	C84	C85	119,5(7)	C612	C611	C617	120,1(2)
C86	C85	C84	121,3(6)	C616	C611	C617	119,8(2)
C85	C86	C81	119,3(6)	C702	C701	C707	120,0(2)
C85	C86	C101	117,3(5)	C706	C701	C707	120,0(2)
C81	C86	C101	123,4(5)	C712	C711	C717	120,0(2)
C92	C91	C96	120,2(5)	C716	C711	C717	119,9(2)
C92	C91	C82	121,6(5)	C806	C801	C802	118,0(6)
C96	C91	C82	118,1(5)	C806	C801	C807	121,0(6)
C91	C92	C93	119,0(5)	C802	C801	C807	121,0(6)
C91	C92	C97	120,2(5)	C803	C802	C801	120,6(6)
C93	C92	C97	120,8(5)	C804	C803	C802	120,3(7)
C94	C93	C92	122,1(5)	C805	C804	C803	120,2(7)
C93	C94	C95	118,2(5)	C804	C805	C806	119,8(6)

C93	C94	C98	121,6(5)	C801	C806	C805	121,2(6)
C95	C94	C98	120,2(5)	C906	C901	C902	116,3(7)
C94	C95	C96	121,9(5)	C906	C901	C907	121,5(7)
C95	C96	C91	118,3(5)	C902	C901	C907	122,1(6)
C95	C96	C99	120,4(5)	C903	C902	C901	121,7(7)
C91	C96	C99	121,3(5)	C904	C903	C902	120,1(8)
C102	C101	C106	118,4(5)	C903	C904	C905	119,6(9)
C102	C101	C86	121,5(5)	C904	C905	C906	120,5(8)
C106	C101	C86	120,0(5)	C901	C906	C905	121,7(8)

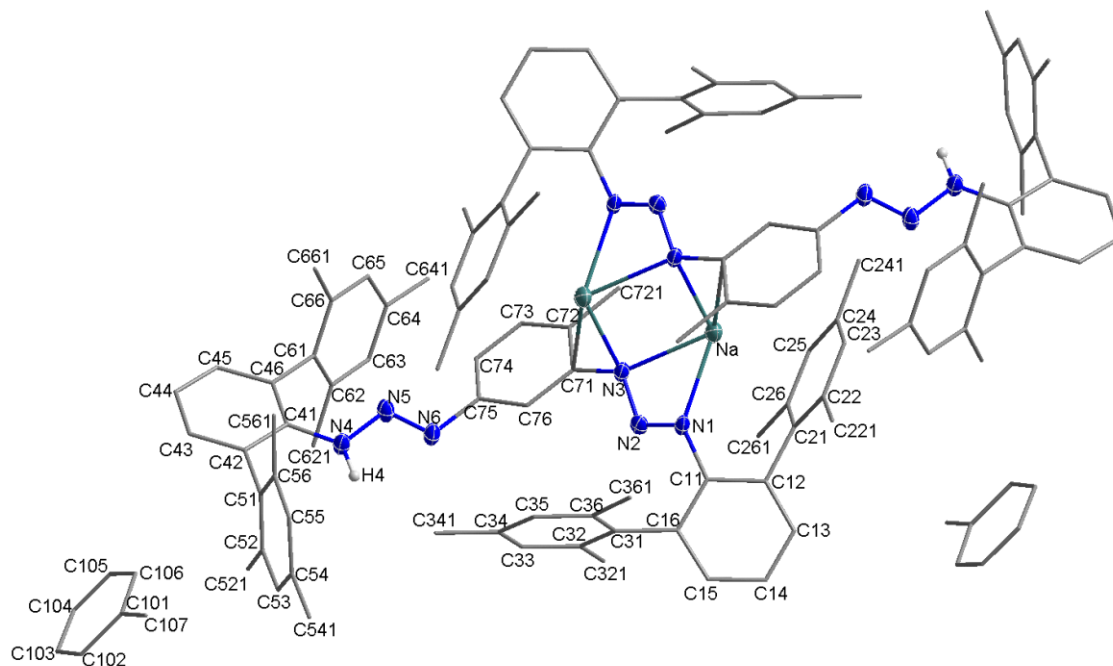
V.3.12 [2-(DmpN₃Na)-4-(DmpN₃H)-toluol]₂ · 2C₇H₈ (6a · 2C₇H₈)

Abbildung V.3.12: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **6a** · 2 C₇H₈ ohne Darstellung der C-gebundenen Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.45: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **6a** · 2 C₇H₈.

Summenformel	C ₁₂₄ H ₁₃₀ N ₁₂ Na ₂	
Molmasse	1834,38	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Metrik	$a = 1146,8(2)$ pm	$\alpha = 80,58(3)^\circ$
	$b = 1239,7(3)$ pm	$\beta = 76,52(3)^\circ$
	$c = 2077,9(4)$ pm	$\gamma = 68,84(3)^\circ$
Zellvolumen	2668,7(9) Å ³	
Z	1	
Röntgenografische Dichte	1,141 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0,074 mm ⁻¹	
F(000)	980	

Messbereich	$1,94^\circ < \Theta < 28,27^\circ$ $-12 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -26 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	36634
Unabhängige Reflexe / R_{int}	12649 / 0,2602
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	3353
Anzahl Parameter (N_p)	640
Restraints	0
GOF	0,830
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0874$ $wR2 = 0,1845$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,2943$ $wR2 = 0,2526$
Vollständigkeit des Datensatzes	95,6%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,320 / $-0,270 \text{ e}/\text{Å}^{-3}$

Tabelle V.3.46: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å^2] der Nichtwasserstoffatome von **6a** · 2 **C₇H₈**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Na	0,63598(17)	0,40546(17)	0,01587(10)	0,0476(6)
N1	0,6168(3)	0,2946(3)	-0,0603(2)	0,0353(10)
N2	0,5933(3)	0,3717(4)	-0,1101(2)	0,0362(11)
N3	0,5511(3)	0,4792(4)	-0,0901(2)	0,0380(11)
N4	0,1880(4)	0,7370(4)	-0,3375(2)	0,0429(12)
H4	0,199(4)	0,660(4)	-0,339(2)	0,041(15)
N5	0,2599(4)	0,7428(4)	-0,2964(2)	0,0425(11)
N6	0,3300(4)	0,6427(4)	-0,2765(2)	0,0424(11)
C11	0,6798(4)	0,1801(4)	-0,0812(2)	0,0364(13)
C12	0,7884(4)	0,1136(4)	-0,0538(2)	0,0361(13)
C13	0,8525(5)	0,0001(5)	-0,0679(3)	0,0466(15)
C14	0,8128(5)	-0,0491(5)	-0,1102(3)	0,0517(15)
C15	0,7079(5)	0,0158(5)	-0,1382(3)	0,0482(15)

C16	0,6385(4)	0,1296(5)	-0,1248(2)	0,0391(13)
C21	0,8304(4)	0,1728(4)	-0,0099(3)	0,0386(13)
C22	0,8020(4)	0,1524(4)	0,0595(3)	0,0411(14)
C23	0,8308(5)	0,2193(5)	0,0988(3)	0,0481(15)
C24	0,8857(5)	0,3035(5)	0,0702(3)	0,0493(16)
C25	0,9160(4)	0,3215(5)	0,0009(3)	0,0512(16)
C26	0,8883(4)	0,2565(5)	-0,0398(3)	0,0432(14)
C31	0,5229(5)	0,1966(4)	-0,1553(3)	0,0363(13)
C32	0,5375(4)	0,2483(4)	-0,2199(3)	0,0408(14)
C33	0,4299(5)	0,3099(4)	-0,2479(3)	0,0440(14)
C34	0,3072(5)	0,3213(4)	-0,2116(3)	0,0448(14)
C35	0,2944(5)	0,2692(5)	-0,1470(3)	0,0476(15)
C36	0,4014(5)	0,2067(5)	-0,1176(3)	0,0421(14)
C41	0,0984(4)	0,8375(4)	-0,3612(2)	0,0371(13)
C42	-0,0073(4)	0,8239(5)	-0,3786(2)	0,0406(13)
C43	-0,0962(5)	0,9193(5)	-0,4047(3)	0,0474(15)
C44	-0,0859(5)	1,0276(5)	-0,4118(3)	0,0546(16)
C45	0,0180(5)	1,0403(5)	-0,3952(3)	0,0478(15)
C46	0,1112(4)	0,9470(4)	-0,3702(2)	0,0361(13)
C51	-0,0222(5)	0,7055(4)	-0,3670(3)	0,0378(13)
C52	0,0296(5)	0,6298(5)	-0,4163(3)	0,0432(14)
C53	0,0153(5)	0,5198(5)	-0,4039(3)	0,0509(15)
C54	-0,0507(5)	0,4864(5)	-0,3426(3)	0,0551(17)
C55	-0,1020(5)	0,5660(6)	-0,2952(3)	0,0535(16)
C56	-0,0883(5)	0,6754(5)	-0,3050(3)	0,0460(15)
C61	0,2249(5)	0,9694(4)	-0,3575(3)	0,0390(13)
C62	0,3401(5)	0,9400(4)	-0,4046(3)	0,0413(13)
C63	0,4429(5)	0,9632(5)	-0,3933(3)	0,0469(14)
C64	0,4346(5)	1,0175(5)	-0,3395(3)	0,0470(15)
C65	0,3199(5)	1,0487(4)	-0,2940(3)	0,0474(15)

C66	0,2145(5)	1,0253(4)	-0,3024(3)	0,0409(13)
C71	0,5204(4)	0,5665(4)	-0,1434(3)	0,0386(13)
C72	0,5525(4)	0,6657(5)	-0,1464(3)	0,0397(13)
C73	0,5177(4)	0,7527(5)	-0,1957(3)	0,0459(14)
C74	0,4471(5)	0,7467(5)	-0,2399(3)	0,0469(14)
C75	0,4112(4)	0,6514(4)	-0,2352(3)	0,0404(13)
C76	0,4476(4)	0,5598(4)	-0,1876(2)	0,0394(13)
C221	0,7442(5)	0,0627(5)	0,0919(3)	0,0606(17)
C241	0,9114(5)	0,3771(5)	0,1143(3)	0,073(2)
C261	0,9220(5)	0,2775(5)	-0,1139(3)	0,0583(17)
C321	0,6678(5)	0,2420(5)	-0,2607(3)	0,0568(16)
C341	0,1919(5)	0,3882(5)	-0,2427(3)	0,0646(18)
C361	0,3846(5)	0,1547(5)	-0,0478(3)	0,0606(17)
C521	0,1007(5)	0,6620(5)	-0,4821(3)	0,0591(17)
C541	-0,0629(6)	0,3672(6)	-0,3304(3)	0,080(2)
C561	-0,1424(5)	0,7551(6)	-0,2514(3)	0,0699(19)
C621	0,3542(5)	0,8781(5)	-0,4652(3)	0,0552(16)
C641	0,5502(5)	1,0406(5)	-0,3283(3)	0,0678(18)
C661	0,0940(5)	1,0536(5)	-0,2501(3)	0,0576(17)
C721	0,6291(5)	0,6742(5)	-0,0979(3)	0,0494(15)
C101	-0,3549(9)	0,6062(8)	-0,4482(5)	0,101(3)
C102	-0,3802(8)	0,6042(8)	-0,5114(5)	0,099(3)
C103	-0,3442(7)	0,6763(8)	-0,5631(5)	0,097(3)
C104	-0,2796(7)	0,7492(7)	-0,5543(5)	0,092(2)
C105	-0,2584(8)	0,7498(9)	-0,4969(6)	0,110(3)
C106	-0,2965(9)	0,6796(10)	-0,4406(6)	0,110(4)
C107	-0,3964(9)	0,5328(9)	-0,3927(5)	0,201(6)

Tabelle V.3.47: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **6a** · 2 C₇H₈. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	0,0365(11)	0,0452(14)	0,0628(14)	-0,0104(11)	-0,0225(10)	-0,0051(10)
N1	0,031(2)	0,024(3)	0,056(3)	0,003(2)	-0,022(2)	-0,0093(19)
N2	0,032(2)	0,034(3)	0,051(3)	-0,002(2)	-0,016(2)	-0,016(2)
N3	0,036(2)	0,025(3)	0,057(3)	0,000(2)	-0,024(2)	-0,0073(19)
N4	0,040(3)	0,029(3)	0,068(3)	0,003(2)	-0,027(2)	-0,013(2)
N5	0,036(2)	0,041(3)	0,057(3)	0,006(2)	-0,021(2)	-0,018(2)
N6	0,034(2)	0,036(3)	0,058(3)	0,004(2)	-0,020(2)	-0,010(2)
C11	0,030(3)	0,034(3)	0,048(3)	-0,001(3)	-0,014(3)	-0,011(2)
C12	0,034(3)	0,028(3)	0,048(3)	0,001(3)	-0,015(3)	-0,009(2)
C13	0,038(3)	0,034(3)	0,067(4)	-0,005(3)	-0,028(3)	0,000(3)
C14	0,055(4)	0,036(4)	0,068(4)	-0,008(3)	-0,026(3)	-0,009(3)
C15	0,050(3)	0,034(3)	0,064(4)	-0,006(3)	-0,026(3)	-0,007(3)
C16	0,034(3)	0,038(4)	0,050(3)	0,002(3)	-0,018(3)	-0,013(3)
C21	0,023(3)	0,031(3)	0,061(4)	-0,006(3)	-0,019(3)	-0,001(2)
C22	0,033(3)	0,031(3)	0,063(4)	-0,003(3)	-0,025(3)	-0,007(2)
C23	0,045(3)	0,038(4)	0,063(4)	-0,009(3)	-0,027(3)	-0,004(3)
C24	0,031(3)	0,042(4)	0,082(5)	-0,015(3)	-0,027(3)	-0,005(3)
C25	0,028(3)	0,051(4)	0,083(5)	-0,010(3)	-0,019(3)	-0,017(3)
C26	0,028(3)	0,043(4)	0,061(4)	-0,007(3)	-0,014(3)	-0,010(3)
C31	0,036(3)	0,031(3)	0,051(4)	-0,006(3)	-0,016(3)	-0,016(2)
C32	0,036(3)	0,044(4)	0,052(4)	-0,008(3)	-0,015(3)	-0,018(3)
C33	0,050(4)	0,042(4)	0,049(4)	0,003(3)	-0,019(3)	-0,022(3)
C34	0,044(3)	0,034(3)	0,068(4)	-0,003(3)	-0,030(3)	-0,016(3)
C35	0,033(3)	0,057(4)	0,062(4)	-0,008(3)	-0,015(3)	-0,021(3)
C36	0,044(3)	0,044(4)	0,049(4)	0,002(3)	-0,018(3)	-0,024(3)
C41	0,029(3)	0,032(3)	0,048(3)	0,001(3)	-0,015(3)	-0,005(2)
C42	0,032(3)	0,038(3)	0,051(3)	-0,005(3)	-0,008(3)	-0,011(3)
C43	0,035(3)	0,039(4)	0,070(4)	-0,001(3)	-0,028(3)	-0,006(3)
C44	0,043(3)	0,030(3)	0,087(5)	0,000(3)	-0,035(3)	0,004(3)
C45	0,043(3)	0,031(3)	0,069(4)	0,005(3)	-0,028(3)	-0,006(3)
C46	0,036(3)	0,029(3)	0,043(3)	-0,002(3)	-0,015(3)	-0,007(2)
C51	0,035(3)	0,034(3)	0,049(4)	-0,001(3)	-0,021(3)	-0,010(3)
C52	0,040(3)	0,039(4)	0,053(4)	0,004(3)	-0,018(3)	-0,014(3)
C53	0,047(4)	0,041(4)	0,070(5)	0,001(3)	-0,028(3)	-0,013(3)

C54	0,048(4)	0,053(4)	0,077(5)	0,009(4)	-0,038(4)	-0,022(3)
C55	0,039(3)	0,068(5)	0,055(4)	0,009(4)	-0,015(3)	-0,022(3)
C56	0,045(3)	0,049(4)	0,050(4)	0,000(3)	-0,021(3)	-0,018(3)
C61	0,041(3)	0,027(3)	0,049(3)	0,004(3)	-0,018(3)	-0,008(2)
C62	0,048(3)	0,032(3)	0,046(3)	-0,004(3)	-0,013(3)	-0,013(3)
C63	0,038(3)	0,041(4)	0,060(4)	0,002(3)	-0,012(3)	-0,013(3)
C64	0,048(4)	0,035(4)	0,062(4)	-0,005(3)	-0,020(3)	-0,014(3)
C65	0,054(4)	0,030(3)	0,060(4)	-0,010(3)	-0,024(3)	-0,006(3)
C66	0,043(3)	0,033(3)	0,047(3)	-0,008(3)	-0,011(3)	-0,010(3)
C71	0,033(3)	0,031(3)	0,057(4)	-0,003(3)	-0,018(3)	-0,010(2)
C72	0,034(3)	0,039(3)	0,050(3)	-0,003(3)	-0,014(3)	-0,014(3)
C73	0,042(3)	0,036(3)	0,066(4)	0,008(3)	-0,020(3)	-0,019(3)
C74	0,048(3)	0,037(4)	0,059(4)	0,010(3)	-0,023(3)	-0,017(3)
C75	0,038(3)	0,030(3)	0,058(4)	-0,001(3)	-0,023(3)	-0,010(3)
C76	0,032(3)	0,031(3)	0,058(4)	-0,004(3)	-0,017(3)	-0,008(2)
C221	0,075(4)	0,046(4)	0,064(4)	0,002(3)	-0,026(3)	-0,018(3)
C241	0,072(4)	0,060(4)	0,106(5)	-0,029(4)	-0,036(4)	-0,023(4)
C261	0,041(3)	0,078(5)	0,062(4)	-0,010(3)	-0,003(3)	-0,031(3)
C321	0,046(4)	0,066(4)	0,064(4)	0,002(3)	-0,024(3)	-0,020(3)
C341	0,045(3)	0,075(5)	0,086(5)	0,002(4)	-0,038(3)	-0,023(3)
C361	0,048(4)	0,083(5)	0,064(4)	0,000(4)	-0,017(3)	-0,036(3)
C521	0,071(4)	0,049(4)	0,061(4)	-0,014(3)	-0,018(4)	-0,018(3)
C541	0,083(5)	0,066(5)	0,111(6)	0,016(4)	-0,036(4)	-0,049(4)
C561	0,057(4)	0,089(5)	0,068(4)	-0,013(4)	-0,010(3)	-0,029(4)
C621	0,045(3)	0,059(4)	0,066(4)	-0,011(3)	-0,013(3)	-0,018(3)
C641	0,055(4)	0,062(5)	0,100(5)	-0,013(4)	-0,028(4)	-0,025(3)
C661	0,058(4)	0,047(4)	0,067(4)	-0,017(3)	-0,019(3)	-0,008(3)
C721	0,045(3)	0,053(4)	0,065(4)	-0,006(3)	-0,016(3)	-0,029(3)
C101	0,093(7)	0,061(6)	0,089(7)	0,005(6)	0,004(6)	0,028(5)
C102	0,092(6)	0,087(7)	0,110(8)	-0,004(6)	-0,022(6)	-0,020(5)
C103	0,085(6)	0,105(7)	0,105(7)	-0,026(6)	-0,045(5)	-0,013(5)
C104	0,073(5)	0,072(6)	0,118(7)	-0,004(5)	-0,029(5)	-0,002(4)
C105	0,080(6)	0,100(8)	0,143(9)	-0,042(7)	-0,063(7)	0,015(5)
C106	0,095(7)	0,097(9)	0,113(9)	-0,041(7)	-0,051(6)	0,031(6)
C107	0,132(9)	0,175(11)	0,153(9)	0,053(9)	0,074(7)	0,025(7)

Na	N1	2,353(4)	C35	C36	1,409(6)
Na	N3	2,448(5)	C36	C361	1,487(7)
Na	N3	2,516(4)	C41	C46	1,395(6)
Na	C71	2,827(6)	C41	C42	1,415(6)
Na	N2	2,893(4)	C42	C43	1,382(6)
Na	C26	2,899(5)	C42	C51	1,512(7)
Na	C25	2,953(5)	C43	C44	1,371(7)
Na	C21	2,981(5)	C44	C45	1,382(6)
Na	C24	3,082(5)	C45	C46	1,386(6)
Na	Na	3,291(4)	C46	C61	1,514(6)
N1	N2	1,295(5)	C51	C52	1,383(7)
N1	C11	1,428(6)	C51	C56	1,401(7)
N2	N3	1,343(5)	C52	C53	1,407(7)
N3	C71	1,426(6)	C52	C521	1,493(7)
N3	Na	2,448(5)	C53	C54	1,403(8)
N4	N5	1,344(5)	C54	C55	1,386(8)
N4	C41	1,400(6)	C54	C541	1,509(8)
N5	N6	1,274(5)	C55	C56	1,398(7)
N6	C75	1,445(5)	C56	C561	1,484(7)
C11	C12	1,410(6)	C61	C66	1,392(6)
C11	C16	1,428(6)	C61	C62	1,417(7)
C12	C13	1,376(6)	C62	C63	1,387(6)
C12	C21	1,510(6)	C62	C621	1,526(7)
C13	C14	1,384(6)	C63	C64	1,365(7)
C14	C15	1,381(6)	C64	C65	1,395(7)
C15	C16	1,383(7)	C64	C641	1,527(6)
C16	C31	1,508(6)	C65	C66	1,394(6)
C21	C22	1,405(7)	C66	C661	1,512(7)
C21	C26	1,413(7)	C71	C72	1,394(6)
C22	C23	1,416(6)	C71	C76	1,408(6)
C22	C221	1,487(7)	C71	Na	2,827(6)
C23	C24	1,390(7)	C72	C73	1,374(7)
C24	C25	1,400(7)	C72	C721	1,521(6)
C24	C241	1,534(7)	C73	C74	1,384(6)
C25	C26	1,414(7)	C74	C75	1,368(6)

C26	C261	1,502(7)	C75	C76	1,388(7)		
C31	C32	1,390(7)	C101	C106	1,356(11)		
C31	C36	1,403(6)	C101	C102	1,416(11)		
C32	C33	1,397(6)	C101	C107	1,449(11)		
C32	C321	1,518(7)	C102	C103	1,367(10)		
C33	C34	1,402(7)	C103	C104	1,415(10)		
C34	C35	1,390(7)	C104	C105	1,272(10)		
C34	C341	1,512(6)	C105	C106	1,422(12)		
N1	Na	N3	121,28(14)	C241	C24	Na	117,8(3)
N1	Na	N3	52,73(14)	C24	C25	C26	120,2(5)
N3	Na	N3	96,96(14)	C24	C25	Na	81,8(3)
N1	Na	C71	122,52(16)	C26	C25	Na	73,9(3)
N3	Na	C71	30,29(13)	C21	C26	C25	119,4(5)
N3	Na	C71	123,19(14)	C21	C26	C261	121,4(5)
N1	Na	N2	26,06(12)	C25	C26	C261	119,1(5)
N3	Na	N2	115,97(13)	C21	C26	Na	79,3(3)
N3	Na	N2	27,65(11)	C25	C26	Na	78,2(3)
C71	Na	N2	132,56(13)	C261	C26	Na	113,1(3)
N1	Na	C26	71,43(14)	C32	C31	C36	120,8(4)
N3	Na	C26	164,18(15)	C32	C31	C16	120,0(5)
N3	Na	C26	98,57(16)	C36	C31	C16	119,3(5)
C71	Na	C26	136,37(16)	C31	C32	C33	119,6(5)
N2	Na	C26	79,64(14)	C31	C32	C321	121,6(4)
N1	Na	C25	99,32(16)	C33	C32	C321	118,8(5)
N3	Na	C25	138,55(15)	C32	C33	C34	121,0(5)
N3	Na	C25	115,67(17)	C35	C34	C33	118,6(4)
C71	Na	C25	120,38(16)	C35	C34	C341	121,1(5)
N2	Na	C25	104,10(15)	C33	C34	C341	120,3(5)
C26	Na	C25	27,94(13)	C34	C35	C36	121,5(5)
N1	Na	C21	59,90(13)	C31	C36	C35	118,5(5)
N3	Na	C21	147,21(17)	C31	C36	C361	121,2(4)
N3	Na	C21	105,00(15)	C35	C36	C361	120,3(5)
C71	Na	C21	117,98(17)	C46	C41	N4	123,4(4)
N2	Na	C21	78,87(14)	C46	C41	C42	119,7(4)
C26	Na	C21	27,78(13)	N4	C41	C42	116,9(5)
C25	Na	C21	48,59(14)	C43	C42	C41	119,4(5)

N1	Na	C24	114,80(15)	C43	C42	C51	121,3(4)
N3	Na	C24	116,28(15)	C41	C42	C51	119,3(4)
N3	Na	C24	142,39(18)	C44	C43	C42	121,0(4)
C71	Na	C24	93,89(16)	C43	C44	C45	119,3(5)
N2	Na	C24	127,67(15)	C44	C45	C46	121,9(5)
C26	Na	C24	48,04(15)	C45	C46	C41	118,6(4)
C25	Na	C24	26,72(14)	C45	C46	C61	117,5(4)
C21	Na	C24	55,28(14)	C41	C46	C61	123,8(4)
N1	Na	Na	85,59(11)	C52	C51	C56	121,7(5)
N3	Na	Na	49,37(10)	C52	C51	C42	120,3(5)
N3	Na	Na	47,58(11)	C56	C51	C42	118,0(5)
C71	Na	Na	77,08(12)	C51	C52	C53	119,0(6)
N2	Na	Na	69,42(10)	C51	C52	C521	121,5(5)
C26	Na	Na	146,05(15)	C53	C52	C521	119,5(5)
C25	Na	Na	152,71(17)	C54	C53	C52	121,1(6)
C21	Na	Na	145,40(13)	C55	C54	C53	117,5(6)
C24	Na	Na	159,22(14)	C55	C54	C541	122,6(7)
N2	N1	C11	111,9(4)	C53	C54	C541	119,9(6)
N2	N1	Na	101,0(3)	C54	C55	C56	123,3(6)
C11	N1	Na	136,9(3)	C55	C56	C51	117,3(5)
N1	N2	N3	110,5(4)	C55	C56	C561	120,5(6)
N1	N2	Na	53,0(2)	C51	C56	C561	122,2(5)
N3	N2	Na	60,4(2)	C66	C61	C62	120,0(4)
N2	N3	C71	112,0(4)	C66	C61	C46	120,7(5)
N2	N3	Na	135,8(3)	C62	C61	C46	119,2(4)
C71	N3	Na	89,7(3)	C63	C62	C61	118,8(5)
N2	N3	Na	92,0(3)	C63	C62	C621	120,1(5)
C71	N3	Na	151,3(3)	C61	C62	C621	121,0(4)
Na	N3	Na	83,04(14)	C64	C63	C62	122,0(5)
N5	N4	C41	120,9(4)	C63	C64	C65	118,9(5)
N6	N5	N4	112,3(4)	C63	C64	C641	120,5(5)
N5	N6	C75	111,2(4)	C65	C64	C641	120,7(5)
C12	C11	C16	119,5(5)	C66	C65	C64	121,4(5)
C12	C11	N1	115,5(4)	C61	C66	C65	118,9(5)
C16	C11	N1	125,0(4)	C61	C66	C661	120,9(4)
C13	C12	C11	120,3(4)	C65	C66	C661	120,1(5)

C13	C12	C21	122,5(4)	C72	C71	C76	120,1(5)
C11	C12	C21	117,2(4)	C72	C71	N3	118,1(4)
C12	C13	C14	120,3(5)	C76	C71	N3	121,5(5)
C15	C14	C13	119,9(5)	C72	C71	Na	95,3(3)
C14	C15	C16	122,2(5)	C76	C71	Na	108,1(3)
C15	C16	C11	117,8(4)	N3	C71	Na	60,0(3)
C15	C16	C31	120,6(4)	C73	C72	C71	118,4(4)
C11	C16	C31	121,7(4)	C73	C72	C721	121,3(5)
C22	C21	C26	120,7(5)	C71	C72	C721	120,3(5)
C22	C21	C12	120,4(5)	C72	C73	C74	122,0(5)
C26	C21	C12	118,7(5)	C75	C74	C73	119,7(5)
C22	C21	Na	83,1(3)	C74	C75	C76	120,4(4)
C26	C21	Na	72,9(3)	C74	C75	N6	122,7(5)
C12	C21	Na	109,8(3)	C76	C75	N6	116,8(4)
C21	C22	C23	118,3(5)	C75	C76	C71	119,4(5)
C21	C22	C221	121,6(5)	C106	C101	C102	119,3(9)
C23	C22	C221	120,1(5)	C106	C101	C107	121,6(13)
C24	C23	C22	121,7(5)	C102	C101	C107	119,1(12)
C23	C24	C25	119,6(5)	C103	C102	C101	118,7(9)
C23	C24	C241	120,3(6)	C102	C103	C104	120,8(8)
C25	C24	C241	120,2(5)	C105	C104	C103	119,3(9)
C23	C24	Na	80,7(3)	C104	C105	C106	122,9(10)
C25	C24	Na	71,5(3)	C101	C106	C105	119,0(9)

V.3.13 FluMesH (8)

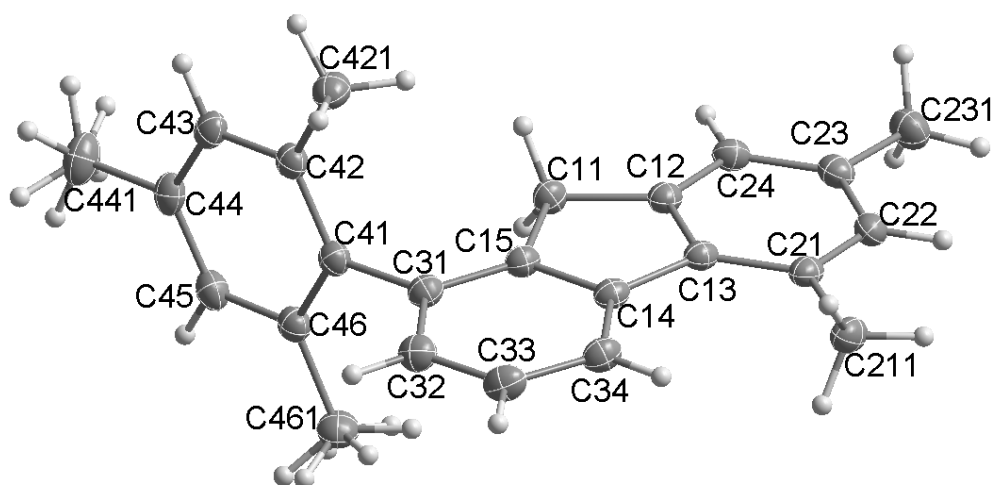


Abbildung V.3.13: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **8**. Die Ellipsoide der Kohlenstoffatome stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen C461 und C441 sind fehlgeordnet.

Tabelle V.3.49: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8**.

Summenformel	C ₂₄ H ₂₄	
Molmasse	312,43	
Temperatur	193(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	R $\bar{3}$	
Metrik	$a = 3502,76(9)$ pm	$\alpha = 90,00^\circ$
	$b = 3502,76(9)$ pm	$\beta = 90,00^\circ$
	$c = 768,442(17)$ pm	$\gamma = 120,00^\circ$
Zellvolumen	8165,1(3) Å ³	
Z	18	
Röntgenografische Dichte	1,144 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0,064 mm ⁻¹	
F(000)	3024	
Messbereich	2,01° < Θ < 28,44°	
	-46 ≤ h ≤ 46, -46 ≤ k ≤ 46, -9 ≤ l ≤ 10	
Gemessene Reflexe	19579	

Unabhängige Reflexe / R_{int}	4558 / 0,248
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	3720
Anzahl Parameter (N_p)	222
Restraints	0
GOF	1,797
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0478$ $wR2 = 0,1355$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0620$ $wR2 = 0,1431$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,5%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,210 / $-0,181 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle V.3.50: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
C11	0,90992(4)	0,12315(4)	1,19283(16)	0,0364(3)
C12	0,87287(4)	0,12099(4)	1,29920(14)	0,0337(3)
C13	0,87803(4)	0,16333(4)	1,31702(13)	0,0321(2)
C14	0,91871(4)	0,19495(4)	1,22564(14)	0,0331(2)
C15	0,93715(4)	0,17141(4)	1,14863(14)	0,0335(2)
C21	0,84553(4)	0,16845(4)	1,40262(14)	0,0356(3)
C22	0,80901(4)	0,13059(4)	1,46588(15)	0,0400(3)
C23	0,80368(4)	0,08842(4)	1,44978(15)	0,0399(3)
C24	0,83658(4)	0,08405(4)	1,36613(15)	0,0374(3)
C31	0,97414(4)	0,19148(4)	1,04303(15)	0,0355(3)
C32	0,99405(4)	0,23702(4)	1,01703(17)	0,0418(3)
C33	0,97692(4)	0,26091(4)	1,09627(17)	0,0440(3)
C34	0,93940(4)	0,24059(4)	1,19952(16)	0,0395(3)
C41	0,99051(4)	0,16398(4)	0,95772(14)	0,0349(2)
C42	1,01736(4)	0,15192(4)	1,05026(15)	0,0363(3)
C43	1,03028(4)	0,12429(4)	0,97189(17)	0,0395(3)

C44	1,01745(4)	0,10860(4)	0,80315(17)	0,0410(3)
C45	0,99119(4)	0,12121(4)	0,71337(16)	0,0415(3)
C46	0,97722(4)	0,14853(4)	0,78695(15)	0,0376(3)
C211	0,84869(5)	0,21270(4)	1,42104(17)	0,0447(3)
C231	0,76290(5)	0,04845(5)	1,51740(19)	0,0522(3)
C421	1,03318(4)	0,16925(5)	1,23154(17)	0,0468(3)
C441	1,03167(5)	0,07865(5)	0,7201(2)	0,0601(4)
C461	0,94820(5)	0,16061(5)	0,68349(17)	0,0504(3)

Tabelle V.3.51: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C11	0,0410(6)	0,0321(6)	0,0392(6)	-0,0012(5)	0,0015(5)	0,0205(5)
C12	0,0384(6)	0,0348(6)	0,0309(5)	-0,0014(4)	-0,0031(4)	0,0205(5)
C13	0,0369(6)	0,0333(5)	0,0285(5)	-0,0025(4)	-0,0054(4)	0,0194(5)
C14	0,0365(6)	0,0326(5)	0,0322(5)	-0,0041(4)	-0,0073(4)	0,0189(5)
C15	0,0357(6)	0,0325(5)	0,0336(5)	-0,0018(4)	-0,0042(4)	0,0182(5)
C21	0,0435(6)	0,0415(6)	0,0295(5)	-0,0019(4)	-0,0042(4)	0,0269(5)
C22	0,0435(7)	0,0503(7)	0,0326(5)	0,0019(5)	0,0018(5)	0,0282(6)
C23	0,0408(6)	0,0435(6)	0,0325(6)	0,0031(5)	-0,0012(5)	0,0187(5)
C24	0,0441(6)	0,0334(6)	0,0355(6)	0,0009(4)	-0,0025(5)	0,0200(5)
C31	0,0333(6)	0,0367(6)	0,0363(6)	-0,0021(5)	-0,0049(4)	0,0173(5)
C32	0,0344(6)	0,0382(6)	0,0463(7)	0,0008(5)	-0,0032(5)	0,0132(5)
C33	0,0408(6)	0,0307(6)	0,0546(7)	0,0004(5)	-0,0074(6)	0,0134(5)
C34	0,0428(6)	0,0335(6)	0,0449(6)	-0,0051(5)	-0,0076(5)	0,0212(5)
C41	0,0294(5)	0,0343(6)	0,0366(6)	0,0013(5)	0,0026(4)	0,0127(4)
C42	0,0287(5)	0,0377(6)	0,0377(6)	0,0020(5)	0,0026(4)	0,0130(5)
C43	0,0287(5)	0,0392(6)	0,0485(7)	0,0030(5)	0,0032(5)	0,0155(5)
C44	0,0299(6)	0,0372(6)	0,0499(7)	-0,0026(5)	0,0074(5)	0,0124(5)
C45	0,0345(6)	0,0447(7)	0,0371(6)	-0,0030(5)	0,0038(5)	0,0137(5)
C46	0,0319(6)	0,0390(6)	0,0368(6)	0,0025(5)	0,0021(5)	0,0139(5)
C211	0,0554(8)	0,0475(7)	0,0437(6)	-0,0015(5)	0,0005(6)	0,0351(6)
C231	0,0490(8)	0,0504(8)	0,0496(7)	0,0088(6)	0,0074(6)	0,0192(6)
C421	0,0438(7)	0,0583(8)	0,0427(7)	-0,0040(6)	-0,0064(5)	0,0288(6)

C441	0,0500(8)	0,0594(9)	0,0746(10)	-0,0183(8)	0,0021(7)	0,0303(7)
C461	0,0500(8)	0,0603(8)	0,0419(7)	-0,0030(6)	-0,0082(6)	0,0283(7)

Tabelle V.3.52: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **8**.

C11	C12		1,5034(16)	C31	C32		1,3991(17)
C11	C15		1,5067(15)	C31	C41		1,4965(16)
C12	C24		1,3818(16)	C32	C33		1,3903(19)
C12	C13		1,4081(15)	C33	C34		1,3887(18)
C13	C21		1,4020(15)	C41	C42		1,4021(17)
C13	C14		1,4738(16)	C41	C46		1,4071(16)
C14	C34		1,4009(16)	C42	C43		1,3937(17)
C14	C15		1,4071(15)	C42	C421		1,5098(17)
C15	C31		1,3857(16)	C43	C44		1,3922(18)
C21	C22		1,3911(17)	C44	C45		1,3868(18)
C21	C211		1,5045(16)	C44	C441		1,5091(18)
C22	C23		1,3985(18)	C45	C46		1,3940(17)
C23	C24		1,3932(17)	C46	C461		1,5082(18)
C23	C231		1,5068(17)				
C12	C11	C15	103,03(9)	C15	C31	C32	117,95(11)
C24	C12	C13	121,57(11)	C15	C31	C41	119,46(10)
C24	C12	C11	128,06(10)	C32	C31	C41	122,57(11)
C13	C12	C11	110,29(10)	C33	C32	C31	120,30(12)
C21	C13	C12	119,70(11)	C34	C33	C32	121,63(11)
C21	C13	C14	132,02(10)	C33	C34	C14	118,93(11)
C12	C13	C14	108,18(10)	C42	C41	C46	120,00(11)
C34	C14	C15	118,78(11)	C42	C41	C31	120,16(10)
C34	C14	C13	132,83(11)	C46	C41	C31	119,77(10)
C15	C14	C13	108,34(9)	C43	C42	C41	119,32(11)
C31	C15	C14	122,38(10)	C43	C42	C421	119,77(11)
C31	C15	C11	127,45(10)	C41	C42	C421	120,90(11)
C14	C15	C11	110,12(10)	C44	C43	C42	121,59(11)
C22	C21	C13	117,42(11)	C45	C44	C43	118,18(11)
C22	C21	C211	120,55(11)	C45	C44	C441	120,86(12)
C13	C21	C211	121,99(11)	C43	C44	C441	120,96(12)
C21	C22	C23	123,33(11)	C44	C45	C46	122,22(11)

V. Anhang

C24	C23	C22	118,42(11)	C45	C46	C41	118,69(11)
C24	C23	C231	120,59(12)	C45	C46	C461	119,74(11)
C22	C23	C231	120,98(12)	C41	C46	C461	121,57(11)
C12	C24	C23	119,54(11)				

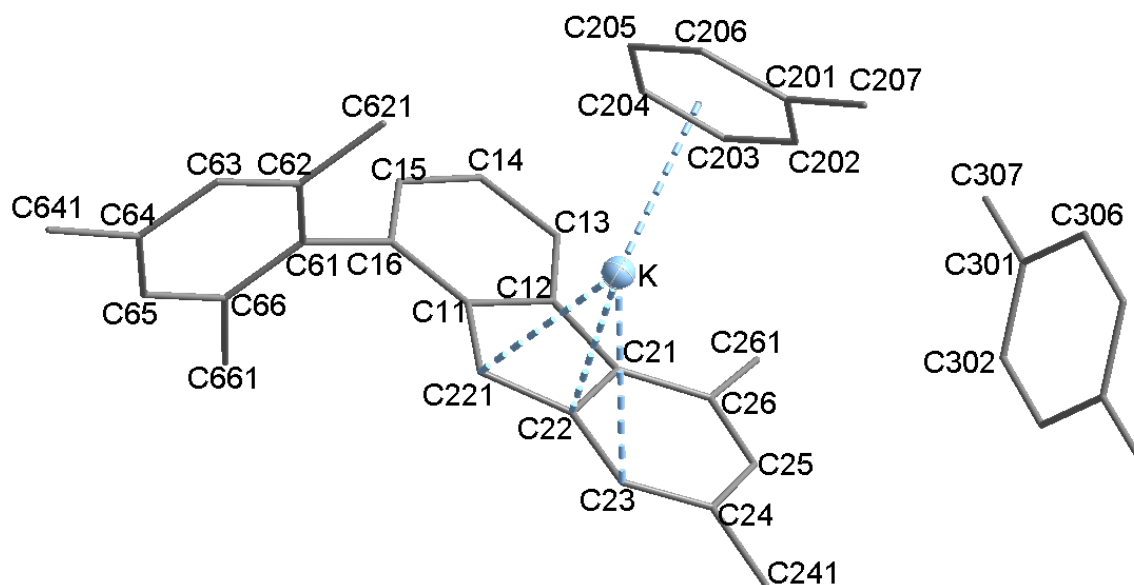
V.3.14 FluMesK · 1,5 C₇H₈ (8a)

Abbildung V.3.14: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **8a** ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Das Ellipsoid des Kaliumatoms stellt eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Anmerkungen zur Strukturverfeinerung: Das fehlgeordnete halbbesetzte Toluolmolekül C301→C307 wurde mit Splitposition verfeinert.

Tabelle V.3.53: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8a**.

Summenformel	C _{34,5} H ₃₅ K
Molmasse	488,73
Temperatur	173(2)
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Metrik	$a = 1061,74(13) \text{ pm}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 1098,60(13) \text{ pm}$ $\beta = 100,148(4)^\circ$ $c = 2388,7(3) \text{ pm}$ $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	2742,6(6) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,184 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,214 mm ⁻¹
F(000)	1044

Messbereich	$1,73^\circ < \Theta < 27,91^\circ$ $-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 13, -31 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	21931
Unabhängige Reflexe / R_{int}	6503 / 0,1899
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	1979
Anzahl Parameter (N_p)	327
Restraints	0
GOF	0,785
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0571$ $wR2 = 0,0883$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,2330$ $wR2 = 0,1248$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,1%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,731 / $-0,475 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle V.3.54: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8a**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
K	0,59504(8)	0,60695(7)	0,76223(4)	0,0406(2)
C11	0,5359(3)	0,3179(3)	0,68650(17)	0,0291(9)
C12	0,6402(3)	0,2659(3)	0,72631(17)	0,0272(9)
C13	0,7395(3)	0,2044(3)	0,70498(18)	0,0349(10)
C14	0,7340(3)	0,1957(3)	0,64703(17)	0,0364(10)
C15	0,6319(3)	0,2463(3)	0,60927(18)	0,0390(11)
C16	0,5337(3)	0,3075(3)	0,62725(17)	0,0319(10)
C21	0,6173(3)	0,2904(3)	0,78249(17)	0,0299(9)
C22	0,4990(3)	0,3602(3)	0,77612(17)	0,0317(10)
C23	0,4551(3)	0,4000(3)	0,82609(17)	0,0364(10)
C24	0,5237(4)	0,3748(3)	0,87850(18)	0,0408(10)
C25	0,6377(4)	0,3073(3)	0,88312(17)	0,0398(11)
C26	0,6855(3)	0,2641(3)	0,83728(18)	0,0355(10)

C61	0,4267(3)	0,3633(3)	0,58516(16)	0,0310(9)
C62	0,4375(3)	0,4858(3)	0,56854(16)	0,0332(10)
C63	0,3410(3)	0,5361(3)	0,52857(16)	0,0403(11)
C64	0,2337(3)	0,4705(4)	0,50486(17)	0,0403(11)
C65	0,2228(3)	0,3519(3)	0,52234(17)	0,0399(11)
C66	0,3184(3)	0,2968(3)	0,56219(17)	0,0361(10)
C221	0,4501(3)	0,3755(3)	0,71746(15)	0,0299(9)
C241	0,4758(4)	0,4117(3)	0,93232(17)	0,0540(12)
C261	0,8038(3)	0,1835(3)	0,84519(17)	0,0487(12)
C621	0,5511(3)	0,5616(3)	0,59311(17)	0,0470(12)
C641	0,1316(3)	0,5281(4)	0,45967(17)	0,0581(13)
C661	0,3018(3)	0,1667(3)	0,57915(18)	0,0525(13)
C201	0,8971(3)	0,7220(4)	0,7932(2)	0,0450(12)
C202	0,9082(3)	0,5998(4)	0,80724(18)	0,0467(11)
C203	0,8815(4)	0,5091(4)	0,7675(2)	0,0533(13)
C204	0,8427(4)	0,5395(4)	0,7112(2)	0,0576(13)
C205	0,8313(4)	0,6601(5)	0,6954(2)	0,0602(13)
C206	0,8572(3)	0,7500(4)	0,7359(2)	0,0502(13)
C207	0,9246(4)	0,8201(4)	0,8373(2)	0,0685(15)
C301	1,0551(5)	0,4516(5)	0,9562(2)	0,0669(15)
C302	0,9558(5)	0,3926(4)	0,9753(2)	0,0700(15)
C306	1,0993(4)	0,5610(5)	0,9813(3)	0,0712(15)
C307	1,1119(7)	0,3919(8)	0,9142(4)	0,066(3)

Tabelle V.3.55: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8a**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\cdot\pi^2\cdot(h^2\cdot a^{*2}\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C11	0,024(2)	0,025(2)	0,037(3)	-0,0041(19)	-0,0006(19)	-0,0022(16)
C12	0,021(2)	0,026(2)	0,034(3)	0,0027(19)	0,0031(19)	0,0016(17)
C13	0,023(2)	0,033(2)	0,046(3)	0,000(2)	-0,001(2)	0,0020(18)
C14	0,029(2)	0,042(2)	0,038(3)	0,001(2)	0,007(2)	0,0071(18)

C15	0,040(2)	0,036(2)	0,043(3)	-0,004(2)	0,012(2)	-0,001(2)
C16	0,032(2)	0,026(2)	0,036(3)	0,002(2)	0,000(2)	-0,0001(18)
C21	0,031(2)	0,024(2)	0,033(3)	-0,0016(19)	0,002(2)	-0,0065(17)
C22	0,032(2)	0,026(2)	0,036(3)	-0,0015(19)	0,005(2)	-0,0016(17)
C23	0,036(2)	0,030(2)	0,044(3)	-0,002(2)	0,009(2)	0,0002(19)
C24	0,048(3)	0,037(3)	0,038(3)	-0,005(2)	0,006(2)	-0,007(2)
C25	0,044(3)	0,039(3)	0,033(3)	-0,001(2)	-0,003(2)	-0,004(2)
C26	0,036(2)	0,032(2)	0,036(3)	0,001(2)	0,000(2)	-0,0035(19)
C61	0,031(2)	0,034(2)	0,029(2)	-0,0026(19)	0,0054(19)	0,0011(18)
C62	0,030(2)	0,038(2)	0,031(3)	-0,002(2)	0,0024(19)	0,0001(19)
C63	0,044(3)	0,039(2)	0,036(3)	0,006(2)	0,004(2)	0,003(2)
C64	0,034(2)	0,052(3)	0,033(3)	0,000(2)	0,000(2)	0,006(2)
C65	0,032(2)	0,048(3)	0,039(3)	-0,005(2)	0,002(2)	-0,003(2)
C66	0,033(2)	0,039(2)	0,035(3)	0,003(2)	0,001(2)	-0,0041(19)
C221	0,0241(19)	0,030(2)	0,033(3)	0,0012(19)	-0,0009(18)	0,0018(17)
C241	0,066(3)	0,051(3)	0,044(3)	-0,002(2)	0,009(2)	-0,004(2)
C261	0,045(3)	0,056(3)	0,042(3)	0,007(2)	0,001(2)	0,007(2)
C621	0,046(3)	0,034(2)	0,057(3)	0,000(2)	0,000(2)	-0,002(2)
C641	0,048(3)	0,075(3)	0,047(3)	0,010(3)	-0,004(2)	0,007(2)
C661	0,042(2)	0,043(3)	0,069(4)	0,007(2)	-0,002(2)	-0,016(2)
C201	0,026(2)	0,047(3)	0,061(4)	-0,007(3)	0,006(2)	-0,003(2)
C202	0,030(2)	0,055(3)	0,051(3)	0,001(3)	-0,005(2)	0,002(2)
C203	0,032(2)	0,041(3)	0,084(4)	-0,001(3)	0,004(3)	0,005(2)
C204	0,038(3)	0,066(4)	0,066(4)	-0,023(3)	0,004(3)	0,001(2)
C205	0,049(3)	0,081(4)	0,051(4)	-0,003(3)	0,008(3)	-0,010(3)
C206	0,036(2)	0,047(3)	0,066(4)	0,005(3)	0,004(3)	-0,004(2)
C207	0,052(3)	0,062(3)	0,087(4)	-0,022(3)	0,002(3)	-0,012(2)
C301	0,065(4)	0,074(4)	0,052(4)	0,000(3)	-0,016(3)	0,031(3)
C302	0,062(4)	0,070(4)	0,067(4)	-0,003(4)	-0,018(3)	0,009(3)
C306	0,061(3)	0,073(4)	0,074(5)	0,002(3)	-0,005(3)	0,015(3)
C307	0,051(6)	0,086(7)	0,062(7)	0,021(6)	0,009(5)	0,013(5)

Tabelle V.3.56: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **8a**.

K	C22	2,936(3)	C22	K	3,042(3)
K	C221	3,042(3)	C23	C24	1,362(5)

K	C22	3,042(3)	C24	C25	1,407(5)		
K	C221	3,066(3)	C24	C241	1,518(5)		
K	C11	3,067(4)	C25	C26	1,370(5)		
K	C21	3,072(3)	C26	C261	1,521(5)		
K	C12	3,099(3)	C61	C66	1,391(4)		
K	C204	3,175(4)	C61	C62	1,413(4)		
K	C203	3,207(4)	C62	C63	1,387(5)		
K	C23	3,241(4)	C62	C621	1,498(5)		
K	C205	3,255(4)	C63	C64	1,382(5)		
K	C202	3,310(4)	C64	C65	1,379(5)		
C11	C16	1,416(5)	C64	C641	1,526(5)		
C11	C221	1,420(4)	C65	C66	1,401(5)		
C11	C12	1,444(5)	C66	C661	1,504(4)		
C11	K	3,067(4)	C221	K	3,042(3)		
C12	C13	1,420(4)	C201	C202	1,384(5)		
C12	C21	1,431(5)	C201	C206	1,394(6)		
C12	K	3,099(3)	C201	C207	1,499(5)		
C13	C14	1,378(5)	C202	C203	1,371(5)		
C14	C15	1,397(5)	C203	C204	1,376(6)		
C15	C16	1,372(4)	C204	C205	1,378(5)		
C16	C61	1,508(5)	C205	C206	1,376(5)		
C21	C26	1,410(5)	C301	C302	1,381(6)		
C21	C22	1,457(4)	C301	C306	1,388(6)		
C21	K	3,072(3)	C301	C307	1,420(9)		
C22	C221	1,416(5)	C302	C306	1,376(6)		
C22	C23	1,424(5)	C306	C302	1,376(6)		
C22	K	C221	144,10(10)	C16	C15	C14	122,6(4)
C22	K	C22	140,94(3)	C15	C16	C11	118,2(3)
C221	K	C22	26,92(9)	C15	C16	C61	121,0(4)
C22	K	C221	27,19(9)	C11	C16	C61	120,8(3)
C221	K	C221	140,96(4)	C26	C21	C12	133,5(3)
C22	K	C221	122,38(9)	C26	C21	C22	119,8(4)
C22	K	C11	117,49(10)	C12	C21	C22	106,7(3)
C221	K	C11	26,87(8)	C26	C21	K	114,4(2)
C22	K	C11	44,05(10)	C12	C21	K	77,7(2)
C221	K	C11	122,07(8)	C22	C21	K	75,09(19)

C22	K	C21	113,37(9)	C26	C21	K	110,0(2)
C221	K	C21	44,97(9)	C12	C21	K	94,3(2)
C22	K	C21	27,57(8)	C22	C21	K	55,16(17)
C221	K	C21	97,48(10)	K	C21	K	125,04(11)
C11	K	C21	44,48(10)	C221	C22	C23	132,5(3)
C22	K	C12	102,06(9)	C221	C22	C21	109,0(3)
C221	K	C12	44,54(8)	C23	C22	C21	118,5(4)
C22	K	C12	44,31(9)	C221	C22	K	81,5(2)
C221	K	C12	97,77(9)	C23	C22	K	89,0(2)
C11	K	C12	27,09(8)	C21	C22	K	100,8(2)
C21	K	C12	26,81(9)	C221	C22	K	76,5(2)
C22	K	C204	98,95(12)	C23	C22	K	113,2(2)
C221	K	C204	116,88(11)	C21	C22	K	77,35(19)
C22	K	C204	110,36(12)	K	C22	K	155,86(15)
C221	K	C204	94,09(11)	C24	C23	C22	120,5(3)
C11	K	C204	142,58(11)	C24	C23	K	111,1(2)
C21	K	C204	128,79(13)	C22	C23	K	64,90(19)
C12	K	C204	154,21(12)	C23	C24	C25	119,5(4)
C22	K	C203	91,84(10)	C23	C24	C241	121,3(4)
C221	K	C203	119,58(10)	C25	C24	C241	119,1(4)
C22	K	C203	125,23(11)	C26	C25	C24	123,7(4)
C221	K	C203	98,64(10)	C25	C26	C21	118,0(3)
C11	K	C203	136,98(11)	C25	C26	C261	121,1(4)
C21	K	C203	150,03(11)	C21	C26	C261	120,8(4)
C12	K	C203	163,51(11)	C66	C61	C62	119,4(3)
C204	K	C203	24,90(10)	C66	C61	C16	121,5(3)
C22	K	C23	26,06(9)	C62	C61	C16	119,0(3)
C221	K	C23	120,49(9)	C63	C62	C61	119,1(3)
C22	K	C23	129,06(9)	C63	C62	C621	119,6(3)
C221	K	C23	48,59(9)	C61	C62	C621	121,3(3)
C11	K	C23	93,70(10)	C64	C63	C62	122,0(3)
C21	K	C23	104,75(10)	C65	C64	C63	118,4(4)
C12	K	C23	84,85(9)	C65	C64	C641	121,3(4)
C204	K	C23	119,76(12)	C63	C64	C641	120,3(4)
C203	K	C23	104,88(10)	C64	C65	C66	121,6(3)
C22	K	C205	122,30(12)	C61	C66	C65	119,4(3)

C221	K	C205	93,49(11)	C61	C66	C661	121,4(3)
C22	K	C205	85,90(12)	C65	C66	C661	119,2(3)
C221	K	C205	111,14(11)	C22	C221	C11	107,8(3)
C11	K	C205	120,21(12)	C22	C221	K	76,56(19)
C21	K	C205	107,07(12)	C11	C221	K	77,56(19)
C12	K	C205	130,16(12)	C22	C221	K	71,29(19)
C204	K	C205	24,70(10)	C11	C221	K	102,8(2)
C203	K	C205	43,27(12)	K	C221	K	146,34(13)
C23	K	C205	144,46(11)	C202	C201	C206	116,8(4)
C22	K	C202	106,88(10)	C202	C201	C207	121,9(5)
C221	K	C202	98,55(10)	C206	C201	C207	121,3(4)
C22	K	C202	112,15(10)	C202	C201	K	74,3(2)
C221	K	C202	120,50(10)	C206	C201	K	75,9(2)
C11	K	C202	112,85(10)	C207	C201	K	118,6(2)
C21	K	C202	139,66(10)	C203	C202	C201	122,6(4)
C12	K	C202	139,79(10)	C203	C202	K	73,7(2)
C204	K	C202	42,84(11)	C201	C202	K	82,0(2)
C203	K	C202	24,22(9)	C202	C203	C204	119,4(4)
C23	K	C202	110,37(10)	C202	C203	K	82,1(2)
C205	K	C202	49,22(11)	C204	C203	K	76,2(2)
C16	C11	C221	131,1(3)	C203	C204	C205	119,9(5)
C16	C11	C12	120,1(3)	C203	C204	K	78,9(3)
C221	C11	C12	108,7(3)	C205	C204	K	80,9(3)
C16	C11	K	114,1(2)	C206	C205	C204	120,0(5)
C221	C11	K	75,57(19)	C206	C205	K	81,9(3)
C12	C11	K	77,7(2)	C204	C205	K	74,4(2)
C13	C12	C21	133,3(3)	C205	C206	C201	121,4(4)
C13	C12	C11	118,9(4)	C205	C206	K	74,1(2)
C21	C12	C11	107,8(3)	C201	C206	K	80,3(2)
C13	C12	K	115,1(2)	C302	C301	C306	118,9(5)
C21	C12	K	75,52(19)	C302	C301	C307	117,4(7)
C11	C12	K	75,21(19)	C306	C301	C307	123,6(8)
C14	C13	C12	119,4(3)	C306	C302	C301	121,7(5)
C13	C14	C15	120,8(4)	C302	C306	C301	119,4(5)

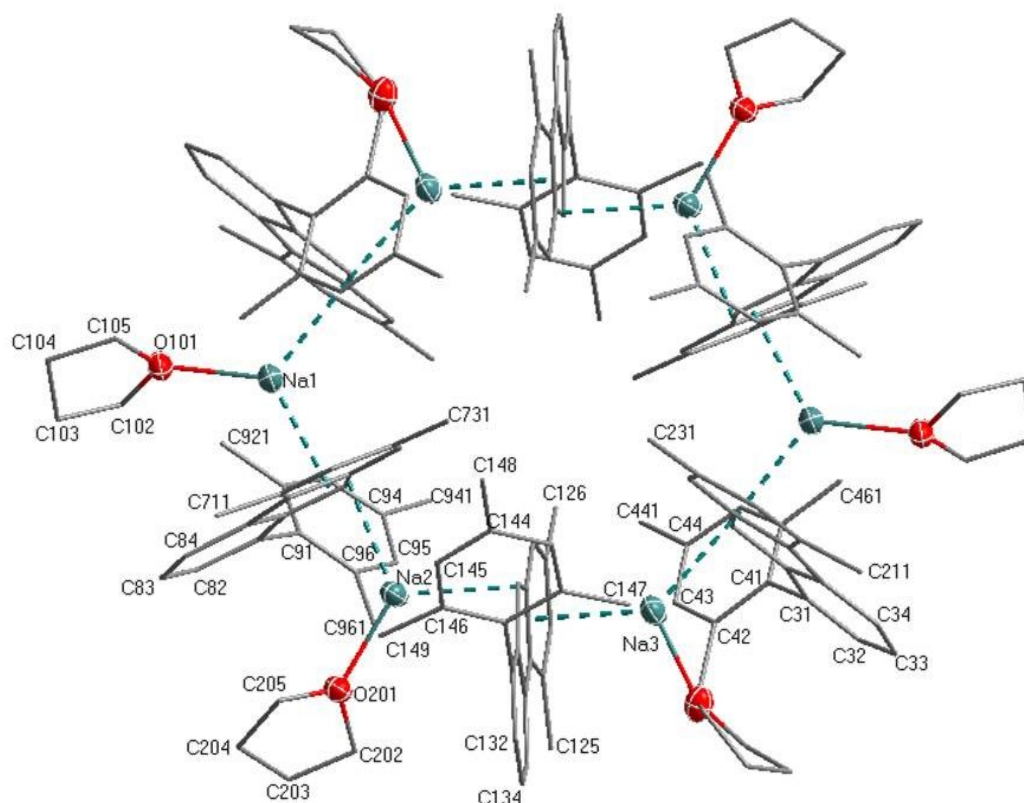
V.3.15 (FluMesNa)₆ · (THF)₆ (**8b**)

Abbildung V.3.15: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **8b** ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.57: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8b**.

Summenformel	$C_{105}H_{117}Na_3O_3$
Molmasse	1495,96
Temperatur	120(2)
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Metrik	$a = 1449,11(9)$ pm $\alpha = 109,970(5)^\circ$ $b = 1818,69(10)$ pm $\beta = 105,340(5)^\circ$ $c = 1891,56(11)$ pm $\gamma = 98,890(5)^\circ$
Zellvolumen	$4350,4(4)$ Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	$1,142$ g/cm ³

Absorptionskoeffizient	0,079 mm ⁻¹
F(000)	1608
Messbereich	2,06° < Θ < 28,41° -19 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	40672
Unabhängige Reflexe / R _{int}	21104 / 0,0567
Reflexe mit I > 2σ(I) (N ₀)	10678
Anzahl Parameter (N _p)	1019
Restraints	0
GOF	1,580
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,1262 wR2 = 0,3055
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,2191 wR2 = 0,3526
Vollständigkeit des Datensatzes	96,4%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,664 / -0,421 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.58: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **8b**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U _{eq}
Na1	0,83522(14)	0,49033(11)	0,19717(10)	0,0625(5)
Na2	0,87186(13)	0,73093(10)	0,44996(10)	0,0605(5)
Na3	0,98629(13)	0,70686(11)	0,73673(11)	0,0653(5)
C11	0,9800(3)	0,4149(3)	0,2268(3)	0,0524(10)
C12	0,8917(3)	0,3733(3)	0,2292(3)	0,0576(11)
C13	0,8301(3)	0,3156(3)	0,1494(3)	0,0579(11)
C14	0,8835(3)	0,3221(3)	0,0969(3)	0,0596(12)
C15	0,9755(3)	0,3834(3)	0,1455(3)	0,0535(11)
C21	0,7358(3)	0,2684(3)	0,1378(3)	0,0656(13)
C22	0,7083(4)	0,2722(4)	0,2026(3)	0,0729(14)
C23	0,7689(4)	0,3253(4)	0,2826(3)	0,0707(14)

C24	0,8591(3)	0,3761(3)	0,2945(3)	0,0622(12)
C31	1,0474(3)	0,4012(3)	0,1099(3)	0,0578(11)
C32	1,0263(4)	0,3591(3)	0,0303(3)	0,0678(13)
C33	0,9348(4)	0,2980(3)	-0,0186(3)	0,0709(14)
C34	0,8652(4)	0,2817(3)	0,0152(3)	0,0666(13)
C41	1,1420(3)	0,4660(3)	0,1628(3)	0,0548(11)
C42	1,2268(3)	0,4457(3)	0,1999(3)	0,0554(11)
C43	1,3111(3)	0,5073(3)	0,2557(3)	0,0597(12)
C44	1,3134(3)	0,5883(3)	0,2757(3)	0,0612(12)
C45	1,2299(3)	0,6059(3)	0,2364(3)	0,0616(12)
C46	1,1446(3)	0,5473(3)	0,1812(3)	0,0601(12)
C61	0,8104(3)	0,5750(3)	0,3363(2)	0,0496(10)
C62	0,9012(3)	0,6190(2)	0,3364(2)	0,0479(9)
C63	0,8783(3)	0,6618(3)	0,2847(3)	0,0523(10)
C64	0,7708(3)	0,6436(2)	0,2532(2)	0,0495(10)
C65	0,7322(3)	0,5898(3)	0,2853(2)	0,0504(10)
C71	0,9560(3)	0,7117(3)	0,2767(3)	0,0552(11)
C72	1,0527(4)	0,7193(3)	0,3204(3)	0,0650(12)
C73	1,0765(3)	0,6779(3)	0,3720(3)	0,0561(11)
C74	1,0025(3)	0,6287(3)	0,3787(3)	0,0532(10)
C81	0,6266(3)	0,5635(3)	0,2674(2)	0,0494(10)
C82	0,5662(3)	0,5903(3)	0,2176(3)	0,0551(11)
C83	0,6041(3)	0,6424(3)	0,1861(3)	0,0570(11)
C84	0,7031(4)	0,6686(3)	0,2027(3)	0,0569(11)
C91	0,5884(3)	0,5112(3)	0,3052(3)	0,0507(10)
C92	0,5407(3)	0,4277(3)	0,2605(3)	0,0529(10)
C93	0,5132(3)	0,3807(3)	0,2994(3)	0,0555(11)
C94	0,5307(3)	0,4113(3)	0,3812(3)	0,0547(11)
C95	0,5742(3)	0,4950(3)	0,4236(3)	0,0489(10)
C96	0,6033(3)	0,5447(2)	0,3870(2)	0,0442(9)

O101	0,7497(2)	0,4693(2)	0,07108(18)	0,0662(9)
C102	0,6448(4)	0,4682(4)	0,0476(3)	0,0715(14)
C103	0,6310(4)	0,5069(4)	-0,0116(3)	0,0697(13)
C104	0,6992(5)	0,4811(5)	-0,0528(4)	0,102(2)
C105	0,7815(4)	0,4763(6)	0,0097(4)	0,115(3)
C111	1,0176(3)	0,7565(2)	0,5797(3)	0,0509(10)
C112	0,9387(3)	0,7076(3)	0,5888(2)	0,0502(10)
C113	0,8857(3)	0,7607(2)	0,6305(2)	0,0478(10)
C114	0,9359(3)	0,8421(2)	0,6474(2)	0,0484(10)
C115	1,0167(3)	0,8387(2)	0,6159(2)	0,0459(9)
C121	0,8091(3)	0,7257(3)	0,6506(2)	0,0498(10)
C122	0,7837(3)	0,6425(3)	0,6302(3)	0,0520(10)
C123	0,8318(3)	0,5902(3)	0,5887(3)	0,0515(10)
C124	0,9073(3)	0,6230(2)	0,5678(2)	0,0495(10)
C125	0,7568(3)	0,7792(3)	0,6977(3)	0,0599(11)

Tabelle V.3.59: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8b**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2 \cdot \pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0,0699(11)	0,0652(11)	0,0520(10)	0,0249(8)	0,0123(8)	0,0291(9)
Na2	0,0599(10)	0,0555(10)	0,0638(11)	0,0223(8)	0,0152(8)	0,0236(8)
Na3	0,0596(11)	0,0684(11)	0,0654(11)	0,0297(9)	0,0095(9)	0,0245(9)
C11	0,044(2)	0,064(3)	0,051(2)	0,025(2)	0,0103(19)	0,0229(19)
C12	0,050(2)	0,073(3)	0,066(3)	0,039(2)	0,022(2)	0,030(2)
C13	0,046(2)	0,072(3)	0,059(3)	0,034(2)	0,012(2)	0,017(2)
C14	0,045(2)	0,074(3)	0,061(3)	0,034(2)	0,010(2)	0,016(2)
C15	0,042(2)	0,060(3)	0,059(3)	0,029(2)	0,009(2)	0,0175(19)
C21	0,042(2)	0,084(3)	0,070(3)	0,035(3)	0,013(2)	0,020(2)
C22	0,050(3)	0,097(4)	0,089(4)	0,052(3)	0,025(3)	0,030(3)
C23	0,059(3)	0,091(4)	0,090(4)	0,054(3)	0,036(3)	0,040(3)
C24	0,057(3)	0,076(3)	0,063(3)	0,032(2)	0,019(2)	0,033(2)
C31	0,051(2)	0,068(3)	0,054(3)	0,029(2)	0,011(2)	0,015(2)

C32	0,056(3)	0,087(4)	0,060(3)	0,037(3)	0,017(2)	0,008(2)
C33	0,064(3)	0,084(4)	0,053(3)	0,024(3)	0,014(2)	0,006(3)
C34	0,055(3)	0,079(3)	0,055(3)	0,030(2)	0,007(2)	0,005(2)
C41	0,041(2)	0,071(3)	0,054(2)	0,028(2)	0,0142(19)	0,012(2)
C42	0,047(2)	0,070(3)	0,060(3)	0,032(2)	0,022(2)	0,025(2)
C43	0,040(2)	0,081(3)	0,057(3)	0,029(2)	0,014(2)	0,018(2)
C44	0,036(2)	0,074(3)	0,067(3)	0,027(2)	0,012(2)	0,013(2)
C45	0,044(2)	0,067(3)	0,069(3)	0,023(2)	0,015(2)	0,018(2)
C46	0,042(2)	0,071(3)	0,067(3)	0,032(2)	0,011(2)	0,019(2)
C61	0,046(2)	0,052(2)	0,057(2)	0,028(2)	0,0181(19)	0,0160(18)
C62	0,048(2)	0,048(2)	0,047(2)	0,0170(18)	0,0147(18)	0,0167(18)
C63	0,064(3)	0,044(2)	0,052(2)	0,0199(19)	0,025(2)	0,014(2)
C64	0,056(2)	0,045(2)	0,047(2)	0,0181(18)	0,0161(19)	0,0143(18)
C65	0,058(2)	0,048(2)	0,048(2)	0,0215(19)	0,0179(19)	0,0172(19)
C71	0,062(3)	0,044(2)	0,059(3)	0,017(2)	0,023(2)	0,015(2)
C72	0,065(3)	0,052(3)	0,081(3)	0,026(2)	0,033(3)	0,012(2)
C73	0,050(2)	0,047(2)	0,063(3)	0,015(2)	0,015(2)	0,0119(19)
C74	0,056(2)	0,049(2)	0,058(3)	0,025(2)	0,021(2)	0,014(2)
C81	0,043(2)	0,054(2)	0,044(2)	0,0175(19)	0,0085(18)	0,0107(18)
C82	0,049(2)	0,058(3)	0,052(2)	0,025(2)	0,007(2)	0,011(2)
C83	0,057(3)	0,064(3)	0,046(2)	0,026(2)	0,007(2)	0,013(2)
C84	0,070(3)	0,055(3)	0,050(2)	0,026(2)	0,020(2)	0,018(2)
C91	0,040(2)	0,056(2)	0,054(2)	0,028(2)	0,0052(18)	0,0130(18)
C92	0,044(2)	0,057(3)	0,050(2)	0,022(2)	0,0072(19)	0,0096(19)
C93	0,041(2)	0,050(2)	0,066(3)	0,022(2)	0,006(2)	0,0114(18)
C94	0,035(2)	0,060(3)	0,073(3)	0,033(2)	0,017(2)	0,0134(18)
C95	0,039(2)	0,052(2)	0,059(2)	0,024(2)	0,0178(19)	0,0139(18)
C96	0,0308(18)	0,047(2)	0,051(2)	0,0195(18)	0,0075(17)	0,0119(16)
O101	0,067(2)	0,088(2)	0,0530(18)	0,0344(17)	0,0193(16)	0,0354(18)
C102	0,065(3)	0,083(4)	0,073(3)	0,036(3)	0,025(3)	0,023(3)
C103	0,063(3)	0,087(4)	0,056(3)	0,030(3)	0,011(2)	0,026(3)
C104	0,079(4)	0,176(7)	0,086(4)	0,078(5)	0,036(3)	0,058(4)
C105	0,061(3)	0,225(9)	0,105(5)	0,104(6)	0,038(3)	0,057(4)
C111	0,048(2)	0,047(2)	0,057(2)	0,020(2)	0,0177(19)	0,0129(18)
C112	0,048(2)	0,052(2)	0,051(2)	0,024(2)	0,0128(19)	0,0126(19)
C113	0,043(2)	0,049(2)	0,049(2)	0,0228(19)	0,0091(18)	0,0104(18)

C114	0,046(2)	0,049(2)	0,046(2)	0,0174(18)	0,0127(18)	0,0112(18)
C115	0,041(2)	0,046(2)	0,044(2)	0,0148(18)	0,0092(17)	0,0106(17)
C121	0,041(2)	0,055(2)	0,052(2)	0,026(2)	0,0087(18)	0,0094(18)
C122	0,042(2)	0,057(3)	0,059(3)	0,033(2)	0,0102(19)	0,0084(19)
C123	0,044(2)	0,050(2)	0,056(2)	0,026(2)	0,0045(19)	0,0129(18)
C124	0,046(2)	0,046(2)	0,052(2)	0,0188(19)	0,0123(19)	0,0122(18)
C125	0,056(3)	0,065(3)	0,067(3)	0,031(2)	0,026(2)	0,018(2)
C126	0,048(2)	0,057(3)	0,076(3)	0,033(2)	0,011(2)	0,009(2)
C131	0,051(2)	0,048(2)	0,053(2)	0,0200(19)	0,0181(19)	0,0108(19)
C132	0,049(2)	0,046(2)	0,062(3)	0,017(2)	0,018(2)	0,0067(19)
C133	0,066(3)	0,046(2)	0,066(3)	0,018(2)	0,027(2)	0,015(2)
C134	0,053(2)	0,056(3)	0,055(2)	0,020(2)	0,022(2)	0,015(2)
C141	0,047(2)	0,044(2)	0,066(3)	0,021(2)	0,021(2)	0,0057(18)
C142	0,046(2)	0,055(3)	0,074(3)	0,029(2)	0,016(2)	0,0091(19)
C143	0,045(2)	0,061(3)	0,096(4)	0,027(3)	0,018(3)	0,009(2)
C144	0,062(3)	0,057(3)	0,085(4)	0,027(3)	0,037(3)	0,012(2)
C145	0,066(3)	0,053(3)	0,078(3)	0,027(2)	0,033(3)	0,013(2)
C146	0,061(3)	0,048(2)	0,067(3)	0,023(2)	0,029(2)	0,011(2)
C147	0,055(3)	0,073(3)	0,077(3)	0,032(3)	0,007(2)	0,012(2)
C148	0,076(4)	0,093(4)	0,137(6)	0,041(4)	0,068(4)	0,024(3)
C149	0,069(3)	0,073(3)	0,061(3)	0,028(2)	0,024(2)	0,031(3)
C211	0,056(3)	0,112(5)	0,090(4)	0,041(4)	0,010(3)	-0,004(3)
C231	0,075(3)	0,129(5)	0,099(4)	0,065(4)	0,051(3)	0,053(4)
C421	0,059(3)	0,074(3)	0,064(3)	0,036(2)	0,015(2)	0,017(2)
C441	0,048(3)	0,087(4)	0,073(3)	0,028(3)	0,011(2)	0,014(2)
C461	0,050(3)	0,079(3)	0,076(3)	0,026(3)	0,009(2)	0,029(2)
C711	0,078(3)	0,069(3)	0,085(3)	0,048(3)	0,040(3)	0,023(3)
C731	0,060(3)	0,056(3)	0,099(4)	0,031(3)	0,020(3)	0,010(2)
C921	0,081(3)	0,063(3)	0,064(3)	0,022(2)	0,012(3)	0,013(3)
C941	0,059(3)	0,061(3)	0,088(3)	0,042(3)	0,032(3)	0,021(2)
C961	0,045(2)	0,059(3)	0,053(2)	0,023(2)	0,0099(19)	0,0060(19)
O201	0,0601(18)	0,0568(18)	0,0630(19)	0,0282(15)	0,0232(15)	0,0233(15)
C202	0,073(3)	0,055(3)	0,063(3)	0,018(2)	0,029(2)	0,020(2)
C203	0,051(3)	0,072(3)	0,116(5)	0,032(3)	0,030(3)	0,024(2)
C204	0,079(4)	0,092(4)	0,068(3)	0,025(3)	0,009(3)	0,040(3)
C205	0,091(4)	0,061(3)	0,077(3)	0,037(3)	0,038(3)	0,028(3)

O301	0,077(2)	0,071(2)	0,062(2)	0,0302(17)	0,0191(17)	0,0052(18)
C302	0,079(4)	0,077(4)	0,073(3)	0,029(3)	0,023(3)	0,020(3)
C303	0,132(6)	0,093(5)	0,081(4)	0,024(4)	0,034(4)	0,005(4)
C304	0,148(7)	0,120(6)	0,094(5)	0,037(5)	0,018(5)	-0,044(5)
C305	0,080(4)	0,085(4)	0,077(4)	0,031(3)	0,026(3)	-0,002(3)
C401	0,105(6)	0,108(6)	0,152(7)	0,066(5)	0,027(5)	0,035(5)
C402	0,140(9)	0,173(10)	0,287(15)	0,153(11)	0,056(9)	-0,005(8)
C403	0,111(7)	0,154(9)	0,233(12)	0,125(9)	0,056(7)	0,039(6)
C404	0,222(13)	0,082(5)	0,118(7)	0,042(5)	0,053(7)	0,036(7)
C405	0,159(9)	0,168(10)	0,118(7)	0,032(7)	0,040(6)	0,085(8)
C406	0,144(8)	0,156(8)	0,109(6)	0,062(6)	0,052(6)	0,044(7)
C407	0,157(9)	0,144(8)	0,174(9)	0,057(7)	0,026(7)	0,048(7)
C501	0,101(5)	0,125(6)	0,100(5)	0,062(5)	0,050(4)	0,053(5)
C502	0,066(4)	0,113(6)	0,134(6)	0,052(5)	0,015(4)	0,023(4)
C503	0,093(6)	0,129(7)	0,195(10)	0,072(7)	0,049(6)	0,039(6)
C504	0,186(11)	0,206(12)	0,128(8)	0,103(8)	0,085(8)	0,138(10)
C505	0,196(11)	0,203(11)	0,126(7)	0,052(7)	0,014(7)	0,128(10)
C506	0,065(4)	0,175(9)	0,152(7)	0,094(7)	0,015(5)	0,014(5)
C507	0,243(12)	0,211(11)	0,167(9)	0,117(9)	0,129(9)	0,139(10)
C601	0,079(4)	0,076(4)	0,064(3)	0,038(3)	0,021(3)	0,012(3)
C602	0,115(5)	0,082(4)	0,057(3)	0,032(3)	0,019(3)	-0,006(4)
C603	0,098(5)	0,080(4)	0,063(3)	0,032(3)	0,008(3)	-0,008(3)
C604	0,082(4)	0,095(5)	0,105(5)	0,066(4)	0,022(4)	0,012(3)
C605	0,098(5)	0,080(4)	0,092(4)	0,039(3)	0,035(4)	0,017(4)
C606	0,089(4)	0,060(3)	0,063(3)	0,018(3)	0,009(3)	0,001(3)
C607	0,110(5)	0,102(5)	0,106(5)	0,052(4)	0,041(4)	0,022(4)

Tabelle V.3.60: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Verbindung **8b**.

Na1	O101	2,244(3)	C82	C83	1,397(6)
Na1	C12	2,593(4)	C83	C84	1,353(6)
Na1	C62	2,663(4)	C91	C96	1,397(6)
Na1	C61	2,708(5)	C91	C92	1,410(6)
Na1	C11	2,718(4)	C92	C93	1,383(6)
Na1	C63	2,861(4)	C92	C921	1,497(7)
Na1	C65	2,893(5)	C93	C94	1,388(6)

Na1	C13	2,976(5)	C94	C95	1,400(6)
Na1	C64	3,011(4)	C94	C941	1,502(6)
Na2	O201	2,238(3)	C95	C96	1,392(6)
Na2	C62	2,589(4)	C96	C961	1,518(6)
Na2	C111	2,621(4)	O101	C105	1,393(7)
Na2	C61	2,739(5)	O101	C102	1,461(6)
Na2	C112	2,749(4)	C102	C103	1,502(7)
Na2	C63	2,977(5)	C103	C104	1,450(8)
Na2	C115	3,023(4)	C104	C105	1,478(8)
Na2	C74	3,095(5)	C111	C115	1,420(6)
Na3	O301	2,239(4)	C111	C112	1,421(6)
Na3	C12	2,550(4)	C112	C124	1,415(6)
Na3	C11	2,612(4)	C112	C113	1,474(6)
Na3	C112	2,705(4)	C113	C121	1,397(6)
Na3	C113	2,712(4)	C113	C114	1,430(6)
Na3	C121	2,793(4)	C114	C134	1,403(6)
Na3	C124	2,836(5)	C114	C115	1,448(6)
Na3	C122	2,871(4)	C115	C131	1,414(6)
Na3	C123	2,917(4)	C121	C122	1,388(6)
Na3	C24	2,963(5)	C121	C125	1,519(6)
Na3	C13	3,128(4)	C122	C123	1,411(6)
C11	C12	1,403(6)	C123	C124	1,379(6)
C11	C15	1,425(6)	C123	C126	1,506(6)
C11	Na3	2,612(4)	C131	C132	1,382(6)
C12	C24	1,423(7)	C131	C141	1,519(6)
C12	C13	1,447(6)	C132	C133	1,380(6)
C12	Na3	2,550(4)	C133	C134	1,367(6)
C13	C21	1,415(6)	C141	C146	1,397(6)
C13	C14	1,435(7)	C141	C142	1,398(6)
C13	Na3	3,128(4)	C142	C143	1,426(7)
C14	C34	1,395(7)	C142	C147	1,488(7)
C14	C15	1,434(6)	C143	C144	1,377(7)
C15	C31	1,435(6)	C144	C145	1,371(7)
C21	C22	1,371(7)	C144	C148	1,512(7)
C21	C211	1,508(7)	C145	C146	1,378(7)
C22	C23	1,425(8)	C146	C149	1,508(6)

C23		C24	1,393(7)	O201		C205	1,413(5)
C23		C231	1,504(7)	O201		C202	1,427(5)
C24		Na3	2,963(5)	C202		C203	1,519(7)
C31		C32	1,358(7)	C203		C204	1,519(8)
C31		C41	1,497(6)	C204		C205	1,520(7)
C32		C33	1,429(7)	O301		C305	1,422(6)
C33		C34	1,374(7)	O301		C302	1,437(6)
C41		C46	1,392(7)	C302		C303	1,481(8)
C41		C42	1,414(6)	C303		C304	1,510(9)
C42		C43	1,396(6)	C304		C305	1,468(10)
C42		C421	1,504(7)	C401		C406	1,397(12)
C43		C44	1,382(7)	C401		C407	1,400(12)
C44		C45	1,389(6)	C401		C402	1,407(13)
C44		C441	1,515(6)	C402		C403	1,365(15)
C45		C46	1,379(6)	C403		C404	1,320(13)
C46		C461	1,518(6)	C404		C405	1,414(14)
C61		C65	1,407(5)	C405		C406	1,446(13)
C61		C62	1,430(6)	C501		C502	1,350(9)
C62		C74	1,424(6)	C501		C507	1,414(11)
C62		C63	1,449(6)	C501		C506	1,466(11)
C63		C71	1,409(6)	C502		C503	1,299(12)
C63		C64	1,450(6)	C503		C504	1,289(13)
C64		C84	1,422(6)	C504		C505	1,339(15)
C64		C65	1,434(6)	C505		C506	1,409(13)
C65		C81	1,440(6)	C601		C606	1,370(8)
C71		C72	1,385(6)	C601		C602	1,418(8)
C71		C711	1,503(6)	C601		C607	1,464(8)
C72		C73	1,428(7)	C602		C603	1,349(9)
C73		C74	1,349(6)	C603		C604	1,382(9)
C73		C731	1,518(6)	C604		C605	1,366(8)
C81		C82	1,378(5)	C605		C606	1,364(8)
C81		C91	1,494(6)				
O101	Na1	C12	120,39(16)	C41	C46	C461	121,0(4)
O101	Na1	C62	133,84(14)	C65	C61	C62	107,1(4)
C12	Na1	C62	105,76(15)	C65	C61	Na1	82,9(3)
O101	Na1	C61	130,10(14)	C62	C61	Na1	72,8(2)

C12	Na1	C61	99,88(15)	C65	C61	Na2	93,7(3)
C62	Na1	C61	30,87(13)	C62	C61	Na2	68,7(2)
O101	Na1	C11	120,40(15)	Na1	C61	Na2	138,50(18)
C12	Na1	C11	30,52(14)	C74	C62	C61	131,9(4)
C62	Na1	C11	98,74(14)	C74	C62	C63	119,1(4)
C61	Na1	C11	109,32(13)	C61	C62	C63	109,0(3)
O101	Na1	C63	104,34(14)	C74	C62	Na2	96,6(3)
C12	Na1	C63	134,64(15)	C61	C62	Na2	80,3(3)
C62	Na1	C63	30,14(12)	C63	C62	Na2	90,4(2)
C61	Na1	C63	49,69(13)	C74	C62	Na1	110,8(3)
C11	Na1	C63	118,84(14)	C61	C62	Na1	76,3(2)
O101	Na1	C65	101,24(13)	C63	C62	Na1	82,5(2)
C12	Na1	C65	122,79(15)	Na2	C62	Na1	151,72(18)
C62	Na1	C65	48,28(12)	C71	C63	C62	119,7(4)
C61	Na1	C65	28,86(11)	C71	C63	C64	133,4(4)
C11	Na1	C65	138,06(14)	C62	C63	C64	106,8(4)
C63	Na1	C65	47,45(13)	C71	C63	Na1	117,0(3)
O101	Na1	C13	91,73(13)	C62	C63	Na1	67,4(2)
C12	Na1	C13	29,09(13)	C64	C63	Na1	81,6(2)
C62	Na1	C13	134,25(13)	C71	C63	Na2	110,7(3)
C61	Na1	C13	120,63(14)	C62	C63	Na2	60,4(2)
C11	Na1	C13	48,02(13)	C64	C63	Na2	89,5(3)
C63	Na1	C13	163,73(13)	Na1	C63	Na2	121,49(15)
C65	Na1	C13	132,48(14)	C84	C64	C65	118,8(4)
O101	Na1	C64	88,23(12)	C84	C64	C63	134,4(4)
C12	Na1	C64	147,67(15)	C65	C64	C63	106,8(3)
C62	Na1	C64	47,94(12)	C84	C64	Na1	124,8(3)
C61	Na1	C64	47,79(12)	C65	C64	Na1	71,4(2)
C11	Na1	C64	145,84(14)	C63	C64	Na1	70,0(2)
C63	Na1	C64	28,45(12)	C61	C65	C64	110,4(4)
C65	Na1	C64	28,02(12)	C61	C65	C81	129,7(4)
C13	Na1	C64	158,97(14)	C64	C65	C81	119,8(3)
O201	Na2	C62	128,64(14)	C61	C65	Na1	68,2(2)
O201	Na2	C111	122,76(14)	C64	C65	Na1	80,6(2)
C62	Na2	C111	104,62(14)	C81	C65	Na1	121,8(3)
O201	Na2	C61	121,79(13)	C72	C71	C63	118,1(4)

C62	Na2	C61	30,98(13)	C72	C71	C711	121,1(4)
C111	Na2	C61	114,57(13)	C63	C71	C711	120,8(4)
O201	Na2	C112	122,15(14)	C71	C72	C73	122,8(4)
C62	Na2	C112	108,54(14)	C74	C73	C72	119,4(4)
C111	Na2	C112	30,58(13)	C74	C73	C731	121,3(4)
C61	Na2	C112	101,77(13)	C72	C73	C731	119,3(4)
O201	Na2	C63	100,91(13)	C73	C74	C62	120,8(4)
C62	Na2	C63	29,13(12)	C73	C74	Na2	109,1(3)
C111	Na2	C63	124,48(15)	C62	C74	Na2	56,2(2)
C61	Na2	C63	48,20(12)	C82	C81	C65	117,6(4)
C112	Na2	C63	136,94(14)	C82	C81	C91	123,5(4)
O201	Na2	C115	95,03(12)	C65	C81	C91	118,9(3)
C62	Na2	C115	128,26(13)	C81	C82	C83	122,4(4)
C111	Na2	C115	27,99(12)	C84	C83	C82	121,2(4)
C61	Na2	C115	142,53(12)	C83	C84	C64	120,2(4)
C112	Na2	C115	46,46(12)	C96	C91	C92	119,0(4)
C63	Na2	C115	137,18(14)	C96	C91	C81	119,6(4)
O201	Na2	C74	145,90(14)	C92	C91	C81	121,3(4)
C62	Na2	C74	27,19(12)	C93	C92	C91	119,1(4)
C111	Na2	C74	78,68(13)	C93	C92	C921	119,9(4)
C61	Na2	C74	52,62(12)	C91	C92	C921	120,9(4)
C112	Na2	C74	90,09(13)	C92	C93	C94	123,3(4)
C63	Na2	C74	48,09(12)	C93	C94	C95	116,5(4)
C115	Na2	C74	101,08(12)	C93	C94	C941	121,5(4)
O301	Na3	C12	111,33(16)	C95	C94	C941	122,0(4)
O301	Na3	C11	117,45(15)	C96	C95	C94	122,1(4)
C12	Na3	C11	31,51(14)	C95	C96	C91	119,8(4)
O301	Na3	C112	115,77(14)	C95	C96	C961	118,8(4)
C12	Na3	C112	117,37(16)	C91	C96	C961	121,4(4)
C11	Na3	C112	126,16(15)	C105	O101	C102	105,9(4)
O301	Na3	C113	91,34(13)	C105	O101	Na1	131,2(3)
C12	Na3	C113	148,89(16)	C102	O101	Na1	120,7(3)
C11	Na3	C113	148,88(15)	O101	C102	C103	105,2(4)
C112	Na3	C113	31,57(13)	C104	C103	C102	102,7(4)
O301	Na3	C121	92,72(14)	C103	C104	C105	103,6(5)
C12	Na3	C121	154,84(16)	O101	C105	C104	110,3(5)

C11	Na3	C121	129,85(15)	C115	C111	C112	107,5(4)
C112	Na3	C121	53,32(13)	C115	C111	Na2	92,0(2)
C113	Na3	C121	29,36(12)	C112	C111	Na2	79,7(2)
O301	Na3	C124	143,97(14)	C124	C112	C111	132,3(4)
C12	Na3	C124	100,08(15)	C124	C112	C113	118,8(4)
C11	Na3	C124	98,54(14)	C111	C112	C113	108,9(4)
C112	Na3	C124	29,46(12)	C124	C112	Na3	80,4(2)
C113	Na3	C124	53,18(12)	C111	C112	Na3	112,4(3)
C121	Na3	C124	60,18(13)	C113	C112	Na3	74,5(2)
O301	Na3	C122	115,64(15)	C124	C112	Na2	106,6(3)
C12	Na3	C122	127,19(16)	C111	C112	Na2	69,8(2)
C11	Na3	C122	102,32(14)	C113	C112	Na2	94,3(2)
C112	Na3	C122	60,04(13)	Na3	C112	Na2	168,74(19)
C113	Na3	C122	51,06(12)	C121	C113	C114	134,7(4)
C121	Na3	C122	28,33(12)	C121	C113	C112	118,5(4)
C124	Na3	C122	49,71(13)	C114	C113	C112	106,5(4)
O301	Na3	C123	143,10(14)	C121	C113	Na3	78,5(2)
C12	Na3	C123	104,22(15)	C114	C113	Na3	111,0(2)
C11	Na3	C123	88,33(13)	C112	C113	Na3	73,9(2)
C112	Na3	C123	51,19(13)	C134	C114	C113	133,3(4)
C113	Na3	C123	60,61(12)	C134	C114	C115	118,9(4)
C121	Na3	C123	50,90(12)	C113	C114	C115	107,7(4)
C124	Na3	C123	27,68(12)	C131	C115	C111	130,9(4)
C122	Na3	C123	28,20(12)	C131	C115	C114	119,7(4)
O301	Na3	C24	122,75(16)	C111	C115	C114	109,4(4)
C12	Na3	C24	28,68(14)	C131	C115	Na2	117,6(3)
C11	Na3	C24	54,58(14)	C111	C115	Na2	60,1(2)
C112	Na3	C24	89,75(14)	C114	C115	Na2	90,6(2)
C113	Na3	C24	120,73(15)	C122	C121	C113	119,8(4)
C121	Na3	C24	138,80(15)	C122	C121	C125	120,2(4)
C124	Na3	C24	78,69(14)	C113	C121	C125	119,9(4)
C122	Na3	C24	121,43(15)	C122	C121	Na3	79,0(2)
C123	Na3	C24	93,36(14)	C113	C121	Na3	72,1(2)
O301	Na3	C13	84,18(14)	C125	C121	Na3	117,7(3)
C12	Na3	C13	27,15(14)	C121	C122	C123	122,7(4)
C11	Na3	C13	46,81(13)	C121	C122	Na3	72,7(2)

C112	Na3	C13	134,72(15)	C123	C122	Na3	77,7(2)
C113	Na3	C13	157,78(14)	C124	C123	C122	118,7(4)
C121	Na3	C13	171,87(15)	C124	C123	C126	121,7(4)
C124	Na3	C13	125,66(14)	C122	C123	C126	119,7(4)
C122	Na3	C13	149,06(14)	C124	C123	Na3	72,9(2)
C123	Na3	C13	130,87(13)	C122	C123	Na3	74,1(2)
C24	Na3	C13	47,77(13)	C126	C123	Na3	123,1(3)
C12	C11	C15	106,9(4)	C123	C124	C112	121,4(4)
C12	C11	Na3	71,8(2)	C123	C124	Na3	79,4(3)
C15	C11	Na3	99,6(3)	C112	C124	Na3	70,1(2)
C12	C11	Na1	69,8(2)	C132	C131	C115	118,7(4)
C15	C11	Na1	93,1(2)	C132	C131	C141	121,7(4)
Na3	C11	Na1	141,59(19)	C115	C131	C141	119,6(4)
C11	C12	C24	131,4(4)	C133	C132	C131	121,0(4)
C11	C12	C13	109,6(4)	C134	C133	C132	122,5(4)
C24	C12	C13	118,9(4)	C133	C134	C114	119,2(4)
C11	C12	Na3	76,7(2)	C146	C141	C142	120,4(4)
C24	C12	Na3	92,0(3)	C146	C141	C131	120,2(4)
C13	C12	Na3	99,3(3)	C142	C141	C131	119,4(4)
C11	C12	Na1	79,7(3)	C141	C142	C143	117,2(4)
C24	C12	Na1	102,4(3)	C141	C142	C147	121,2(4)
C13	C12	Na1	90,3(2)	C143	C142	C147	121,5(4)
Na3	C12	Na1	156,3(2)	C144	C143	C142	122,9(5)
C21	C13	C14	133,9(4)	C145	C144	C143	117,0(5)
C21	C13	C12	119,1(4)	C145	C144	C148	121,7(5)
C14	C13	C12	107,0(4)	C143	C144	C148	121,2(5)
C21	C13	Na1	111,0(3)	C144	C145	C146	123,4(5)
C14	C13	Na1	89,5(3)	C145	C146	C141	119,0(4)
C12	C13	Na1	60,6(2)	C145	C146	C149	118,8(4)
C21	C13	Na3	116,3(3)	C141	C146	C149	122,1(4)
C14	C13	Na3	91,3(2)	C205	O201	C202	105,3(3)
C12	C13	Na3	53,6(2)	C205	O201	Na2	126,0(3)
Na1	C13	Na3	111,08(15)	C202	O201	Na2	128,6(3)
C34	C14	C15	118,9(4)	O201	C202	C203	104,4(4)
C34	C14	C13	134,2(4)	C204	C203	C202	104,2(4)
C15	C14	C13	106,8(4)	C203	C204	C205	103,9(4)

C11	C15	C14	109,7(4)	O201	C205	C204	105,6(4)
C11	C15	C31	130,5(4)	C305	O301	C302	110,1(4)
C14	C15	C31	119,8(4)	C305	O301	Na3	116,2(3)
C22	C21	C13	119,7(5)	C302	O301	Na3	128,9(3)
C22	C21	C211	120,2(5)	O301	C302	C303	106,8(5)
C13	C21	C211	120,0(5)	C302	C303	C304	102,8(5)
C21	C22	C23	122,7(5)	C305	C304	C303	105,4(6)
C24	C23	C22	118,1(5)	O301	C305	C304	106,2(5)
C24	C23	C231	120,2(5)	C406	C401	C407	121,7(9)
C22	C23	C231	121,7(5)	C406	C401	C402	118,0(9)
C23	C24	C12	121,2(5)	C407	C401	C402	120,0(11)
C23	C24	Na3	115,3(3)	C403	C402	C401	121,6(12)
C12	C24	Na3	59,3(2)	C404	C403	C402	119,2(11)
C32	C31	C15	118,8(4)	C403	C404	C405	125,1(10)
C32	C31	C41	123,3(4)	C404	C405	C406	114,1(10)
C15	C31	C41	117,9(4)	C401	C406	C405	121,0(10)
C31	C32	C33	121,7(5)	C502	C501	C507	123,1(9)
C34	C33	C32	119,6(5)	C502	C501	C506	113,1(7)
C33	C34	C14	121,2(4)	C507	C501	C506	123,7(9)
C46	C41	C42	119,4(4)	C503	C502	C501	124,1(8)
C46	C41	C31	120,0(4)	C504	C503	C502	125,0(10)
C42	C41	C31	120,4(4)	C503	C504	C505	118,2(10)
C43	C42	C41	119,7(4)	C504	C505	C506	120,8(11)
C43	C42	C421	119,8(4)	C505	C506	C501	118,5(8)
C41	C42	C421	120,5(4)	C606	C601	C602	116,8(6)
C44	C43	C42	121,3(4)	C606	C601	C607	121,9(6)
C43	C44	C45	117,4(4)	C602	C601	C607	121,3(6)
C43	C44	C441	120,8(4)	C603	C602	C601	120,5(6)
C45	C44	C441	121,8(5)	C602	C603	C604	121,3(6)
C46	C45	C44	123,6(5)	C605	C604	C603	118,9(7)
C45	C46	C41	118,6(4)	C606	C605	C604	120,1(7)
C45	C46	C461	120,4(4)	C605	C606	C601	122,4(6)

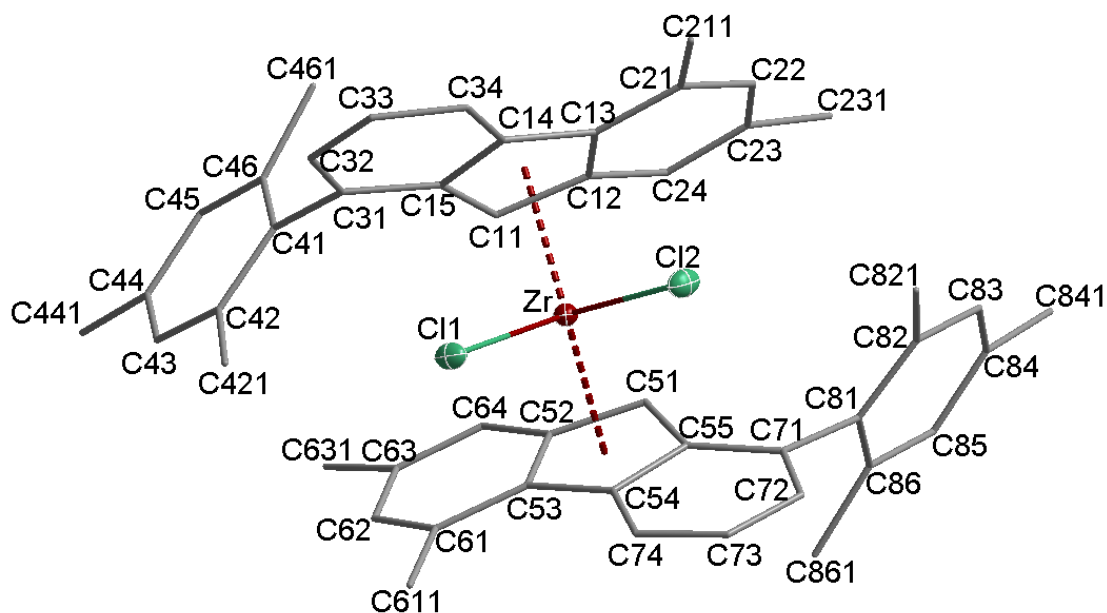
V.3.16 FluMes₂ZrCl₂ (**8c**)

Abbildung V.3.16: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **8c** ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.61: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8c**.

Summenformel	C ₄₈ H ₄₆ Cl ₂ Zr	
Molmasse	784,97	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Metrik	$a = 829,03(3)$ pm	$\alpha = 67,7360(10)^\circ$
	$b = 1481,43(5)$ pm	$\beta = 76,2400(10)^\circ$
	$c = 1721,12(7)$ pm	$\gamma = 82,0820(12)^\circ$
Zellvolumen	1897,39(12) Å ³	
Z	2	
Röntgenografische Dichte	1,374 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0,465 mm ⁻¹	
F(000)	816	
Messbereich	1,49° < Θ < 27,86°	

	$-10 \leq h \leq 10, -19 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	34129
Unabhängige Reflexe / R_{int}	9007 / 0,0634
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	6710
Anzahl Parameter (N_p)	470
Restraints	0
GOF	1,030
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0432$ $wR2 = 0,0978$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0686$ $wR2 = 0,1092$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,9%
max. / min. Differenzelektronendichte	$0,438 / -0,410 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$

Tabelle V.3.62: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8c**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Zr	1,67507(3)	0,746130(18)	0,724380(16)	0,01909(8)
Cl1	1,46100(9)	0,87120(5)	0,68031(4)	0,02949(17)
Cl2	1,54244(10)	0,63106(6)	0,69556(5)	0,03291(18)
C11	1,7489(3)	0,74284(19)	0,85605(16)	0,0208(6)
C12	1,7579(3)	0,64149(18)	0,86782(16)	0,0197(5)
C13	1,5939(3)	0,61241(19)	0,87861(16)	0,0200(5)
C14	1,4787(3)	0,69684(18)	0,87822(16)	0,0200(6)
C15	1,5767(3)	0,77386(18)	0,87091(16)	0,0199(5)
C21	1,5666(4)	0,51365(19)	0,89277(17)	0,0232(6)
C211	1,3973(4)	0,4807(2)	0,90342(19)	0,0288(6)
C22	1,7032(4)	0,44942(19)	0,89805(17)	0,0253(6)
C23	1,8674(4)	0,4761(2)	0,88853(17)	0,0252(6)
C231	2,0080(4)	0,3992(2)	0,8984(2)	0,0348(7)
C24	1,8944(3)	0,57151(19)	0,87200(16)	0,0229(6)

C31	1,4971(4)	0,86265(19)	0,87988(17)	0,0244(6)
C32	1,3271(4)	0,8715(2)	0,89157(18)	0,0274(6)
C33	1,2311(4)	0,7977(2)	0,89518(18)	0,0282(6)
C34	1,3049(3)	0,7107(2)	0,88958(16)	0,0239(6)
C41	1,5941(4)	0,93899(19)	0,88295(18)	0,0257(6)
C42	1,5962(4)	1,0348(2)	0,82068(19)	0,0296(7)
C421	1,5009(4)	1,0640(2)	0,7492(2)	0,0405(8)
C43	1,6871(4)	1,1032(2)	0,8260(2)	0,0351(7)
C44	1,7763(4)	1,0824(2)	0,8894(2)	0,0366(8)
C441	1,8795(5)	1,1577(3)	0,8906(2)	0,0536(10)
C45	1,7696(4)	0,9886(2)	0,9513(2)	0,0343(7)
C46	1,6799(4)	0,9171(2)	0,94985(19)	0,0290(7)
C461	1,6698(4)	0,8196(2)	1,02279(19)	0,0375(8)
C51	1,9778(3)	0,72707(19)	0,67021(16)	0,0212(6)
C52	1,9570(3)	0,82700(19)	0,66397(16)	0,0207(6)
C53	1,8551(3)	0,87861(19)	0,60247(15)	0,0194(5)
C54	1,8232(3)	0,81060(19)	0,56559(16)	0,0213(6)
C55	1,9123(3)	0,71979(19)	0,60333(16)	0,0212(6)
C61	1,8198(3)	0,98238(19)	0,58183(17)	0,0220(6)
C611	1,7177(4)	1,0399(2)	0,51609(18)	0,0288(6)
C62	1,8890(3)	1,0258(2)	0,62267(18)	0,0253(6)
C63	1,9918(3)	0,9754(2)	0,68336(17)	0,0253(6)
C631	2,0700(4)	1,0315(2)	0,7205(2)	0,0321(7)
C64	2,0230(3)	0,8768(2)	0,70424(17)	0,0231(6)
C71	1,9285(4)	0,6424(2)	0,57157(17)	0,0248(6)
C72	1,8445(4)	0,6554(2)	0,50793(18)	0,0289(6)
C73	1,7478(4)	0,7424(2)	0,47428(18)	0,0296(7)
C74	1,7373(3)	0,8189(2)	0,50124(17)	0,0262(6)
C81	2,0476(4)	0,5570(2)	0,60249(17)	0,0256(6)
C82	1,9938(4)	0,4621(2)	0,65092(19)	0,0300(7)

C821	1,8163(4)	0,4360(2)	0,6673(2)	0,0468(9)
C83	2,1110(4)	0,3885(2)	0,6844(2)	0,0352(7)
C84	2,2766(4)	0,4051(2)	0,6704(2)	0,0353(7)
C841	2,3981(5)	0,3258(2)	0,7114(2)	0,0521(10)
C85	2,3290(4)	0,4974(2)	0,6173(2)	0,0334(7)
C86	2,2175(4)	0,5735(2)	0,58315(19)	0,0282(6)
C861	2,2856(4)	0,6718(2)	0,5256(2)	0,0396(8)

Tabelle V.3.63: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8c**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zr	0,01805(14)	0,02035(14)	0,01876(13)	-0,00652(10)	-0,00422(10)	-0,00135(10)
Cl1	0,0210(4)	0,0346(4)	0,0258(3)	-0,0051(3)	-0,0051(3)	0,0053(3)
Cl2	0,0365(4)	0,0402(4)	0,0279(4)	-0,0162(3)	-0,0029(3)	-0,0158(3)
C11	0,0233(14)	0,0201(13)	0,0200(12)	-0,0063(10)	-0,0045(11)	-0,0066(11)
C12	0,0215(14)	0,0211(13)	0,0168(12)	-0,0050(10)	-0,0052(10)	-0,0054(11)
C13	0,0228(14)	0,0207(13)	0,0177(12)	-0,0061(10)	-0,0067(10)	-0,0032(11)
C14	0,0248(15)	0,0191(13)	0,0155(12)	-0,0038(10)	-0,0052(10)	-0,0041(11)
C15	0,0241(14)	0,0195(13)	0,0168(12)	-0,0064(10)	-0,0044(10)	-0,0032(11)
C21	0,0266(15)	0,0229(14)	0,0207(13)	-0,0064(11)	-0,0062(11)	-0,0052(12)
C211	0,0278(16)	0,0235(15)	0,0340(16)	-0,0070(12)	-0,0063(13)	-0,0079(12)
C22	0,0320(17)	0,0178(13)	0,0274(14)	-0,0085(11)	-0,0062(12)	-0,0044(12)
C23	0,0273(16)	0,0234(14)	0,0234(13)	-0,0071(11)	-0,0065(11)	0,0023(12)
C231	0,0324(18)	0,0272(16)	0,0433(18)	-0,0116(14)	-0,0086(14)	0,0019(13)
C24	0,0227(15)	0,0228(14)	0,0217(13)	-0,0040(11)	-0,0070(11)	-0,0038(11)
C31	0,0319(16)	0,0184(13)	0,0222(13)	-0,0076(11)	-0,0041(12)	-0,0013(12)
C32	0,0292(16)	0,0242(15)	0,0275(14)	-0,0116(12)	-0,0024(12)	0,0036(12)
C33	0,0210(15)	0,0353(17)	0,0259(14)	-0,0091(13)	-0,0044(12)	0,0001(12)
C34	0,0202(14)	0,0281(15)	0,0221(13)	-0,0064(11)	-0,0038(11)	-0,0058(12)
C41	0,0278(16)	0,0207(14)	0,0303(15)	-0,0138(12)	-0,0012(12)	-0,0013(12)
C42	0,0294(17)	0,0249(15)	0,0347(16)	-0,0145(13)	-0,0037(13)	0,0040(12)
C421	0,048(2)	0,0246(16)	0,0460(19)	-0,0051(14)	-0,0191(16)	0,0009(15)
C43	0,0418(19)	0,0203(15)	0,0416(18)	-0,0118(13)	-0,0028(15)	-0,0040(13)
C44	0,0394(19)	0,0329(17)	0,0440(19)	-0,0240(15)	0,0009(15)	-0,0095(14)

C441	0,065(3)	0,049(2)	0,053(2)	-0,0222(18)	-0,0027(19)	-0,027(2)
C45	0,0397(19)	0,0382(18)	0,0330(16)	-0,0204(14)	-0,0081(14)	-0,0047(15)
C46	0,0338(17)	0,0251(15)	0,0307(15)	-0,0148(12)	-0,0026(13)	-0,0026(13)
C461	0,052(2)	0,0348(17)	0,0285(16)	-0,0103(14)	-0,0115(15)	-0,0103(15)
C51	0,0192(14)	0,0211(13)	0,0212(13)	-0,0054(11)	-0,0041(10)	-0,0009(11)
C52	0,0170(14)	0,0229(14)	0,0178(12)	-0,0043(11)	-0,0001(10)	-0,0019(11)
C53	0,0157(13)	0,0226(14)	0,0164(12)	-0,0046(10)	-0,0004(10)	-0,0015(11)
C54	0,0160(13)	0,0249(14)	0,0194(12)	-0,0059(11)	-0,0005(10)	-0,0013(11)
C55	0,0179(14)	0,0232(14)	0,0193(12)	-0,0065(11)	-0,0001(10)	-0,0003(11)
C61	0,0183(14)	0,0194(13)	0,0229(13)	-0,0040(11)	-0,0004(10)	-0,0010(11)
C611	0,0293(16)	0,0226(14)	0,0297(15)	-0,0028(12)	-0,0089(12)	0,0002(12)
C62	0,0221(15)	0,0205(14)	0,0302(15)	-0,0082(12)	-0,0001(12)	-0,0034(11)
C63	0,0203(15)	0,0318(16)	0,0248(14)	-0,0126(12)	0,0010(11)	-0,0078(12)
C631	0,0283(17)	0,0366(17)	0,0360(16)	-0,0177(14)	-0,0050(13)	-0,0054(13)
C64	0,0191(14)	0,0294(15)	0,0198(13)	-0,0069(11)	-0,0042(11)	-0,0032(11)
C71	0,0243(15)	0,0245(14)	0,0227(13)	-0,0084(11)	0,0010(11)	-0,0013(12)
C72	0,0307(17)	0,0348(16)	0,0257(14)	-0,0168(13)	-0,0026(12)	-0,0039(13)
C73	0,0271(16)	0,0409(18)	0,0234(14)	-0,0127(13)	-0,0088(12)	-0,0008(13)
C74	0,0239(15)	0,0303(15)	0,0219(13)	-0,0068(12)	-0,0051(11)	-0,0001(12)
C81	0,0297(16)	0,0247(15)	0,0238(14)	-0,0128(12)	-0,0028(12)	0,0016(12)
C82	0,0346(18)	0,0268(15)	0,0302(15)	-0,0155(13)	0,0005(13)	-0,0035(13)
C821	0,042(2)	0,0325(18)	0,063(2)	-0,0181(17)	-0,0011(18)	-0,0080(16)
C83	0,049(2)	0,0219(15)	0,0330(16)	-0,0107(13)	-0,0038(14)	-0,0006(14)
C84	0,047(2)	0,0284(16)	0,0340(16)	-0,0155(14)	-0,0123(15)	0,0076(15)
C841	0,062(3)	0,0349(19)	0,059(2)	-0,0142(18)	-0,027(2)	0,0172(18)
C85	0,0299(17)	0,0342(17)	0,0400(17)	-0,0189(14)	-0,0086(14)	0,0038(14)
C86	0,0283(16)	0,0255(15)	0,0332(15)	-0,0143(12)	-0,0057(12)	0,0006(12)
C861	0,0294(18)	0,0323(17)	0,0477(19)	-0,0079(15)	-0,0011(15)	-0,0021(14)

Tabelle V.3.64: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **8c**.

Zr	C12	2,4036(8)	C42	C421	1,513(4)
Zr	C11	2,4140(7)	C43	C44	1,379(5)
Zr	C11	2,466(3)	C44	C45	1,392(4)
Zr	C51	2,478(3)	C44	C441	1,505(4)
Zr	C12	2,565(2)	C45	C46	1,387(4)

Zr		C54	2,576(3)	C46		C461	1,510(4)
Zr		C52	2,579(3)	C51		C55	1,428(4)
Zr		C53	2,584(2)	C51		C52	1,432(4)
Zr		C55	2,611(3)	C52		C64	1,415(4)
Zr		C15	2,628(3)	C52		C53	1,433(3)
Zr		C13	2,637(2)	C53		C61	1,445(4)
Zr		C14	2,647(3)	C53		C54	1,458(4)
C11		C12	1,431(4)	C54		C74	1,413(4)
C11		C15	1,431(4)	C54		C55	1,439(4)
C12		C24	1,422(4)	C55		C71	1,424(4)
C12		C13	1,431(4)	C61		C62	1,369(4)
C13		C21	1,430(4)	C61		C611	1,499(4)
C13		C14	1,464(4)	C62		C63	1,426(4)
C14		C34	1,404(4)	C63		C64	1,368(4)
C14		C15	1,441(4)	C63		C631	1,507(4)
C15		C31	1,434(4)	C71		C72	1,374(4)
C21		C22	1,372(4)	C71		C81	1,502(4)
C21		C211	1,497(4)	C72		C73	1,417(4)
C22		C23	1,425(4)	C73		C74	1,363(4)
C23		C24	1,372(4)	C81		C86	1,402(4)
C23		C231	1,506(4)	C81		C82	1,407(4)
C31		C32	1,371(4)	C82		C83	1,401(4)
C31		C41	1,498(4)	C82		C821	1,506(4)
C32		C33	1,412(4)	C83		C84	1,377(5)
C33		C34	1,376(4)	C84		C85	1,386(4)
C41		C46	1,407(4)	C84		C841	1,509(4)
C41		C42	1,417(4)	C85		C86	1,392(4)
C42		C43	1,384(4)	C86		C861	1,513(4)
C12	Zr	C11	91,43(3)	C11	C15	C14	108,6(2)
C12	Zr	C11	132,04(6)	C31	C15	C14	120,3(2)
C11	Zr	C11	111,58(7)	C11	C15	Zr	67,52(14)
C12	Zr	C51	107,18(7)	C31	C15	Zr	124,56(17)
C11	Zr	C51	134,51(6)	C14	C15	Zr	74,86(14)
C11	Zr	C51	86,36(9)	C22	C21	C13	116,7(3)
C12	Zr	C12	102,10(6)	C22	C21	C211	121,2(3)
C11	Zr	C12	135,22(6)	C13	C21	C211	122,0(2)

C11	Zr	C12	32,96(8)	C21	C22	C23	124,0(3)
C51	Zr	C12	81,86(8)	C24	C23	C22	119,3(3)
C12	Zr	C54	89,08(6)	C24	C23	C231	120,9(3)
C11	Zr	C54	85,55(6)	C22	C23	C231	119,8(3)
C11	Zr	C54	132,38(9)	C23	C24	C12	119,7(3)
C51	Zr	C54	54,64(8)	C32	C31	C15	116,9(3)
C12	Zr	C54	136,36(9)	C32	C31	C41	121,4(2)
C12	Zr	C52	135,01(6)	C15	C31	C41	121,5(3)
C11	Zr	C52	107,70(6)	C31	C32	C33	122,8(3)
C11	Zr	C52	78,60(8)	C34	C33	C32	121,0(3)
C51	Zr	C52	32,83(8)	C33	C34	C14	118,9(3)
C12	Zr	C52	92,36(8)	C46	C41	C42	119,1(3)
C54	Zr	C52	53,78(8)	C46	C41	C31	120,1(2)
C12	Zr	C53	121,39(6)	C42	C41	C31	120,8(3)
C11	Zr	C53	80,22(6)	C43	C42	C41	118,9(3)
C11	Zr	C53	104,16(8)	C43	C42	C421	119,4(3)
C51	Zr	C53	54,52(8)	C41	C42	C421	121,6(3)
C12	Zr	C53	124,22(8)	C44	C43	C42	122,9(3)
C54	Zr	C53	32,83(8)	C43	C44	C45	117,5(3)
C52	Zr	C53	32,22(8)	C43	C44	C441	121,1(3)
C12	Zr	C55	82,08(6)	C45	C44	C441	121,4(3)
C11	Zr	C55	117,00(6)	C46	C45	C44	122,4(3)
C11	Zr	C55	118,63(9)	C45	C46	C41	119,2(3)
C51	Zr	C55	32,45(8)	C45	C46	C461	118,9(3)
C12	Zr	C55	107,12(8)	C41	C46	C461	121,9(3)
C54	Zr	C55	32,20(8)	C55	C51	C52	108,0(2)
C52	Zr	C55	52,94(8)	C55	C51	Zr	78,92(15)
C53	Zr	C55	53,30(8)	C52	C51	Zr	77,48(15)
C12	Zr	C15	120,37(6)	C64	C52	C53	120,6(2)
C11	Zr	C15	83,47(6)	C64	C52	C51	131,2(2)
C11	Zr	C15	32,44(8)	C53	C52	C51	108,2(2)
C51	Zr	C15	118,12(9)	C64	C52	Zr	124,05(18)
C12	Zr	C15	52,78(8)	C53	C52	Zr	74,10(15)
C54	Zr	C15	148,69(8)	C51	C52	Zr	69,69(15)
C52	Zr	C15	102,37(8)	C52	C53	C61	119,4(2)
C53	Zr	C15	116,09(8)	C52	C53	C54	107,5(2)

C55	Zr	C15	150,57(9)	C61	C53	C54	132,7(2)
C12	Zr	C13	78,16(6)	C52	C53	Zr	73,68(14)
C11	Zr	C13	115,53(6)	C61	C53	Zr	124,15(17)
C11	Zr	C13	54,12(8)	C54	C53	Zr	73,29(14)
C51	Zr	C13	108,87(8)	C74	C54	C55	118,7(2)
C12	Zr	C13	31,89(8)	C74	C54	C53	134,0(2)
C54	Zr	C13	155,27(8)	C55	C54	C53	107,1(2)
C52	Zr	C13	124,24(8)	C74	C54	Zr	119,77(18)
C53	Zr	C13	155,94(8)	C55	C54	Zr	75,22(14)
C55	Zr	C13	123,84(8)	C53	C54	Zr	73,89(14)
C15	Zr	C13	52,54(8)	C71	C55	C51	130,5(2)
C12	Zr	C14	88,73(6)	C71	C55	C54	121,3(2)
C11	Zr	C14	85,20(6)	C51	C55	C54	108,2(2)
C11	Zr	C14	54,16(8)	C71	C55	Zr	126,19(19)
C51	Zr	C14	134,80(8)	C51	C55	Zr	68,63(15)
C12	Zr	C14	53,19(8)	C54	C55	Zr	72,59(14)
C54	Zr	C14	170,44(8)	C62	C61	C53	116,8(2)
C52	Zr	C14	132,05(8)	C62	C61	C611	121,9(2)
C53	Zr	C14	146,54(8)	C53	C61	C611	121,2(2)
C55	Zr	C14	156,00(8)	C61	C62	C63	124,3(3)
C15	Zr	C14	31,69(8)	C64	C63	C62	119,0(3)
C13	Zr	C14	32,17(8)	C64	C63	C631	121,1(3)
C12	C11	C15	107,6(2)	C62	C63	C631	119,8(3)
C12	C11	Zr	77,36(15)	C63	C64	C52	119,9(3)
C15	C11	Zr	80,05(15)	C72	C71	C55	117,1(3)
C24	C12	C11	131,4(3)	C72	C71	C81	123,8(3)
C24	C12	C13	119,8(2)	C55	C71	C81	118,8(2)
C11	C12	C13	108,8(2)	C71	C72	C73	121,7(3)
C24	C12	Zr	121,15(17)	C74	C73	C72	121,9(3)
C11	C12	Zr	69,68(14)	C73	C74	C54	119,0(3)
C13	C12	Zr	76,82(14)	C86	C81	C82	119,4(3)
C21	C13	C12	120,5(2)	C86	C81	C71	118,4(2)
C21	C13	C14	131,9(2)	C82	C81	C71	122,2(3)
C12	C13	C14	107,5(2)	C83	C82	C81	118,4(3)
C21	C13	Zr	123,07(18)	C83	C82	C821	118,7(3)
C12	C13	Zr	71,28(14)	C81	C82	C821	122,9(3)

C14	C13	Zr	74,27(14)	C84	C83	C82	122,7(3)
C34	C14	C15	119,9(2)	C83	C84	C85	117,9(3)
C34	C14	C13	133,2(2)	C83	C84	C841	121,4(3)
C15	C14	C13	106,7(2)	C85	C84	C841	120,7(3)
C34	C14	Zr	122,21(17)	C84	C85	C86	121,8(3)
C15	C14	Zr	73,45(14)	C85	C86	C81	119,6(3)
C13	C14	Zr	73,56(14)	C85	C86	C861	118,2(3)
C11	C15	C31	131,0(2)	C81	C86	C861	122,2(3)

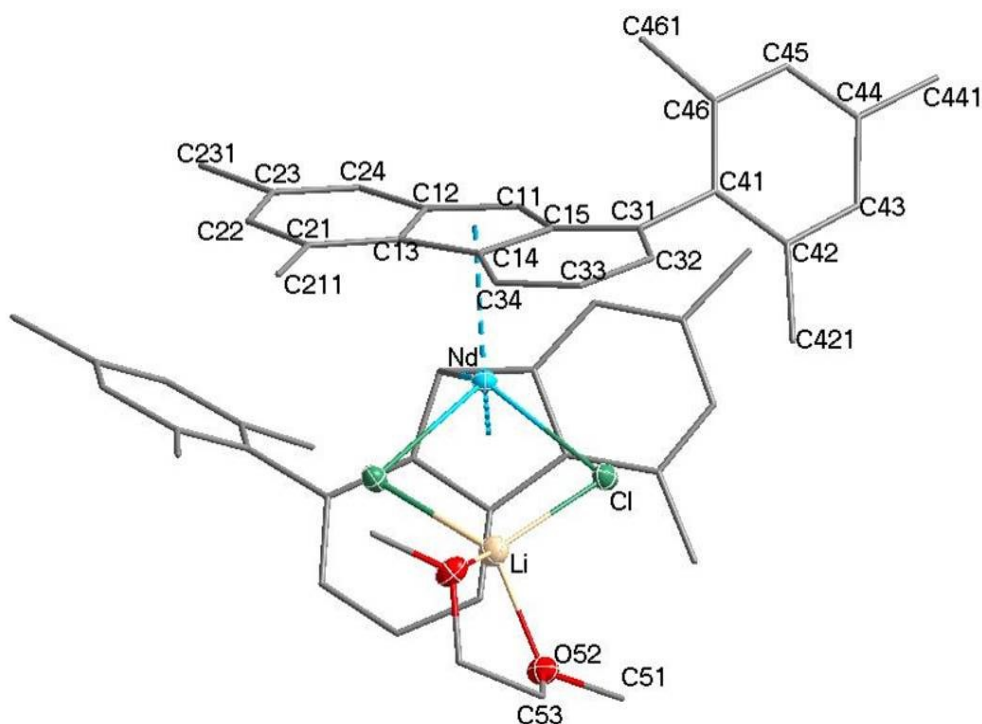
V.3.17 FluMes₂NdCl₂Li · DME (8d)

Abbildung V.3.17: Vollständiges Nummerierungsschema der Verbindung **8d** ohne Darstellung der Wasserstoffatome mit Ellipsoiden der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% für Nichtkohlenstoffatome.

Tabelle V.3.65: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8d**.

Summenformel	C ₂₆ H ₂₉ ClLi _{0,5} Nd _{0,5}	
Molmasse	468,53	
Temperatur	173(2)	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P ₂ ₁ /n	
Metrik	$a = 2087,92(7) \text{ pm}$	$\alpha = 90,00^\circ$
	$b = 1559,55(5) \text{ pm}$	$\beta = 116,9570(10)^\circ$
	$c = 1570,93(5) \text{ pm}$	$\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	4559,5(3) Å ³	
Z	8	
Röntgenografische Dichte	1,365 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	1,295 mm ⁻¹	
F(000)	1932	

Messbereich	$1,70^\circ < \Theta < 27,90^\circ$ $-27 \leq h \leq 22, -17 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	30057
Unabhängige Reflexe / R_{int}	5443 / 0,0869
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	4714
Anzahl Parameter (N_p)	269
Restraints	0
GOF	1,070
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0298$ $wR2 = 0,0664$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0369$ $wR2 = 0,0688$
Vollständigkeit des Datensatzes	99,9%
max. / min. Differenzelektronendichte	0,874 / -0,874 e/Å ⁻³

Tabelle V.3.66: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å²] der Nichtwasserstoffatome von **8d**.

Atom	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Li	0	0,0413(4)	12.500	0,0379(15)
Nd	0	-0,190520(10)	12.500	0,02200(6)
Cl	0,07000(3)	-0,05841(3)	1,21747(4)	0,02918(13)
C11	-0,04263(12)	-0,31588(13)	1,11687(16)	0,0240(5)
C12	-0,09841(12)	-0,31513(13)	1,14491(17)	0,0244(5)
C13	-0,13828(12)	-0,23625(14)	1,11291(17)	0,0246(5)
C14	-0,10734(12)	-0,18925(13)	1,06078(16)	0,0244(5)
C15	-0,05034(12)	-0,24163(13)	1,06008(16)	0,0229(5)
C21	-0,19860(13)	-0,22096(15)	1,12969(18)	0,0290(5)
C22	-0,21640(14)	-0,28304(16)	1,1776(2)	0,0345(6)
C23	-0,17704(14)	-0,36037(15)	1,21132(18)	0,0316(6)
C24	-0,11840(13)	-0,37502(14)	1,19681(17)	0,0276(5)
C31	-0,01320(12)	-0,21527(14)	1,00798(17)	0,0255(5)

C32	-0,03079(13)	-0,13584(15)	0,96315(17)	0,0301(5)
C33	-0,08474(14)	-0,08348(15)	0,96672(18)	0,0320(6)
C34	-0,12295(13)	-0,10926(14)	1,01301(17)	0,0287(5)
C41	0,03883(13)	-0,27366(14)	0,99497(17)	0,0260(5)
C42	0,11137(13)	-0,25064(14)	1,02829(17)	0,0278(5)
C43	0,15742(14)	-0,30553(15)	1,01206(19)	0,0323(6)
C44	0,13427(14)	-0,38273(15)	0,96410(19)	0,0355(6)
C45	0,06232(15)	-0,40441(15)	0,93138(19)	0,0354(6)
C46	0,01432(14)	-0,35151(15)	0,94536(18)	0,0311(6)
C51	-0,14259(15)	0,1295(2)	1,1620(3)	0,0685(11)
O52	-0,06810(9)	0,13613(10)	1,18857(14)	0,0371(4)
C53	-0,03922(14)	0,21528(15)	1,2359(2)	0,0359(6)
C211	-0,24325(13)	-0,14045(16)	1,0939(2)	0,0380(6)
C231	-0,20175(16)	-0,42529(17)	1,2617(2)	0,0446(7)
C421	0,14203(15)	-0,16785(16)	1,0814(2)	0,0404(7)
C441	0,18520(17)	-0,43999(19)	0,9462(3)	0,0609(10)
C461	-0,06374(15)	-0,37779(17)	0,9021(2)	0,0417(7)

Tabelle V.3.67: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] der Nichtwasserstoffatome von **8d**. Sie beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\cdot\pi^2\cdot(h^2\cdot a^{*2}\cdot U_{11} + \dots + 2\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^*\cdot U_{12})]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Li	0,033(3)	0,040(3)	0,040(4)	0	0,016(3)	0
Nd	0,02320(9)	0,02169(10)	0,01774(9)	0	0,00632(7)	0
Cl	0,0348(3)	0,0276(3)	0,0294(3)	-0,0003(2)	0,0184(3)	-0,0021(2)
C11	0,0249(11)	0,0246(11)	0,0208(11)	-0,0029(9)	0,0088(9)	-0,0014(9)
C12	0,0226(11)	0,0240(11)	0,0214(11)	-0,0040(9)	0,0055(9)	-0,0044(9)
C13	0,0221(11)	0,0260(11)	0,0210(12)	-0,0041(9)	0,0055(10)	-0,0034(9)
C14	0,0231(11)	0,0269(11)	0,0174(11)	-0,0029(9)	0,0039(9)	-0,0011(10)
C15	0,0238(11)	0,0241(11)	0,0170(11)	-0,0046(8)	0,0060(9)	-0,0025(9)
C21	0,0232(12)	0,0342(12)	0,0267(13)	-0,0059(10)	0,0087(11)	-0,0042(10)
C22	0,0278(13)	0,0424(14)	0,0349(15)	-0,0080(11)	0,0158(12)	-0,0063(11)
C23	0,0341(13)	0,0347(13)	0,0271(13)	-0,0063(10)	0,0148(11)	-0,0102(11)

C24	0,0294(12)	0,0261(11)	0,0245(12)	-0,0013(9)	0,0097(11)	-0,0040(10)
C31	0,0267(12)	0,0276(11)	0,0190(12)	-0,0042(9)	0,0075(10)	-0,0034(9)
C32	0,0372(14)	0,0322(12)	0,0219(12)	0,0005(10)	0,0142(11)	-0,0032(11)
C33	0,0417(14)	0,0275(12)	0,0238(13)	0,0046(10)	0,0124(12)	0,0032(11)
C34	0,0293(12)	0,0280(12)	0,0237(12)	0,0015(9)	0,0075(11)	0,0047(10)
C41	0,0331(13)	0,0267(11)	0,0192(12)	0,0017(9)	0,0127(10)	-0,0001(10)
C42	0,0337(13)	0,0277(11)	0,0210(12)	-0,0013(9)	0,0116(11)	-0,0004(10)
C43	0,0281(12)	0,0370(13)	0,0279(13)	-0,0006(11)	0,0094(11)	0,0025(11)
C44	0,0394(15)	0,0313(13)	0,0332(15)	-0,0008(11)	0,0141(12)	0,0080(11)
C45	0,0460(15)	0,0244(12)	0,0328(14)	-0,0048(10)	0,0150(13)	-0,0027(11)
C46	0,0393(14)	0,0291(12)	0,0261(13)	-0,0023(10)	0,0159(12)	-0,0053(11)
C51	0,0270(15)	0,062(2)	0,093(3)	0,030(2)	0,0068(17)	0,0025(14)
O52	0,0289(9)	0,0339(9)	0,0417(11)	0,0047(8)	0,0100(9)	-0,0023(7)
C53	0,0455(15)	0,0328(12)	0,0275(14)	0,0057(11)	0,0150(13)	0,0069(11)
C211	0,0253(13)	0,0393(14)	0,0461(17)	-0,0022(12)	0,0133(12)	0,0027(11)
C231	0,0510(17)	0,0449(15)	0,0474(18)	0,0012(13)	0,0307(15)	-0,0088(13)
C421	0,0346(14)	0,0432(15)	0,0463(17)	-0,0176(13)	0,0210(13)	-0,0075(12)
C441	0,0501(19)	0,0507(18)	0,072(3)	-0,0197(17)	0,0195(18)	0,0145(15)
C461	0,0438(16)	0,0425(15)	0,0415(17)	-0,0143(12)	0,0218(14)	-0,0149(13)

Tabelle V.3.68: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **8d**.

Li	O52	1,974(5)	C14	C15	1,448(3)
Li	O52	1,974(5)	C15	C31	1,420(3)
Li	Cl	2,344(4)	C21	C22	1,377(4)
Li	Cl	2,344(4)	C21	C211	1,512(3)
Li	Nd	3,616(6)	C22	C23	1,420(4)
Nd	C11	2,702(2)	C23	C24	1,362(3)
Nd	C11	2,702(2)	C23	C231	1,513(4)
Nd	Cl	2,7054(6)	C31	C32	1,389(3)
Nd	Cl	2,7054(6)	C31	C41	1,501(3)
Nd	C12	2,765(2)	C32	C33	1,413(3)
Nd	C12	2,766(2)	C33	C34	1,361(4)
Nd	C15	2,793(2)	C41	C42	1,407(3)
Nd	C15	2,793(2)	C41	C46	1,408(3)
Nd	C14	2,796(2)	C42	C43	1,394(3)

Nd		C14	2,796(2)	C42		C421	1,513(3)
Nd		C13	2,801(2)	C43		C44	1,386(3)
Nd		C13	2,801(2)	C44		C45	1,391(4)
C11		C12	1,420(3)	C44		C441	1,510(4)
C11		C15	1,426(3)	C45		C46	1,390(4)
C12		C24	1,421(3)	C46		C461	1,511(4)
C12		C13	1,442(3)	C51		O52	1,419(3)
C13		C21	1,419(3)	O52		C53	1,426(3)
C13		C14	1,451(3)	C53		C53	1,490(5)
C14		C34	1,415(3)				
O52	Li	O52	83,0(2)	Cl	Nd	C13	83,24(5)
O52	Li	Cl	102,80(5)	C12	Nd	C13	30,02(6)
O52	Li	Cl	140,60(7)	C12	Nd	C13	120,53(6)
O52	Li	Cl	140,60(7)	C15	Nd	C13	120,42(7)
O52	Li	Cl	102,80(5)	C15	Nd	C13	49,33(7)
Cl	Li	Cl	96,8(2)	C14	Nd	C13	150,37(7)
O52	Li	Nd	138,52(12)	C14	Nd	C13	30,05(7)
O52	Li	Nd	138,52(12)	C13	Nd	C13	150,50(9)
Cl	Li	Nd	48,43(11)	Li	Cl	Nd	91,18(11)
Cl	Li	Nd	48,42(11)	C12	C11	C15	108,16(19)
C11	Nd	C11	87,30(10)	C12	C11	Nd	77,44(12)
C11	Nd	Cl	132,89(5)	C15	C11	Nd	78,51(12)
C11	Nd	Cl	114,93(5)	C11	C12	C24	131,9(2)
C11	Nd	Cl	114,93(5)	C11	C12	C13	108,9(2)
C11	Nd	Cl	132,89(5)	C24	C12	C13	119,2(2)
Cl	Nd	Cl	80,80(2)	C11	C12	Nd	72,49(12)
C11	Nd	C12	81,29(7)	C24	C12	Nd	116,83(15)
C11	Nd	C12	30,07(7)	C13	C12	Nd	76,35(12)
Cl	Nd	C12	137,83(5)	C21	C13	C12	120,0(2)
Cl	Nd	C12	109,22(5)	C21	C13	C14	132,8(2)
C11	Nd	C12	30,07(7)	C12	C13	C14	107,1(2)
C11	Nd	C12	81,29(7)	C21	C13	Nd	120,45(16)
Cl	Nd	C12	109,21(5)	C12	C13	Nd	73,63(12)
Cl	Nd	C12	137,83(5)	C14	C13	Nd	74,80(12)
C12	Nd	C12	90,71(9)	C34	C14	C15	119,1(2)
C11	Nd	C15	30,02(6)	C34	C14	C13	133,6(2)

C11	Nd	C15	116,92(7)	C15	C14	C13	107,29(19)
Cl	Nd	C15	116,44(5)	C34	C14	Nd	116,79(14)
Cl	Nd	C15	89,39(5)	C15	C14	Nd	74,84(12)
C12	Nd	C15	104,78(7)	C13	C14	Nd	75,15(13)
C12	Nd	C15	48,99(7)	C11	C15	C31	131,3(2)
C11	Nd	C15	116,92(7)	C11	C15	C14	108,3(2)
C11	Nd	C15	30,02(6)	C31	C15	C14	120,4(2)
Cl	Nd	C15	89,40(5)	C11	C15	Nd	71,47(13)
Cl	Nd	C15	116,44(5)	C31	C15	Nd	119,60(14)
C12	Nd	C15	48,98(7)	C14	C15	Nd	75,13(12)
C12	Nd	C15	104,78(7)	C22	C21	C13	117,8(2)
C15	Nd	C15	146,83(9)	C22	C21	C211	120,9(2)
C11	Nd	C14	50,08(6)	C13	C21	C211	121,3(2)
C11	Nd	C14	130,69(7)	C21	C22	C23	123,2(2)
Cl	Nd	C14	87,37(5)	C24	C23	C22	119,5(2)
Cl	Nd	C14	92,01(5)	C24	C23	C231	121,4(2)
C12	Nd	C14	131,31(6)	C22	C23	C231	119,1(2)
C12	Nd	C14	49,45(6)	C23	C24	C12	120,4(2)
C15	Nd	C14	30,02(7)	C32	C31	C15	117,5(2)
C15	Nd	C14	150,44(7)	C32	C31	C41	120,9(2)
C11	Nd	C14	130,69(7)	C15	C31	C41	121,4(2)
C11	Nd	C14	50,08(6)	C31	C32	C33	121,8(2)
Cl	Nd	C14	92,01(5)	C34	C33	C32	121,4(2)
Cl	Nd	C14	87,37(5)	C33	C34	C14	119,6(2)
C12	Nd	C14	49,45(6)	C42	C41	C46	119,1(2)
C12	Nd	C14	131,31(6)	C42	C41	C31	121,2(2)
C15	Nd	C14	150,44(7)	C46	C41	C31	119,7(2)
C15	Nd	C14	30,03(7)	C43	C42	C41	119,4(2)
C14	Nd	C14	179,19(9)	C43	C42	C421	118,1(2)
C11	Nd	C13	50,03(7)	C41	C42	C421	122,6(2)
C11	Nd	C13	105,90(7)	C44	C43	C42	122,2(2)
Cl	Nd	C13	83,24(5)	C45	C44	C43	117,7(2)
Cl	Nd	C13	120,36(5)	C45	C44	C441	121,4(2)
C12	Nd	C13	120,53(6)	C43	C44	C441	120,9(3)
C12	Nd	C13	30,02(6)	C44	C45	C46	122,2(2)
C15	Nd	C13	49,33(7)	C45	C46	C41	119,5(2)

C15	Nd	C13	120,42(7)	C45	C46	C461	118,4(2)
C14	Nd	C13	30,05(7)	C41	C46	C461	122,0(2)
C14	Nd	C13	150,37(7)	C51	O52	C53	111,4(2)
C11	Nd	C13	105,90(7)	C51	O52	Li	122,7(2)
C11	Nd	C13	50,03(7)	C53	O52	Li	110,66(18)
Cl	Nd	C13	120,37(5)	O52	C53	C53	107,63(17)

VI. Literaturverzeichnis

- [1] R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1199.
- [2] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754.
- [3] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141.
- [4] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485.
- [5] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1728.
- [6] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9758.
- [7] N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3204.
- [8] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organomet.* **1996**, 15, 958.
- [9] E. Rivard, R. C. Fischer, R. Wolf, Y. Peng, W. A. Merrill, N. D. Schley, Z. Zhu, L. Pu, J. C. Fettinger, S. J. Teat, I. Nowik, R. H. Herber, N. Takagi, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16197.
- [10] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 1.
- [11] C. Stanciu, A. F. Richards, J. C. Fettinger, M. Brynda, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2540.
- [12] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [13] S. Bröse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320.
- [14] P. A. S. Smith, *Open-Chain Nitrogen Compounds Bd. 2*, Benjamin, New York, **1966**.
- [15] D. S. Moore, S. D. Robinson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 1.
- [16] a) M. Corbett, B. F. Hoskins, *Aust. J. Chem.* **1974**, 27, 665; b) M. Corbett, B. F. Hoskins, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, 6, 261; c) M. Corbett, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1530; d) M. Corbett, B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1602; e) W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 38; f) S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1315; g) S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 184; h) F. E. Brinckman, H. S. Haiss, R. A. Robb, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 936.

- [17] S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6021.
- [18] F. E. Brinckman, H. S. Haiss, R. A. Robb, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 936.
- [19] V. V. Sushev, A. N. Kornev, Y. A. Kurskii, O. V. Kuznetsova, G. K. Fukin, G. A. Abakumov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, 54, 7, 1632.
- [20] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, J.-M. Wolter, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3975.
- [21] J. Ruiz, J. F. Lopez, V. Rodriguez, J. Perez, M. Carmen Ramirez de Arellano, G. Lopez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2683.
- [22] V. P. Hanot, T. D. Robert, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 256, 327.
- [23] V. P. Hanot, T. D. Robert, L. Vander Elst, *Syn. Reactiv. Inorg. Metal-Org. C.* **1994**, 24, 1191.
- [24] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Kohn, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7366.
- [25] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 163.
- [26] P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3450.
- [27] H. Lim, H. Zhang, M. Barra, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 4917.
- [28] D. Vinduš, Dissertation, Universität Mainz, **2012**.
- [29] C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162.
- [30] A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455.
- [31] R. S. Simons, S. T. Haubrich, B. V. Mork, M. Niemeyer, P. P. Power, *Main Group Chem.* **1998**, 2, 275.
- [32] A. Bertho, *J. Prakt. Chem.* **1927**, 116, 110.
- [33] J. Gavenonis, T. Don Tilley, *Organomet.* **2002**, 21, 5549.
- [34] P. Grieb, *Liebigs Ann. Chem.* **1860**, 113, 334.
- [35] R. Scholl, A. Krieger, *Chem. Ber.*, **1904**, 37, 4687.
- [36] H. Kleinfellner, *J. Prakt. Chem.* **1928**, 119, 61.

- [37] B. M. Trost, W. H. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2483.
- [38] V. Y. Pochinok, *Sov. Prog. Chem. (Engl. Transl.)*, **1979**, 45, 975.
- [39] A. A. Durgaryan, R. A. Arakelyan, N. A. Durgaryan, E. E. Matinyan, *Zhurnal Obshchei Khimii* **2014**, 84, 5, 768.
- [40] J. W. Seo, M. Niemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] S. V. Chapyshev, H. Tomioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 2075.
- [42] P. Rapta, L. Omelka, A. Staško, J. Dauth, B. Deubzer, J. Weis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 255.
- [43] F. A. Benson, *The High Nitrogen Compounds*, Wiley, New York, **1984**.
- [44] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Pearson Studium, München, **2006**.
- [45] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [46] D. Dange, J. Li, C. Schenk, H.-G. Schnöckel, C. Jones, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 13050.
- [47] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273.
- [48] S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202.
- [49] R. J. Wright, A. D. Philips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8538.
- [50] B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 383.
- [51] C.-H. Chen, M.-L. Tsai, M.-D. Su, *Organomet.* **2006**, 25, 2766.
- [52] A. L. Hawley, C. A. Ohlin, L. Fohlmeister, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 447.
- [53] C. Jones, A. Stasch, G. J. Moxey, P. C. Junk, G. B. Deacon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3593.
- [54] I. L. Fedushkin, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, V. M. Makarov, E. V. Baranov, G. A. Abakumov, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10108.
- [55] I. M. Riddlestone, J. Urbano, N. Phillips, M. J. Kelly, D. Vidovic, J. I. Bates, R. Taylor, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 249.

- [56] I. M. Riddlestone, S. Edmonds, P. A. Kaufman, J. Urbano, J. I. Bates, M. J. Kelly, A. L. Thompson, R. Taylor, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2551.
- [57] I. T. Sanden, M. T. Gamer, A. A. Fagin, V. A. Chudakova, S. N. Konchenko, I. L. Fedushkin, P. W. Roesky, *Organomet.* **2012**, 31, 4331.
- [58] H. S. Lee, S.-O. Hauber, D. Vinduš, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 10, 4401.
- [59] D. Vinduš, M. Niemeyer, *Inorganics* **2017**, 5, 33.
- [60] A. Michaelis, G. Schroeter, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 490.
- [61] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6328.
- [62] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 668.
- [63] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10198.
- [64] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, 2763.
- [65] C. M. Widdifield, T. Jurca, D. S. Richeson, D. L. Bryce, *Polyhedron* **2012**, 35, 96.
- [66] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.
- [67] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2206.
- [68] R. Laubenstein, M. Ahrens, T. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 1723.
- [69] R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1857.
- [70] G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, A. Stasch, W. D. Woodul, *New J. Chem.* **2008**, 32, 835.
- [71] G. Linti, T. Zessin, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5591.
- [72] D. Dange, S. L. Choong, C. Schenk, A. Stasch, C. Jones, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9304.
- [73] C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, K. M. Proctor, A. Stasch, *Polyhedron* **2006**, 25, 1592.
- [74] W. Uhl, T. Spies, R. Koch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2385.
- [75] W. Uhl, A. El-Hamdan, A. Lawerenz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1056.
- [76] W. Uhl, I. Hahn, R. Wartchow, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 417.

- [77] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, S. K. Furfari, K. Konstas, *Dalton Trans.* **2009**, 2326.
- [78] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3682.
- [79] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimoeseu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 23, 4274.
- [80] X. Li, X. Cheng, H. Song, C. Cui, *Organomet.* **2007**, 26, 1039.
- [81] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7981.
- [82] H. Wang, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10998.
- [83] H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organomet.* **2009**, 28, 5191.
- [84] J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Organomet.* **2002**, 21, 2306.
- [85] M. Findlater, N. J. Hill, A. H. Cowley, *Polyhedron* **2006**, 25, 983.
- [86] G. A. Pierce, N. D. Coombs, D. J. Willock, J. K. Day, A. Stasch, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2007**, 4405.
- [87] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2794.
- [88] M. K. Tizotti, R. Hörner, A. G. O. de Freitas, C. B. Kempfer, A. Bottega, J. N. Rodrigues, V. M. Cóser, A. Locatelli, G. Paraginski, C. Giacomelli, M. Hörner, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, 441, 78.
- [89] J. J. Blumenstein, C. J. Michejda, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 2, 183.
- [90] The United States of America as represented by the Department of Health and Human Services, Patent: US5672593 A1, **1997**.
- [91] M. Hörner, A. G. Pedrosoa, J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch* **1996**, 51 b, 686.
- [92] J. Beck, M. Hörner, G. Dittmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4314.
- [93] S. Kaskel, *Nachrichten aus der Chemie* April **2005**, 53.
- [94] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6498.
- [95] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124.

- [96] N. G. Connelly, P. M. Hopkins, A. G. Orpen, G. M. Rosair, F. Viguri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2907.
- [97] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6126.
- [98] S. Balireddi, M. Niemeyer, *Acta Cryst.* **2007**, E63, o3525.
- [99] E. A. Dolgoplova, A. M. Rice, C. R. Martin, N. B. Shustova, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, Advance Article.
- [100] Themed collection: Metal Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 16, 5303.
- [101] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1036.
- [102] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [103] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [104] W. Pfab, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 274, 316.
- [105] B. M. Trost, M. C. Ryan, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 2906.
- [106] H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 323.
- [107] E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 156.
- [108] C. Kowala, P. C. Wailes, H. Weigold, J. A. Wunderlich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 993.
- [109] J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1427.
- [110] L. N. Novikova, B. A. Mazurchik, Y. F. Oprunenko, N. A. Ustynyuk, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, 50, 157.
- [111] E. Kirillov, S. Kahlal, T. Roisnel, T. Georgelin, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, *Organomet.* **2008**, 27, 387.
- [112] H. G. Alt, *Russ. Chem. Bull.* **1995**, 44, 1.
- [113] F. Pammer, Y. Sun, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1265.
- [114] M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 101.
- [115] F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3315.

- [116] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem* **1955**, 67, 541.
- [117] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [118] <http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2008/woche48/woche48.html>
- [119] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355.
- [120] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507.
- [121] W. Kaminsky, *Catal. Today* **2000**, 62, 23.
- [122] L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *Polyhedron* **2005**, 24, 1314.
- [123] A. L. Spek **2015**, CSD Communication (Private Communication).
- [124] C. Kowala, J. A. Wunderlich, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, 32, 820.
- [125] E. Kirillov, N. Marquet, A. Razavi, V. Belia, F. Hampel, T. Roisnel, J. A. Gladysz, J.-F. Carpentier, *Organomet.* **2010**, 29, 5073.
- [126] P. Bazinet, T. D. Tilley, *Organomet.* **2008**, 27, 1267.
- [127] F. Calderazzo, F. Marchetti, M. Moreno, G. Pampaloni, F. Tumminia, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 631, 110.
- [128] A. R. Siedle, R. A. Newmark, B. F. Duerr, P. C. Leung, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 214, 187.
- [129] A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7529.
- [130] A. Lapczuk-Krygier, L. Ponikiewski, J. Pikies, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, 67, m54.
- [131] S. Kajigaeshi, T. Kadowaki, A. Nishida, S. Fujisaki, M. Noguchi, *Synthesis* **1984**, 04, 335.
- [132] C.-C. Hsiao, Y.-K. Lin, C.-J. Liu, T.-C. Wu, Y.-T. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3267.
- [133] L. Xu, W. Yang, L. Zhang, M. Miao, Z. Yang, X. Xu, H. Ren, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9206.
- [134] T. Cohen, J. Lipowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2515.

- [135] J. R. Dewald, L. D. Markley, US Patent # 4059642.
- [136] G. Lin, W.-T. Wong, *Polyhedron* **1994**, 13, 3027.
- [137] S. Neander, J. Kornich, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 89.
- [138] S. Corbelin, J. Kopf, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2417.
- [139] M. A. Beswick, C. Lopez-Casideo, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 109.
- [140] A. Schäfer, K. Rohe, A. Grandjean, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 35.
- [141] S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, C1.
- [142] A. B. Sigalov, L. F. Rybakova, O. P. Syutkina, R. R. Shifrina, Y. S. Bogachev, I. L. Zhuravleva, I. P. Beletskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1983**, 32, 4, 833.
- [143] L. F. Rybakova, A. B. Sigalov, O. P. Syutkina, E. N. Egorova, I. P. Beletskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1981**, 30, 10, 1995.
- [144] K. Schlögl, *Top. Stereochem.* **1967**, 1, 39.
- [145] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1210.
- [146] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887.
- [147] V.K.Belskii, V.E.Zavodnik, V.M.Vozzhennikov, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, 40, 1210.
- [148] R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organomet.* **1999**, 18, 15, 2915.
- [149] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Chem. Commun.* **1981**, 1191.
- [150] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, B. L. Scott, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, 19, 98.
- [151] Themed collection: Metal Organic Frameworks, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2, 673.
- [152] W. L. F. Armarego, C. Li Lin Chai, *Purification of laboratory chemicals*, fifth edition, Elsevier, **2003**.

- [153] M. Presset, D. Mailhol, Y. Coquerel, J. Rodriguez, *Synthesis* **2011**, No. 16, 2549.
- [154] H. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 7, 1003.
- [155] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1421.
- [156] M. Fossatelli, R. den Besten, H. D. Verkruijsse, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 527.
- [157] G. V. Latyshev, M. S. Baranov, A. V. Kazantsev, A. D. Averin, N. V. Lukashev, I. P. Beletskaya, *Synthesis* **2009**, No. 15, 2605.
- [158] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [159] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,

R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador,
J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz,
J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[160] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*
1990, 77, 123.