

"Metallkomplexe mit sterisch anspruchsvollen mono- und bifunktionellen Triazenidoliganden"

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
im Promotionsfach Chemie

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

Denis Vinduš
geb. in Bietigheim-Bissingen

Mainz, 2012

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Datum der mündlichen Prüfung: 02.05.2012

D77 (Dissertation Universität Mainz)

Mein Dank gilt

[Redacted text block 1]

[Redacted text block 2]

[Redacted text block 3]

[Redacted text block 4]

[Redacted text block 5]

[Redacted text block 6]

[Redacted text block 7]

[Redacted text block 8]

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung	1
B Gang der Untersuchungen	9
B.1 Sterisch anspruchsvolle Triazene.....	9
B.1.1 Einführung	9
B.1.2 Synthese der 2-Biphenyliodide.....	12
B.1.3 Synthese der <i>m</i> -Terphenyliodide und -azide	13
B.1.4 Synthese von monofunktionellen Triazenen (A – C)	15
B.1.5 Synthese der bifunktionellen Triazene (D, E)	17
B.1.6 Spektroskopische Untersuchungen von A – F	18
B.2 Magnesiumtriazenide.....	22
B.2.1 Einführung.....	22
B.2.2 Synthese der Magnesiumtriazenide	26
B.2.3 Kristallstruktur von $\{(Me_4ter)_2N_3\}_2Mg \cdot C_7H_{16}$ (1)	28
B.2.4 Kristallstruktur von $(Me_4ter)_2N_3MgI(OEt_2)$ (2).....	31
B.2.5 Kristallstrukturen der Einschlussverbindungen $\{(Me_4ter)_2N_3\}_2Mg_3I_4$ (3) und $\{(Dmp(Tph)N_3)_2Mg_3I_4$ (4)	33
B.2.6 Versuche zur Reduktion von Iodomagnesium(II)triazeniden.....	38
B.2.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung 1	39
B.3 Aluminiumtriazenide	41
B.3.1 Einführung	41
B.3.2 Synthese der Aluminiumtriazenide.....	43
B.3.3 Kristallstruktur von $(Me_4ter)_2N_3AlMe_2$ (5).....	47
B.3.4 Kristallstruktur von $Dmp_2N_3AlMe_2$ (6)	50
B.3.5 Kristallstruktur von $(Me_4ter)_2N_3AlEt_2$ (7)	53
B.3.6 Kristallstruktur von $Dmp_2N_3Ali-Bu_2$ (9)	55
B.3.7 Kristallstruktur von $Dmp_2N_3AlPh_2$ (10)	57
B.3.8 Kristallstruktur von $Dmp_2N_3AlH_2$ (11).....	61
B.3.9 Kristallstruktur von $(Me_4ter)_2N_3AlH_3Li(THF)$ (12)	64
B.3.10 Kristallstruktur von $[o,o-(DmpN_3)_2\text{-biphenyl}AlH_2][Li(thf)_4] \cdot 3 THF$ (13)	68
B.3.11 Tests einer Polymerisationsreaktion mit Verbindung 9	71
B.3.12 Spektroskopische Untersuchungen der Aluminiumtriazenide.....	74
B.4 Zinktriazenide	77
B.4.1 Einführung	77
B.4.2 Synthese der Zinktriazenide	80

B.4.3 Kristallstruktur von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{ZnMe}$ (14).....	84
B.4.4 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnMe}$ (15).....	87
B.4.5 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3$ (16).....	91
B.4.6 Kristallstruktur von $o,o\text{-}(\text{DmpN}_3\text{ZnMe})_2\text{-biphenyl}$ (17).....	94
B.4.7 Kristallstruktur von $\text{Zn}[o,o\text{-}(\text{DmpN}_3)_2\text{ZnMe-biphenyl}]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (18).....	97
B.4.8 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnI}_2\text{K}(\text{OEt}_2)_2$ (19).....	101
B.4.9 Kristallstruktur von $[p,p\text{-}(\text{DmpN}_3)_2\text{Zn-biphenyl}]_3 \cdot 3 \text{C}_7\text{H}_8$ (20).....	104
B.4.10 Spektroskopische Untersuchungen der Zinktriazenide.....	108
B.5 Alkalimetall- und Thalliumtriazenide	117
B.5.1 Einführung.....	117
B.5.2 Synthese der Alkalimetall- und Thalliumtriazenide.....	119
B.5.3 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{Li}$ (21).....	121
B.5.4 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{K}$ (22).....	124
B.5.5 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{Cs}$ (23).....	127
B.5.6 Kristallstruktur von $o,o\text{-}(\text{DmpN}_3\text{K})_2\text{-biphenyl}$ (24).....	130
B.5.7 Kristallstruktur von $o,o\text{-}(\text{DmpN}_3\text{Tl})_2\text{-biphenyl}$ (25).....	133
B.6 DFT-Berechnungen eines Modells	136
C Experimenteller Teil	139
C.1 Allgemeines.....	139
C.2 Synthesen und spektroskopische Daten.....	142
C.2.1 Darstellung der Liganden.....	142
C.2.2 Darstellung der Magnesiumtriazenide 1 – 4	152
C.2.3 Darstellung der Aluminiumtriazenide 5 – 13	155
C.2.4 Darstellung der Zinktriazenide 14 – 20	162
C.2.5 Darstellung der Alkalimetall- und Thalliumtriazenide 21 – 25	167
D Zusammenfassung	171
E Anhang	179
E.1 Liste der nummerierten Verbindungen.....	179
E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen, Einheiten und Akronyme.....	182
E.3 Daten zur Einkristallstrukturanalyse.....	184
E.3.1 $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg} \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (1).....	184
E.3.2 $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{MgI}(\text{OEt}_2)$ (2).....	188
E.3.3 $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg}_3\text{I}_4$ (3).....	192
E.3.4 $\{(\text{Dmp}(\text{Tph})\text{N}_3\}_2\text{Mg}_3\text{I}_4$ (4).....	198
E.3.5 $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$ (5).....	204
E.3.6 $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$ (6).....	207

E.3.7 (Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlEt ₂ (7)	211
E.3.8 Dmp ₂ N ₃ Al <i>i</i> -Bu ₂ (9)	214
E.3.9 Dmp ₂ N ₃ AlPh ₂ (10)	218
E.3.10 Dmp ₂ N ₃ AlH ₂ (11)	222
E.3.11 (Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlH ₃ Li(THF) (12)	226
E.3.12 [<i>o,o</i> -(DmpN ₃) ₂ -biphenylAlH ₂][Li(thf) ₄] · 3 THF (13)	230
E.3.13 (Me ₄ ter) ₂ N ₃ ZnMe (14)	236
E.3.14 Dmp ₂ N ₃ ZnMe (15)	239
E.3.15 Dmp ₂ N ₃ ZnCH ₂ SiMe ₃ (16)	245
E.3.16 <i>o,o</i> -(DmpN ₃ ZnMe) ₂ -biphenyl (17)	249
E.3.17 Zn[<i>o,o</i> -(DmpN ₃) ₂ ZnMe-biphenyl] ₂ · C ₇ H ₁₆ (18)	253
E.3.18 Dmp ₂ N ₃ ZnI ₂ K(OEt ₂) ₂ (19)	257
E.3.19 [<i>p,p</i> -(DmpN ₃) ₂ Zn-biphenyl] ₃ · 3 C ₇ H ₈ (20)	261
E.3.20 Dmp ₂ N ₃ Li (21)	269
E.3.21 Dmp ₂ N ₃ K (22)	273
E.3.22 Dmp ₂ N ₃ Cs (23)	277
E.3.23 <i>o,o</i> -(DmpN ₃ K) ₂ -biphenyl (24)	282
E.3.24 <i>o,o</i> -(DmpN ₃ Tl) ₂ -biphenyl (25)	287
E.4 Lebenslauf	292
F Literatur	293

A Einleitung

Stickstoff in seiner molekularen Form besitzt mit einer Bindungsdissoziationsenergie von 946 kJ mol^{-1} eine sehr starke Dreifachbindung, diese Energie ist weit mehr als dreimal so groß wie bei der N–N-Einfachbindung (160 kJ mol^{-1})^[1]. Dies legt nahe, dass es sich bei Verbindungen mit kettenförmig angeordneten Stickstoffatomen mit Doppel- und Einfachbindungen um sehr instabile Spezies handeln muss. Der einfachste Vertreter ist dabei das Hydrazin ($\text{H}_2\text{N–NH}_2$) und es ist nicht verwunderlich, dass es beim Erhitzen explosionsartig zu Ammoniak und Distickstoff disproportioniert. Dennoch gibt es viele Beispiele für derartige Kettenverbindungen mit bis zu zehn Stickstoffatomen. Wohlbekannt und auch im Studium der Chemie oft besprochene Vertreter mit zwei gekoppelten Stickstoffatomen sind beispielsweise Azoverbindungen, die als synthetische Farbstoffe genutzt werden. Hierbei sind meist aromatische Systeme durch eine Azogruppe verbunden, sodass Verbindungen der Zusammensetzung $\text{R}^1\text{–N=N–R}^2$ resultieren. Die entsprechende Wasserstoffverbindung, das Diimin N_2H_2 , ist bei Raumtemperatur instabil und bei $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ metastabil und lichtempfindlich. Je größer die Substituenten R^1 und R^2 gewählt werden, desto stabiler werden die Verbindungen. Verbindet die Azogruppe mehrere aromatische Systeme wird Licht stark im sichtbaren Bereich absorbiert und die resultierenden Verbindungen können als kräftige Farbstoffe genutzt werden. Substanzen mit drei linear angeordneten Stickstoffatomen werden weniger genutzt sind aber dennoch allgemein bekannt. Zu erwähnen sind hier die Azide. Besonders die Salze mit Schwermetallen wie Silber, Kupfer und Blei sind besonders explosionsgefährlich, weshalb v.a. das Blei(II)azid als Initialzünder für Sprengstoffe genutzt wird. Das Kupfer(II)azid ist so berührungsempfindlich, dass es keinerlei technische Anwendung dafür gibt. Eines der am meisten verabreichten Medikamente bei einer HIV-Infektion ist seit den 1980er Jahren Azidothymidin (AZT), ein Thymidinderivat, welches anstatt einer Hydroxygruppe eine Azidogruppe trägt. Auch heute wird dieses Medikament noch als Virostatikum eingesetzt. Für vier aufeinanderfolgende Stickstoffatome gibt es mehrere Bindungsmöglichkeiten. Durchgehende Einfachbindungen führen zu den Tetrazanderivaten, abwechselnd Einfach- und Doppelbindung zu Tetrazenen und abwechselnd Doppel- und Einfachbindung zu Tetrazadienen^[120]. Ferner werden als Komplexliganden noch Pentazadiene verwendet, welche durch ihre fünf Stickstoffatome diverse Koordinationsmöglichkeiten aufweisen^[2]. Bemerkenswert ist, dass die Pentazadiene, obwohl durch aromatische Reste stabilisiert, in getrocknetem Zustand noch zu explosionsartiger Zersetzung neigen. Die in dieser Arbeit verwendeten Triazene besitzen

wegen ihrer größeren Substituenten und des daraus resultierenden geringeren Stickstoffanteils diese Eigenschaft nicht. Das Forschungsinteresse während der Anfertigung dieser Arbeit lag auf den deprotonierten Triazenen, den sogenannten Triazeniden. Trotzdem sollte erwähnt werden, dass auch die Triazene selbst wertvolle chemische Substanzen darstellen, die auch außerhalb der Grundlagenforschung Anwendung finden. In der Medizin werden Triazene seit Jahrzehnten auf ihre antitumorale Wirkung und ihre Wirkungsmechanismen hin untersucht^[3,4,5]. Dies liegt vor allem daran, dass bereits sehr lange bekannt ist, dass Triazene, die an einem terminalen Stickstoffatom zweifach methyliert sind, hervorragende cytostatische Eigenschaften aufweisen. Das bisher effektivste und allen voran medizinisch meist genutzte Triazen ist Dacarbazin (**Abb. A.1**), welches u.a. bei der Therapie von schwarzem Hautkrebs und dem Hodgkin-Lymphom verabreicht wird. Die Weltgesundheitsorganisation führt Dacarbazin auf seiner Liste der unentbehrlichen Arzneimittel (WHO Model List of Essential Medicines), welche die Medikamente auflistet, die als Mindeststandard für die Befriedigung medizinischer Bedürfnisse einer Gesellschaft gelten^[6].

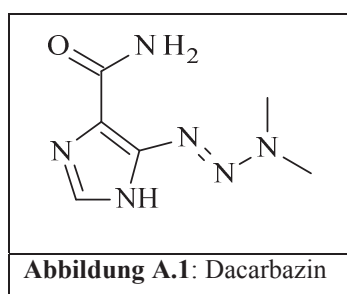
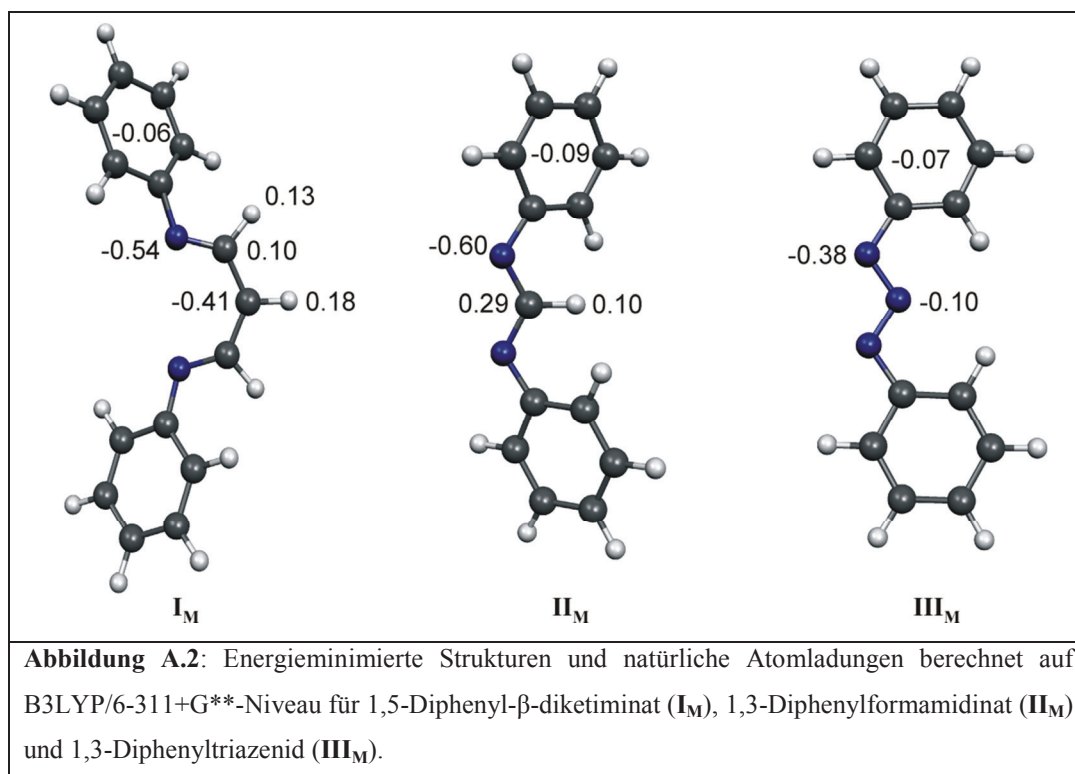


Abbildung A.1: Dacarbazin

In dieser Arbeit wurden Triazene verwendet, die an 1- und 3-Position Bi- bzw. Terphenylsubstituenten tragen (**Abb. B.2**). Bei den Wasserstoffverbindungen der Liganden handelt es sich um H-acide Verbindungen. Laut Untersuchungen von *Lim et al.* besitzt 1,3-Diphenyltriazin einen pKs-Wert von mehr als 13,8, da dies der maximale detektierbare Wert war. Durch die Einführung verschiedener Substituenten werden die pKs-Werte gesenkt und reichen von $13,2 \pm 0,1$ für 1,3-Bis(*p*-chlorphenyl)triazin bis $9,46 \pm 0,04$ für 1,3-Bis(*p*-nitrophenyl)triazin^[7]. Die hier untersuchten Triazenide sind verwandt mit den Amidinaten und den β -Diketiminaten und bilden mit diesen die größte Gruppe innerhalb der monoanionischen, chelatisierenden Stickstoffdonorliganden. Die Neigung Komplexe zu bilden ist bei den drei Spezies ähnlich, jedoch haben NBO-Populationsanalysen ergeben, dass Triazenide schwächere Elektronendonoren sind als die entsprechenden Amidinate bzw. β -Diketimate (**Abb. A.2**)^[47].



Dies führt zu der Annahme, dass das koordinierte Metallzentrum in einem Triazenidkomplex eine höhere Elektrophilie zeigt als dies in einem vergleichbaren β -Diketiminat- oder Amidinatkomplex der Fall ist. Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit sind Triazenidkomplexe der Metalle der Gruppen 1, 2, 12 und 13 mit sterisch sehr anspruchsvollen Resten (s. Kapitel **B.1.1**) und deren Strukturanalyse. Weitere Analysemethoden sind hauptsächlich NMR- und IR-Spektroskopie. Das Augenmerk liegt dabei auf den Magnesium-, Zink-, Aluminium- und den Alkalimetallderivaten. Die Triazenidliganden können eine Vielzahl an Koordinationsvarianten ausbilden (s. **Tabelle A.1**). Am häufigsten sind wohl die η^2 -Koordinationsvarianten mittels beider terminaler Stickstoffatome (vollständig delokalisierte negative Ladung) sowie die η^1 -Koordinationsvarianten durch ein terminales Stickstoffatom (vollständig lokalisierte, negative Ladung). Es gibt auch Vertreter, bei denen zwei Metallatome durch das N_3 -Gerüst verbrückt werden, allerdings nur in einem η^1-N1, η^1-N3 -Bindungsmodus. Natürlich unterliegen gerade die ersten beiden Modifikationen einem fließenden Übergang, sodass oftmals keine vollständig symmetrische η^2 -Koordinationsvarianten sondern eine leicht asymmetrische zu beobachten ist. Weitere Möglichkeiten wie die η^3 -Koordinationsvarianten ähnlich wie bei Allylkomplexen, die Koordination durch das zentrale Stickstoffatom oder die Verbrückung zweier Metallzentren durch ein Stickstoffatom wurden bisher nicht beobachtet. Allerdings existiert ein Beispiel für die verbrückende Koordination zweier Metallzentren in einem

ungewöhnlichen Bindungsmodus. *Barrett et al.* konnten einen Kaliumbaratkomplex $[(\text{thf})_3\text{K}(\text{Dipp}_2\text{N}_3)\text{BaBtsa}_2(\text{thf})]$ synthetisieren, bei dem das Alkalimetall über einen $\eta^1\text{-N1}$ -Bindungsmodus und das Erdalkalimetall über einen $\eta^2\text{-N2,N3}$ -Bindungsmodus koordiniert wird^[76].

Tabelle A.1: Beispiele für Bindungsmodi bei Triazenidkomplexen mit Metallen der Gruppen 1, 2, 12 und 13.				
Verbindung	R	R'	Bindungsmodus	Literatur
$\text{M}(\text{RN}_3\text{R}') \quad \text{M} = \text{K}, \text{Cs}$	Tph	Tph	a	[162]
$\text{AlH}(\text{RN}_3\text{R}')_2$	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	Dmp	a	[98]
$\text{Mg}(\text{RN}_3\text{R}')_2(\text{thf})_2$	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	a	[74]
$\text{Zn}(\text{RN}_3\text{R}')_2$	<i>o</i> -Dipp ₂ C ₆ H ₃	<i>o</i> -Dipp ₂ C ₆ H ₃	a	[78]
$\text{M}(\text{RN}_3\text{R}') \quad \text{M} = \text{K}, \text{Tl}$	Mph	Dmp	a	[163]
$\text{Cd}(\text{RN}_3\text{R}')_2(\text{MeOH})$	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	b	[8]
$\text{Hg}(\text{RN}_3\text{R}')_2(\text{Py})$	<i>m</i> -COMeC ₆ H ₄	<i>m</i> -COMeC ₆ H ₄	b	[9]
$\text{Hg}(\text{RN}_3\text{R}')_2$	<i>o</i> -FC ₆ H ₄	<i>p</i> -COOEtC ₆ H ₄	b	[10]
$\text{Hg}(\text{RN}_3\text{R}')_2$	<i>o</i> -FC ₆ H ₄	<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	b	[11]
$\text{Hg}(\text{RN}_3\text{R}')_2(\text{Py})$	<i>p</i> -COOEtC ₆ H ₄	<i>p</i> -COOEtC ₆ H ₄	b	[12]
$\text{Hg}(\text{RN}_3\text{R}')_2$	<i>o</i> -FC ₆ H ₄	<i>p</i> -COMeC ₆ H ₄	b	[13]
$\text{HgX}(\text{RN}_3\text{R}') \quad \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	Dmp	Mph	b	[77]
$[\text{Li}(\text{RN}_3\text{R}')(\text{Et}_2\text{O})_2]$	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	c	[166]
$[\text{Ga}(\text{CH}\{(\text{SiMe}_3)\}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{RN}_3\text{R}')$	Ph	Ph	c	[14]
$\text{GaH}_3\text{Li}(\text{RN}_3\text{R}')(\text{thf})$	Mes	Dmp	c	[98]
$[\text{Li}(\text{RN}_3\text{R}')_2]$	Tph	Tph	c	[162]
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{RN}_3\text{R}')_6$	Ph	Ph	c	[15]
$[\text{M}(\text{RN}_3\text{R}')_2] \quad \text{M} = \text{K}, \text{Tl}$	Me ₄ ter	Me ₄ ter	c	[163]

Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten Metallkomplexverbindungen mit Triazeniden als Liganden darzustellen. Es kommt jeweils auf das einzubauende Metall an, welche Methode angewendet werden kann. Optimal ist es, wenn solche Kopplungsprodukte entstehen, die nicht in der Reaktionslösung verbleiben und diese folglich nicht verunreinigen. Die am weitesten verbreiteten Varianten, bezogen auf die Metalle der Gruppen 1, 2, 12 und 13, sind im Folgenden aufgelistet. Weitere Darstellungsmethoden bezüglich Übergangsmetall-triazeniden werden in einem Übersichtsartikel von *Moore* und *Robinson* erwähnt^[120].

- Metallierung aus Triazen und Alkalimetall (Na, K, Cs)^[2,79,162,163]:



- Metallierung aus Triazen und Metallalkyl (Li, Mg, Al, Zn)^[74,78,100,102,162]:



- Metallierung aus Triazen und Metallhydrid (Al, Ga)^[98,101]:



- Metallierung aus Triazen und Metallbase wie MOR oder $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Li, K, Ca, Tl)^[76,163,166]:



- Salzmetathese aus Alkalimetalltriazenid und Metallhalogenid^[74,76,165]:



- Redoxtransmetallierung aus Quecksilberhalogenidtriazenid und Magnesium^[77]:



Wenn man sich vor Augen führt, dass nahezu jedes chemische Produkt während seiner Herstellung in irgendeiner Art mit Katalysatoren in Berührung kommt, ist dies natürlich ein interessantes Gebiet. Tatsächlich gibt es zahlreiche Beispiele bei denen derartige Komplexe katalytisch eingesetzt werden. Wichtige Haupteinsatzgebiete für Katalysatoren sind Polymerisationsreaktionen. Im Besonderen sind dies die Olefin-, Ethen- und Lactidpolymerisationen (s. **B.3.1** und **B.4.1**) sowie die Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ (s. **B.4.1**). Weitere praktische Anwendung können Metalltriazenide und darunter besonders die von Aluminium als lichtemittierende Substanzen finden. Es gibt Beispiele für derartige Metallkomplexe, die unter bestimmten Umständen beispielsweise blaues Licht emittieren (s. **B.3.1**). Es gibt auch spezielle Beschichtungsverfahren für Werkstücke und andere Gegenstände aus verschiedensten Materialien, die mit Hilfe dieser Metalltriazenide durchgeführt werden können. Diese Verfahren sind zum einen die CVD (chemical vapour deposition), zum anderen die ALD (atomic layer deposition) (s. **B.2.1**, **B.3.1** und **B.4.1**). Für diese Verfahren werden leicht und unzersetzt verdampfbare Substanzen benötigt, die mit einer weiteren Komponente aus der Gasphase und einer an der festen Phase reagieren und eine feste Schicht aus dem Reaktionsprodukt auf dem Werkstück bildet. Mit diesen chemischen Beschichtungsverfahren sind weitaus bessere Ergebnisse, besonders bei Werkstücken mit mikroskopischen Vertiefungen, als bei üblichen physikalischen Verfahren zu erzielen.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit bifunktionellen Triazeniden und deren Metallkomplexen. Bifunktionelle und andere multifunktionelle Liganden werden gerne als Ausgangssubstanz genommen, um beispielsweise Komplexe mit käfigartiger zweidimensionaler oder dreidimensionaler Struktur zu synthetisieren. Diese Substanzen werden allgemein unter dem Begriff MOF (metal organic framework) zusammengefasst. Seit den 1990er Jahre werden die Eigenschaften dieser meist kristallinen Materialien intensiv erforscht. MOFs bestehen aus "Metallknotenpunkten" die durch organische Gerüste miteinander verbunden sind. Durch die Wahl der Metalle und die Größe und Beschaffenheit (bifunktionell, multifunktionell) der verbindenden Gerüste ist es möglich MOFs speziell an die Art der Anwendung anzupassen. Bereits in den 1960er Jahren wurden Synthesen von solchen Koordinationspolymeren, die heute als MOFs beschrieben werden würden, veröffentlicht^[16]. Das bekannteste und heutzutage am weitesten verbreitete Koordinationspolymer ist MOF-5, welches von der Gruppe um *Yaghi* 1999 veröffentlicht wurde^[17]. Bei MOF-5 handelt es sich um ein dreidimensionales Netzwerk, welches wie folgt aufgebaut ist. Die Knotenpunkte bestehen aus Oxidionen, welche tetraedrisch von vier

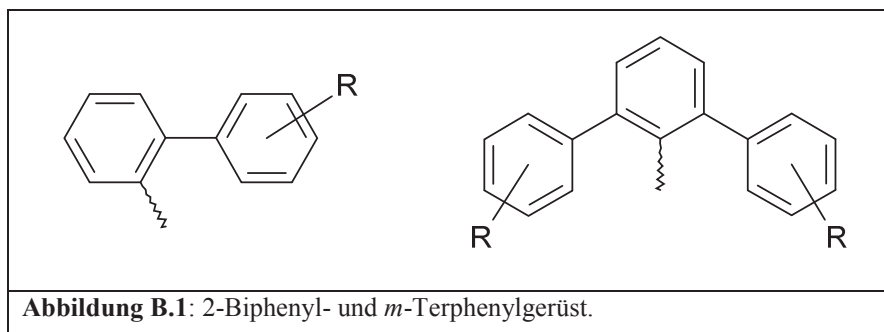
Zinkatomen umgeben sind. Diese wiederum sind jeweils tetraedrisch von vier Oxidionen umgeben. Alle Oxofunktionen, bis auf das von den Zinkatomen umgebene Oxidion, werden von einer Terephthalateinheit, die dann jeweils zwei dieser Knotenpunkte verbindet, zur Verfügung gestellt. Die gerüstbildenden Atome nehmen nicht den gesamten Platz innerhalb dieses Netzwerks ein. Legt man die Van-der-Waals-Radien zugrunde bleiben innerhalb der Struktur 80% des Rauminhaltes unbesetzt. Acht solcher durch die Terephthalatspacer getrennte Cluster bilden eine Elementarzelle mit einem Kantenkugeldurchmesser von 18,5 Å. MOF-5 bleibt selbst bei vollständigem Entfernen aller Lösungsmittelreste und Erhitzen auf 300 °C kristallin, was zum einen für solch eine Struktur bemerkenswert und zum anderen Voraussetzung für viele Anwendungsmöglichkeiten ist. Zu diesem Thema allgemein wurden bereits viele Übersichtsartikel veröffentlicht^[18,19]. In der Veröffentlichung von *Czaja et al.* werden zahlreiche mögliche Einsatzgebiete dieser neuartigen Substanzklasse aus der Sicht der chemischen Industrie vorgestellt^[20]. Diese sind z.B. die Anwendung zur Reinigung von Gasen v.a. die Entfernung von Schwefelverbindungen oder anderen beispielsweise geruchsintensiven Substanzen, die Trennung von Gasgemischen, die Speicherung bzw. Lagerung von Gasen und der vielversprechende Einsatz als heterogene Katalysatoren in verschiedensten Reaktionen^[21,22].

B Gang der Untersuchungen

B.1 Sterisch anspruchsvolle Triazene

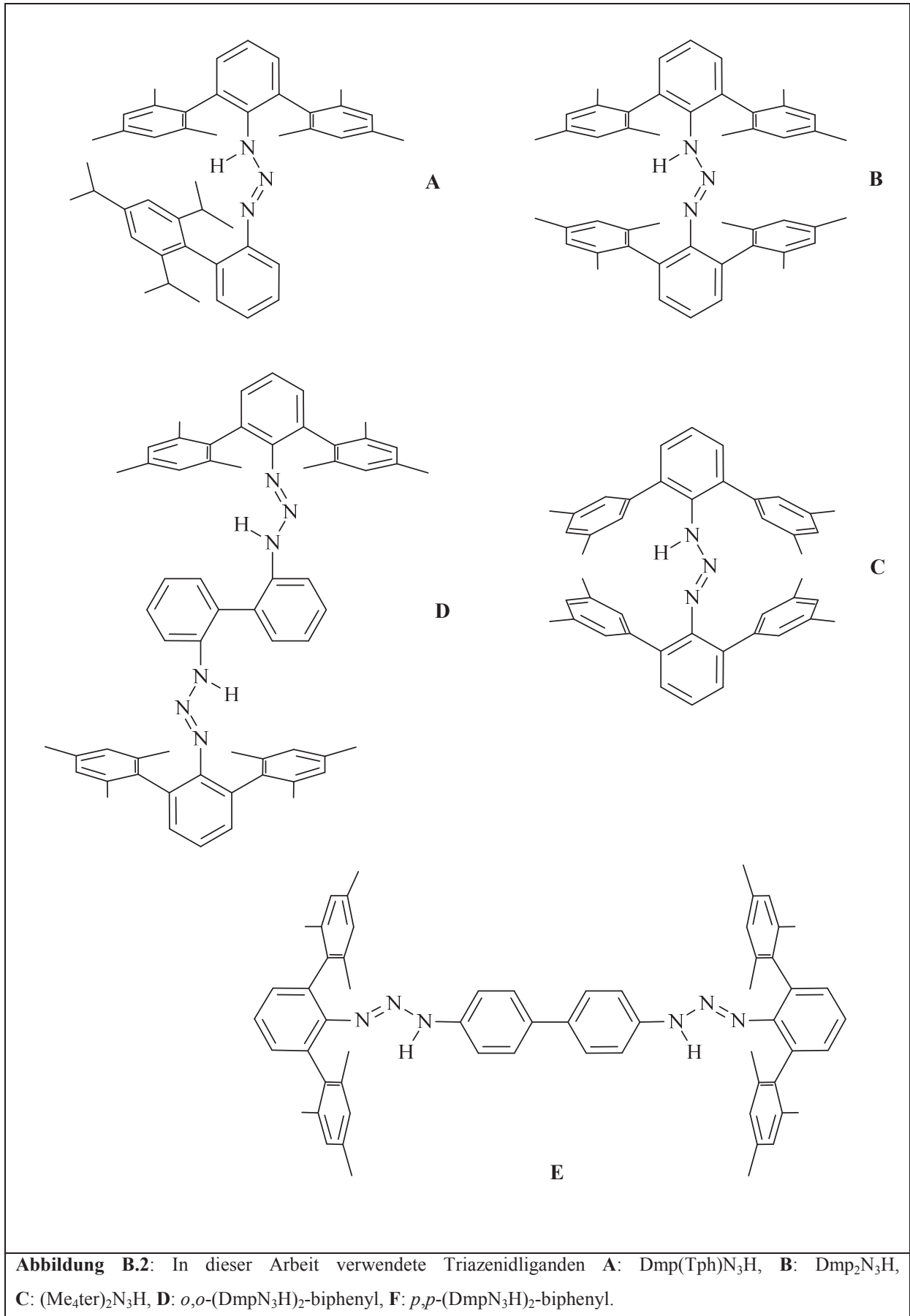
B.1.1 Einführung

Die in dieser Arbeit verwendeten Triazene zeichnen sich durch ihre Größe und die daraus resultierende erhöhte Sperrigkeit aus. Diese Eigenschaften haben direkt Einfluss auf die Stabilität der gebildeten Komplexe und deren weitere Eigenschaften. In den letzten Jahrzehnten wurden viele sterisch stark anspruchsvolle Liganden entwickelt und auf ihre Eigenschaften untersucht, Komplexe mit beispielsweise ungewöhnlichen Oxidationszahlen am Metallzentrum zu stabilisieren. Unter den bekannten Vertretern dieser Liganden finden sich zum Beispiel der Cyclopentadienylrest (Cp) oder dessen permethyliertes Homolog Cp*. Die Entdeckung des Cyclopentadienylanions als Ligand in der metallorganischen Chemie sorgte in den 1950er Jahren für einen Aufschwung in dieser Disziplin. Der Prototyp dieser Verbindungen, die später den Namen Metallocene erhalten sollten, ist das Ferrocen (C₁₀H₁₀Fe), welches von *Kealy* und *Pauson* 1951 beim Versuch Fulvalen aus CpMgBr und FeCl₃ darzustellen^[23] und zeitgleich von *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine* bei der Reduktion von Cyclopentadien durch elementares Eisen entdeckt wurde^[24]. Der Platzbedarf der Liganden stieg stetig an und ermöglichte die Synthese von bis dahin unbekanntem Verbindungen. So wurde die erste Element-Element Doppelbindung zwischen zwei Hauptgruppenelementen außerhalb der zweiten Periode 1981 von *Yoshifuji et al.* veröffentlicht, dabei handelte es sich um Mes*P=P Mes* (Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)^[25]. Weitere Vertreter solcher sperriger Liganden, die gut untersucht sind, sind das Supersilyl (-C(SiMe₃)₃), das Hypersilyl (-Si(SiMe₃)₃) sowie das Mesityl (-C₆H₃Me₃-2,4,6). *Klinkhammer* publizierte 1998 die Verbindung HypMes^fPb=PbMes^fHyp (Hyp: -Si(SiMe₃)₃; Mes^f = 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂) und damit das erste strukturell charakterisierte dimere Plumbandiy^[26]. Der Stabilisierung der relativ langen Pb-Pb-Doppelbindung dient hier u.a. ein Hypersilylrest. Eine weitere exotische Spezies mit Element-Element-Bindung, die durch Hypersilylgruppen stabilisiert wird, ist das ebenfalls von *Klinkhammer* synthetisierte Tl₂[Si(SiMe₃)₃]₄^[27]. Diese Verbindung stellte die erste molekulare Tl(II)-Spezies dar, in der eine Tl-Tl-Bindung vorkommt. Relativ neu sind Ligandengerüste bestehend aus *m*-Terphenylen^[28,29,30] und den etwas kleineren 2-Biphenylen^[37].



Noch sperrigere Liganden werden durch die Kombination einzelner dieser, bereits für sich großen, Baugruppen erhalten. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Verwendung von Triazeniden bzw. der protonierten Präliganden, den Triazenen, die als Substituenten am Stickstoffgerüst *m*-Terphenyl- oder 2-Biphenylreste tragen. Somit erhält man chelatisierende N-Donor-Liganden, deren Komplexe mit Metallatomen interessante Eigenschaften besitzen und im Festkörper teils bemerkenswerte Molekülstrukturen aufweisen. Die synthetisierten Triazene bieten praktische Vorteile in der Synthese und Handhabung. Außerdem besitzen sie spezielle Eigenschaften, welche sich auf die Verwendung als Komplexliganden auswirken.

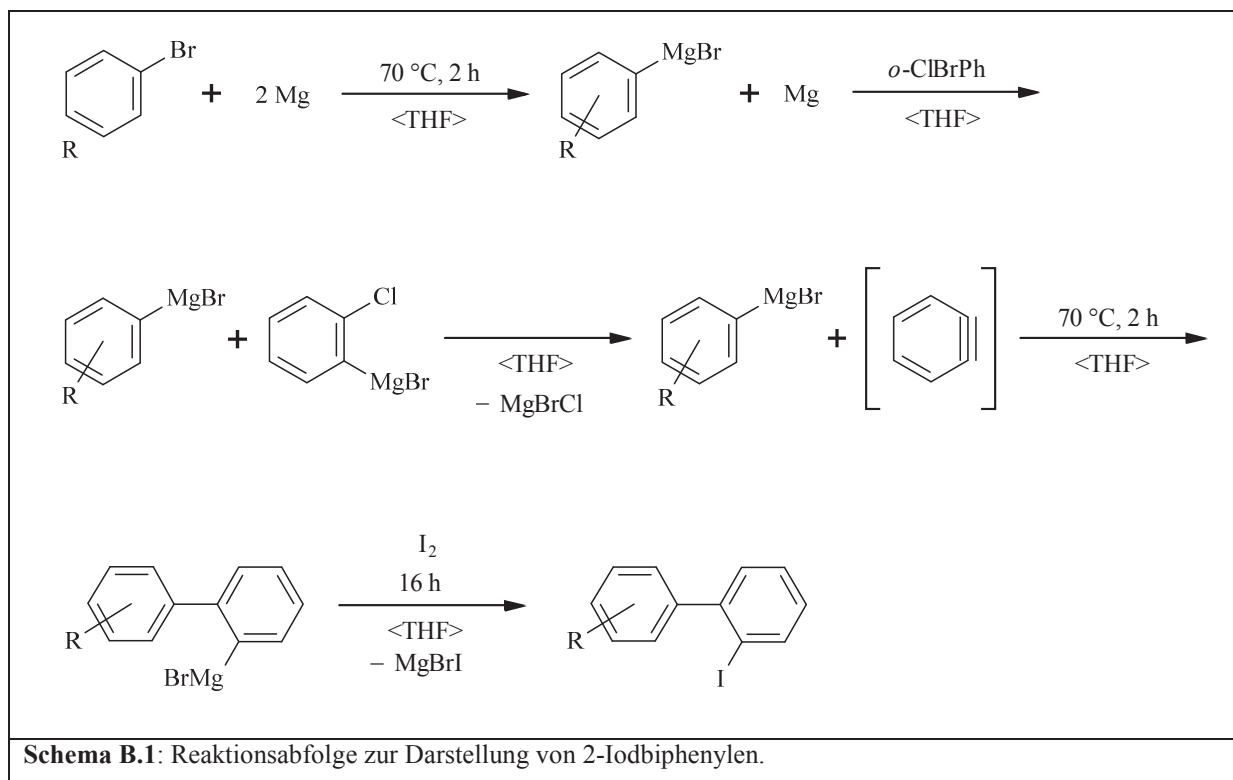
- Die Triazene können in einfachen Eintopfsynthesen mit guten bis sehr guten Ausbeuten im großen Maßstab von teils Hunderten von Gramm hergestellt werden.
- Durch die großen aromatischen Reste neigen sie nicht zur Abspaltung von Distickstoff und/oder sonstigem Zerfall. Dadurch können sie nahezu unbegrenzt gelagert werden.
- Da es sich bei den Ausgangsstoffen um die Wasserstoffverbindung der Triazenide handelt, sind diese an Luft stabil und inert gegenüber Wasser und Sauerstoff, was die Komplexsynthesen erheblich erleichtert.
- Die Variation der Substituenten an den Arenringen, bringt den Vorteil einer großen Bandbreite an Liganden mit sich.
- Durch die Größe der Substituenten können die Zentralatome der Komplexe sterisch fast vollständig von ihrem weiteren Umfeld abgeschirmt werden.
- Durch die Arenringe in *ortho*-Position der zentralen C₆H₄- bzw. C₆H₃-Ringe, kann es zu zusätzlichen Metall- π -Aren-Wechselwirkungen kommen. Diese verleihen den Komplexen höhere thermodynamische und kinetische Stabilität. Somit ist die Stabilisierung von Komplexen ohne zusätzliche σ -Donorsolventien möglich.
- Trotz der oben genannten stabilisierenden Metall- π -Aren-Wechselwirkungen sind die benutzten Liganden durch die vielen Dreh- und Abknickbewegungen sehr flexibel in ihrer räumlichen Anordnung.



B.1.2 Synthese der 2-Biphenyliodide

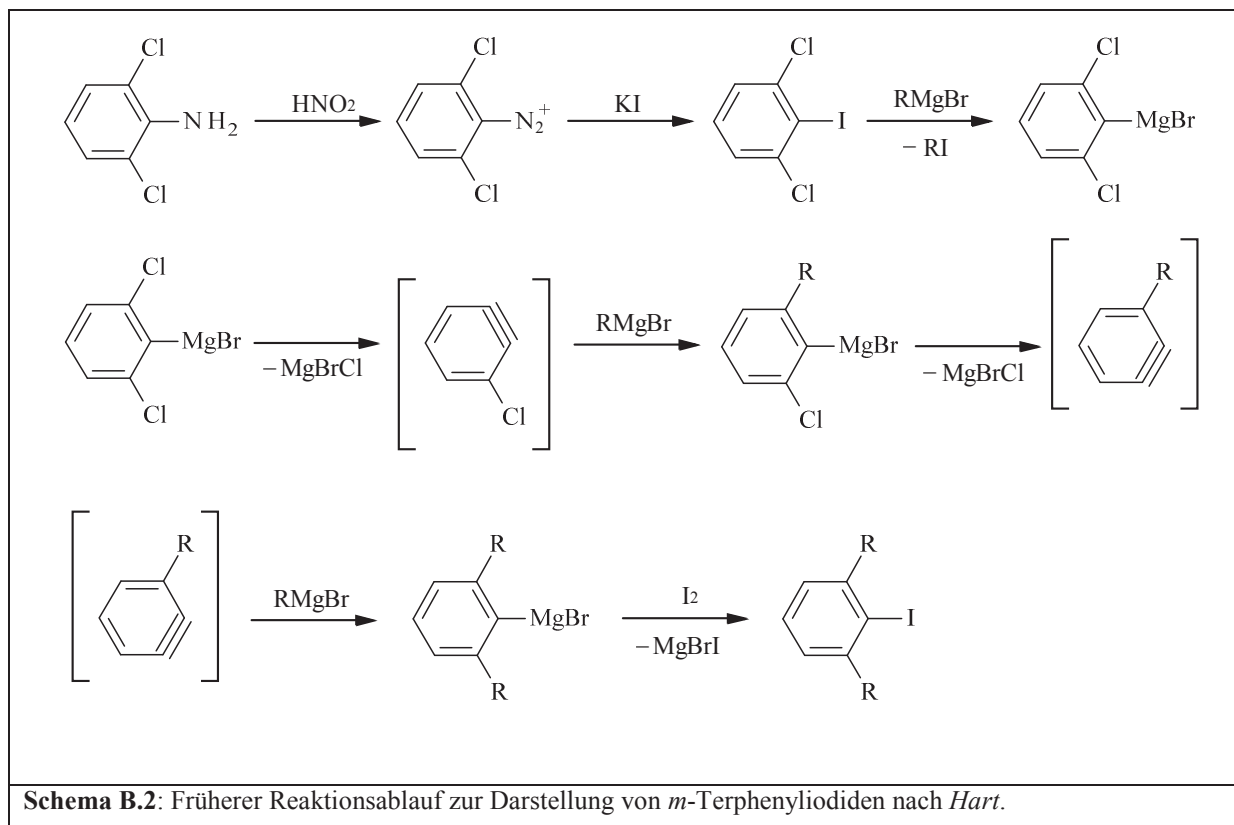
Es bestehen viele Möglichkeiten 2-Biphenyliodide herzustellen. Man kann beispielsweise eine direkte *ortho*-Halogenierung eines Biphenyls durchführen^[31]. Allerdings muss man dazu die entsprechende *para*-Position des einen und die *ortho*-Position des anderen Phenylrings blockieren damit nur die gewünschte Stelle halogeniert werden kann. Zum einen muss man diese Blockierungen einführen und zum anderen danach wieder entfernen, falls diese Substituenten im Produkt nicht erwünscht sind. Eine weitere Synthesevariante ist die seit 1924 bekannte *Gomberg-Bachmann*-Reaktion^[32]. Hierbei reagiert ein diazotiertes *o*-Halogenanilin und ein substituiertes Aren zu dem entsprechenden 2-Halogenbiphenyl, allerdings ergeben sich lediglich Ausbeuten von unter 20%^[33]. Vorstellbar sind auch noch klassische Kreuzkupplungsreaktionen wie beispielsweise die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung, bei der Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden umgesetzt werden, allerdings sind die Ausbeuten an substituierten Biphenylen nicht sehr hoch oder die Reaktionen finden bei sterisch anspruchsvollen Resten gar nicht statt^[34]. Bei einer Variante dieser Kupplungsreaktion wird ein substituiertes Diazoniumsalz mit der entsprechenden Arylboronsäure umgesetzt. So wurde beispielsweise das 2-Iodbiphenyl in einer Ausbeute von 76% erhalten^[35]. *Hart et al.* berichteten 1985 von einer einfachen Eintopfsynthese mit der unsymmetrische Biphenyle zugänglich sind^[36]. Bei dieser Reaktion wird ein ArylGrignard-Reagenz mit einem *o*-Bromiodaren im Molverhältnis von 2:1 umgesetzt. Eine Weiterentwicklung dieser Synthesemethode wurde 2001 von *Hartmann* und *Niemeyer* veröffentlicht, bei der nur ein Äquivalent des Grignard-Reagenzes verwendet wird^[37]. Die Reaktion verläuft vermutlich über eine Arinzwischenstufe, die bei der Lithiierung von *o*-Bromfluorbenzol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF und anschließender Zersetzung des *o*-Lithiofluorbenzols bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ entsteht. Das anschließend zugegebene Aryl-Grignard-Reagenz greift das Arin elektrophil an und das entstandene Produkt kann mit elementarem Iod gequenchet werden, wodurch dann je nach eingesetztem Aryl-Grignard-Reagenz ein entsprechend substituiertes 2-Iodbiphenyl gebildet wird. **Schema B.1** zeigt die in dieser Arbeit benutzte leichte Abwandlung der beschriebenen Reaktion, wie sie von *Tomori et al.* zur Synthese von biphenylbasierten Phosphanliganden verwendet wurde^[38]. Zu zwei Äquivalenten Magnesium wird zuerst ein Äquivalent Arylhalogenid in THF gegeben und unter Rückfluss erhitzt, um das entsprechende Grignard-Reagenz zu erhalten. Anschließend gibt man *o*-Chlorbrombenzol hinzu, welches mit dem überschüssigen Magnesium über eine Grignard-Verbindung zum

bereits erwähnten Arin reagiert. Durch Abfangen des Biphenylmagnesiumhalogenids mit elementarem Iod entsteht dann das gewünschte substituierte 2-Iodbiphenyl.

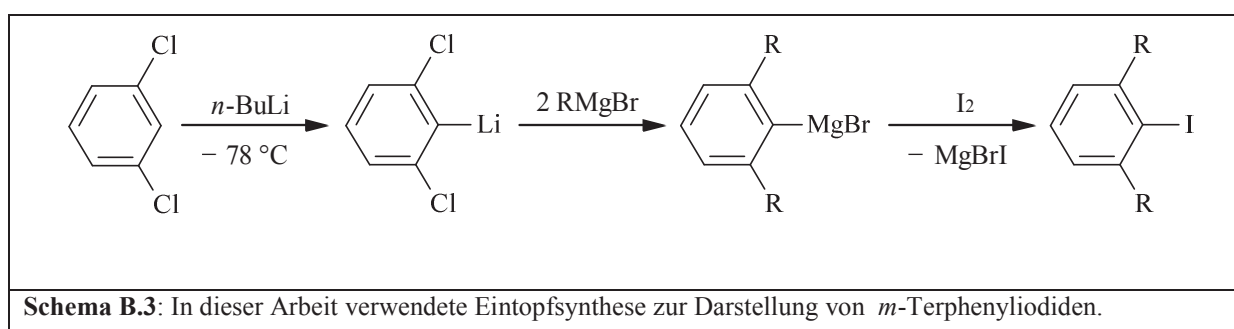


B.1.3 Synthese der *m*-Terphenyliodide und -azide

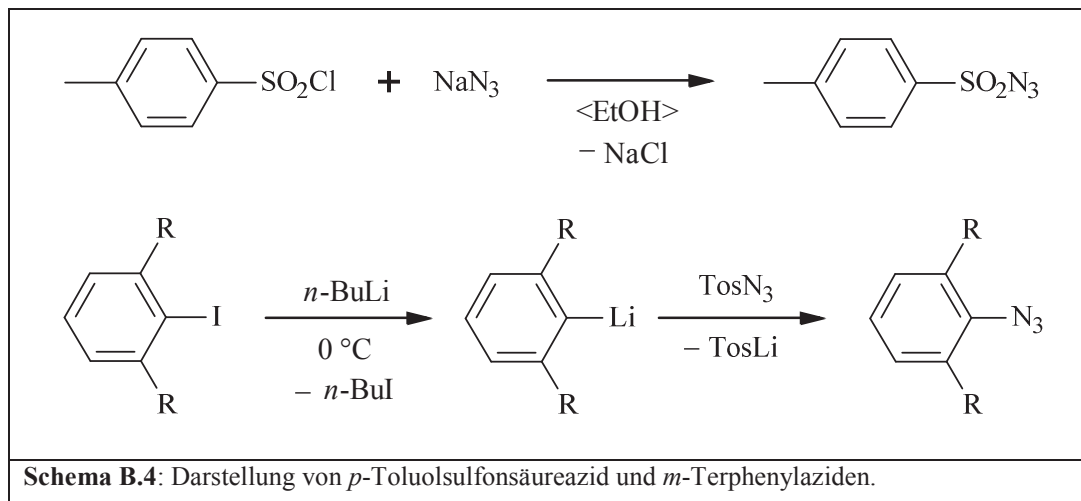
In den Achtzigern entwickelte die Gruppe um *Hart* eine Methode zur Darstellung von *m*-Terphenyliodiden^[39]. Als Ausgangsverbindungen dienen zum einen 2,6-Dibromiodbenzol, welches über eine Diazotierungsreaktion und anschließendes Eintropfen in eine Kaliumiodidlösung aus 2,6-Dibromanilin hergestellt wird und zum anderen drei Äquivalente eines Aryl-Grignard-Reagenzes. Zu einer Lösung des Aryl-Grignard-Reagenzes in THF wird langsam 2,6-Dibromiodbenzol zugetropft, woraus sich dann über vermutete Arinzwischenstufen ein *m*-Terphenylmagnesiumhalogenid bildet. Dieses kann dann durch die Reaktion mit elementarem Iod oder Wasser zu einem *m*-Terphenyliodid oder einem *m*-Terphenyl umgesetzt werden. Die Arbeitsgruppe konnte so das *m*-Terphenyliodid in einer Ausbeute von 88% erhalten.



Allerdings ist die Synthese des Zwischenprodukts 2,6-Dichloriodbenzol durch eine Sandmeyer-Reaktion sowie die Aufarbeitung mit chromatographischer Reinigung nicht gut auf größere Ansätze anwendbar, weshalb eine von *Schiemenz* und *Power* verbesserte Variante der Darstellung entwickelt wurde^[40]. Durch diese Synthese wurde erstmals auch das sterisch äußerst anspruchsvolle Terphenyliodid 2,6-Trip₂C₆H₃I in größeren Mengen darstellbar. Kurze Zeit später wurden dann durch die Gruppen um *Hart*^[41] und um *Power*^[42] Verbesserungen dieses Synthesewegs veröffentlicht. Es handelt sich hierbei um eine Eintopfsynthese, bei der 1,3-Dichlorbenzol bei -78 °C mit *n*-BuLi metalliert und anschließend mit zwei Äquivalenten eines Aryl-Grignard-Reagenzes umgesetzt wird. Schließlich wird zum Abfangen elementares Iod benutzt, um das gewünschte Iodid zu erhalten. Die in dieser Arbeit verwendeten *m*-Terphenyliodide wurden ebenfalls nach dieser verbesserten Methode dargestellt.

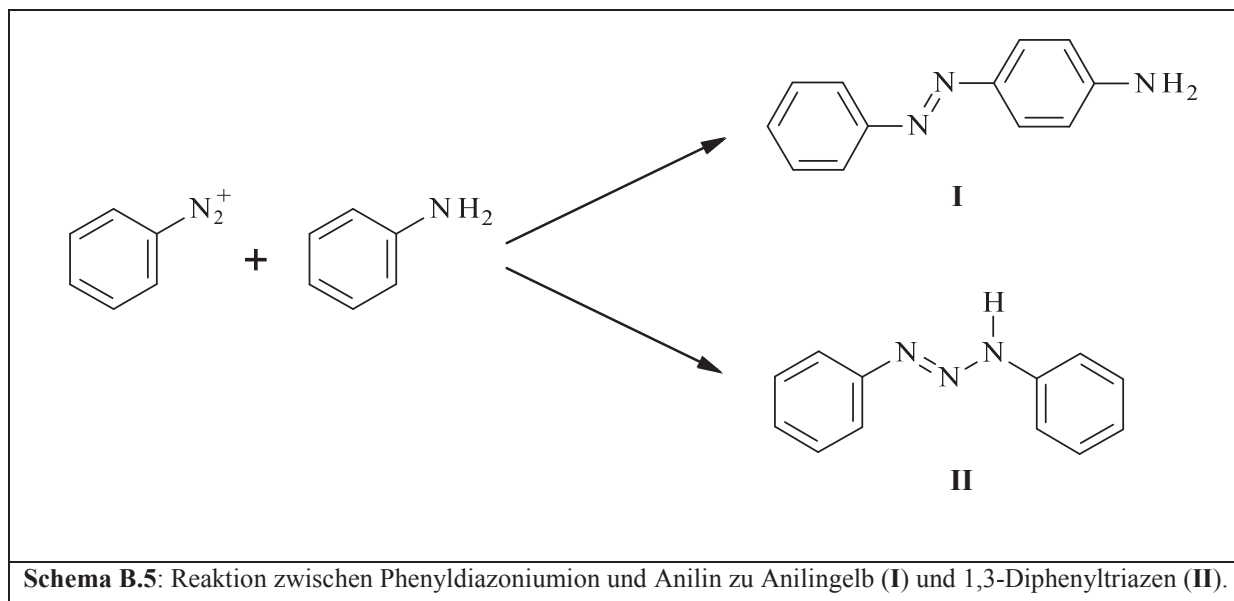


Aus diesen *m*-Terphenyliodiden können die entsprechenden *m*-Terphenylazide synthetisiert werden. Das Iodid wird zuerst durch *n*-BuLi metalliert und anschließend mit *p*-Toluolsulfonsäureazid umgesetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung erhält man das *m*-Terphenylazid in hervorragender Ausbeute. Das benötigte *p*-Toluolsulfonsäureazid wird zuvor durch eine Reaktion von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid mit Natriumazid in einer alkoholischen Lösung dargestellt^[43,44].

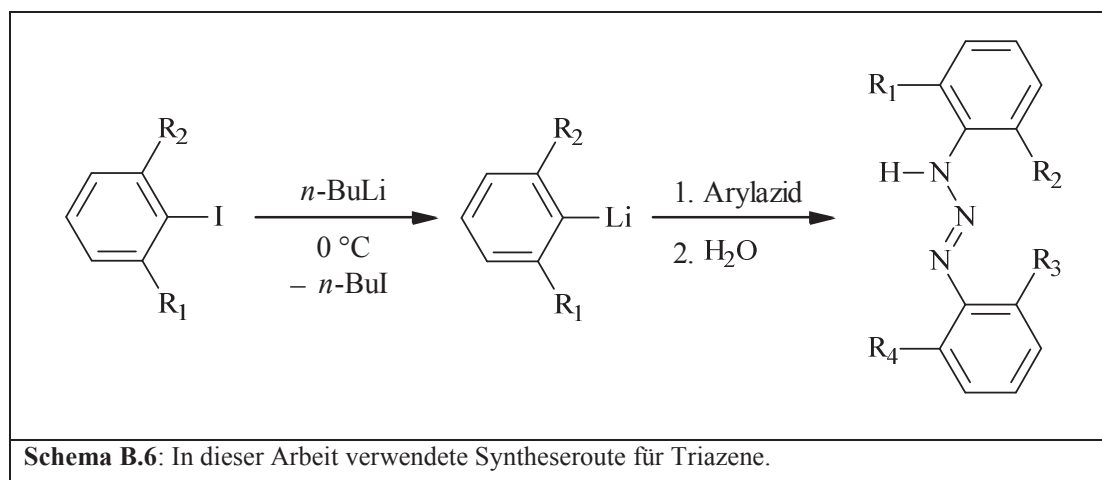


B.1.4 Synthese von monofunktionellen Triazenen (A – C)

Triazene sind Verbindungen, bei denen drei Stickstoffatome aneinander gebunden sind und bei denen ein terminales Stickstoffatom einen organischen Rest trägt und das andere terminale Stickstoffatom sowohl einen organischen Rest als auch ein Wasserstoffatom trägt. Triazene sind in der Lage zu tautomerisieren, wobei das Wasserstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen ausgetauscht wird. Zuerst wurde man bei der Herstellung von Azoverbindungen auf Triazene aufmerksam, als festgestellt wurde, dass die Kupplung von einem diazotierten Aromaten mit einem Anilin sowohl zur gewünschten Azoverbindung mit einer Aminogruppe in *para*-Stellung als auch zu einem Triazen führen kann.



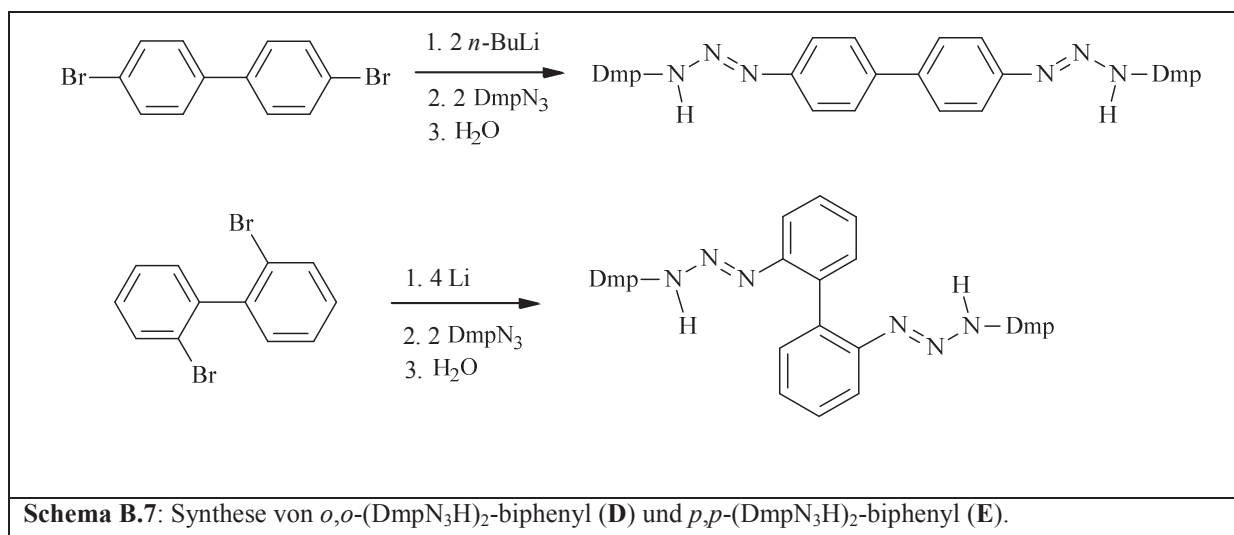
Wenn also die Diazogruppe elektrophil am Stickstoffatom der Aminogruppe angreift anstatt am aromatischen Ring, entsteht das Triazen als Produkt, somit kann man diese auch als Diazoaminoverbindungen sehen. Die gezielte Synthese eines aromatischen Triazens gelang zuerst *Grieß*, der salpetrige Säure in eine alkoholische Anilinlösung einleitete und somit 1,3-Diphenyltriazen darstellen konnte^[45,46]. In dieser Arbeit wurde eine modernere Methode zur Synthese solcher Verbindungen angewendet^[47]. Dabei wird ein *m*-Terphenyliodid bzw. 2-Biphenyliodid mit *n*-BuLi metalliert und dann mit dem gewünschten aromatischen Azid umgesetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung ergeben sich moderate bis gute Ausbeuten der entsprechenden Triazene.



B.1.5 Synthese der bifunktionellen Triazene (**D**, **E**)

Es gibt einige Beispiele für bifunktionelle Triazene, d.h. Verbindungen mit zwei Triazenfunktionen. Am Anfang standen wohl die Untersuchungen von *Kleinfellner* der bereits 1928 erste zweiwertige Triazene, wie er sie nannte, herstellte^[48]. Diese synthetisierte er aus den entsprechenden Grignard-Verbindungen und Aziden. Unter diesen Verbindungen war bereits das auch heute noch verwendete 1,3-Bis(phenyltriazenido)benzol^[49,50,51]. Außerdem vermutete er bei der Reaktion von 1,3-Diazobenzol mit Ethinbis(magnesiumbromid) auf ein ringförmiges Molekül gestoßen zu sein, welches zwei Triazenfunktionen besitzt. *Blumenstein* und *Michejda* veröffentlichten 1991 mehrere multifunktionelle Alkyltriazene, welche sich durch den Baustein zwischen den beiden Triazenfunktionen unterscheiden^[52]. Manche dieser Bausteine sind simple Alkylketten oder Cycloalkane andere wiederum sind aromatische Ringe. Diese Verbindungen wurden durch Reaktion eines Lithiumalkyls mit den entsprechenden Diazidoverbindungen dargestellt. Zwei weitere Bis-Triazene wurden von *Pottie et al.* veröffentlicht, dabei handelt es sich um ethylenverbrückte Aryltriazene, welche jeweils am äußeren Stickstoffatom der Triazenfunktionen statt des Wasserstoffs noch eine zusätzliche Methylgruppe tragen^[53]. Die Herstellung dieser Bis-Triazene erfolgte nach der historischen Methode aus den Diazoniumsalzen und Aminen. *Beck et al.* veröffentlichten 2009 das erste strukturell charakterisierte makrozyklische Bis-Triazen^[54], obwohl es vorher Veröffentlichungen gab, in denen solch eine Art Verbindung bereits angenommen wurde^[55].

Prinzipiell können die multifunktionellen Triazene genauso wie monofunktionelle dargestellt werden. Dies wird bei *p,p*-(DmpN₃H)₂-biphenyl (**E**) gemacht, indem man gekauftes 4,4'-Dibrombiphenyl mit *n*-BuLi metalliert, die dilithiierte Verbindung dann mit DmpN₃ umsetzt und wässrig aufarbeitet. Um *o,o*-(DmpN₃H)₂-biphenyl (**D**) darzustellen, benötigt man zuerst 2,2'-Dibrombiphenyl, welches in einer Reaktion von 1,2-Dibrombenzol in Diethylether mit *n*-BuLi im Molverhältnis 2:1 hergestellt wird^[56]. Die nötige Metallierung des entstandenen 2,2'-Dibrombiphenyls funktioniert allerdings nicht ohne weiteres mit *n*-BuLi. Da die Reaktion nicht vollständig abläuft, kommt es zu Nebenreaktionen, bei denen zum einen ein Molekül DmpN₃ mit einem Molekül 2-Lithio-2'-Brombiphenyl und zum anderen restliches *n*-BuLi mit DmpN₃ reagiert. Wenn man die Metallierung allerdings direkt mit der vierfachen Menge an Lithium in Diethylether durchführt und das Produkt anschließend mit DmpN₃ reagieren lässt, läuft diese Reaktion glatt mit einer Ausbeute von 64% ab.



B.1.6 Spektroskopische Untersuchungen von A – F

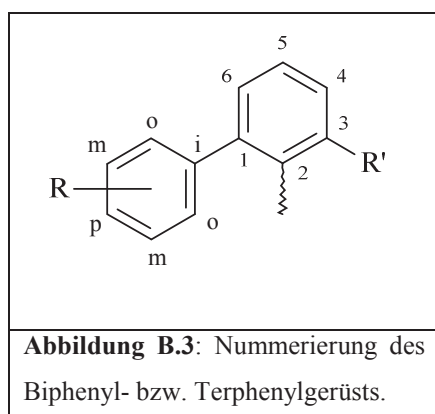
Neben den gängigen Methoden der Einkristallstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie bietet die IR-Spektroskopie eine gute Möglichkeit Verbindungen auf Vorhandensein verschiedener Infrarot-aktiver Gruppen hin zu untersuchen. Im Falle der hier verwendeten Triazene eignen sich hierfür besonders die symmetrische Valenzschwingung der N–H-Gruppe ν_s N–H, die Valenzschwingungen der Arylwasserstoffatome ν Aryl–H, sowie die Deformationsschwingung der Stickstoff-Wasserstoffbindung δ_s N–H, sofern diese nicht durch die Banden des Nujolöls verdeckt sind. Ebenso sind die symmetrischen Streckschwingungen der aromatischen Kohlenstoffatome $\nu_{as, Aromat} C=C$ sowie die out-of-plane Deformationsschwingungen $\gamma_{Aromat} C-H$ der aromatischen CH-Gruppen nachweisbar. **Tabelle B.1** zeigt eine Auswahl der detektierten Schwingungsbanden, der in dieser Arbeit verwendeten Triazene.

Tabelle B.1: Ausgewählte Schwingungsbanden [cm^{-1}] der Triazene A – E ^[57] .					
A	B	C	D	E	Schwingungsart
3310/3297 m	3285	3288	3315/3297	3289	ν_s N–H
3059 w	verdeckt	verdeckt	verdeckt	verdeckt	ν Aryl–H
2956 s	verdeckt	verdeckt	verdeckt	verdeckt	ν CH ₃ , CH
2921 m	verdeckt	verdeckt	verdeckt	verdeckt	
2866 m	verdeckt	verdeckt	verdeckt	verdeckt	
1613 m	1612 s	1601 s	1610 m	1611 m	ν_{as} , Aromat C=C
1582 s	1584 s	1578 sh	1584 m	1584 s	
1506 m	verdeckt	verdeckt	1506 s	verdeckt	δ_s N–H
1471 s	1457 s	1488 s	verdeckt	verdeckt	ν_{as} N–N=N
1168 s	1140 s,br	1149 m	1174 s	1167 s	ν_{as} N–N=N
877 s	877 s	888 m	888 w	847 s	γ_{Aromat} C–H
847 s	849 s	844 s	853 s	823 s	
780 m	787 m	790 m	787 m	799 m	
766 s			764 s	750 m	
751 s			744 s		

Die symmetrischen Valenzschwingungen der N–H-Gruppe der verschiedenen Triazene zeigen eine bzw. zwei Banden geringer Intensität im hohen Wellenzahlenbereich um 3300 cm^{-1} . Da das Spektrum von **A** nicht als Nujolverreibung sondern als Reinsubstanz in Reflektion vermessen wurde, ist die Bande der C–H-Valenzschwingungen der Arylwasserstoffatome bei 3059 cm^{-1} sichtbar und nicht durch die intensitätsstarke Bande der C–H-Valenzschwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppen des Nujols verdeckt. Dadurch sind auch die Valenzschwingungen der CH₃- und CH-Gruppen des Triazens sichtbar. Gute Anhaltspunkte für eine aromatische Verbindung liefern auch die Schwingungsbanden um 1600 cm^{-1} , die durch asymmetrische Schwingungen der Kohlenstoffe der Arenringe verursacht werden. Die Deformationsschwingungen der N–H-Gruppe bei ca. 1500 cm^{-1} werden leider oftmals durch die asymmetrischen Deformationsschwingungen der CH₃-Gruppen und die symmetrischen Deformationsschwingungen der CH₂-Gruppen des Nujolöls überlagert. Ein Zeichen für die vorhandenen Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen und Einfachbindungen sind die asymmetrischen Valenzschwingungen der Stickstoffatome. Diese sind für die Einfachbindung als starke oder mittelstarke Bande bei 1140 bis 1174 cm^{-1} und für die Doppelbindung bei 1457 bis 1488 cm^{-1} zu finden. Im sogenannten Fingerprint-Bereich, unterhalb 1500 Wellenzahlen, lassen sich nur noch die out of plane Deformationsschwingungen der Aryl-Wasserstoffatome zuordnen, welche je nach Anzahl an

benachbarten Wasserstoffatomen innerhalb definierter Wellenzahlenbereiche in Erscheinung treten. Zusätzlich treten in diesem Bereich eine Vielzahl an Ober- und Kombinations-schwingungen auf, welche sich nicht ganz einfach zuordnen lassen.

Um die Triazene zusätzlich zu identifizieren, eignen sich sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie recht gut. Gute NMR-Sonden sind hier beispielsweise die CH_3 - bzw. CH -Gruppen an den Arenringen, dies gilt für ^1H - und ^{13}C -Spektren gleichermaßen. Im Aromatenbereich der Protonenspektren um 7 ppm sind je nach Triazen die Zuordnungen ebenfalls gut möglich. Das Wasserstoffatom des Triazenrückgrats zeigt ein Signal mit einer charakteristischen Verschiebung ins Tieffeld. Da dieses Wasserstoffatom für NMR-Verhältnisse recht schnell die Position zwischen den beiden terminalen Stickstoffen wechseln kann, kommt es bei den unsymmetrisch substituierten Triazenen **A**, **D** und **E** zu einer Verbreiterung des Resonanzsignals. Die beiden Isomere würden zwei unterschiedliche Signale für das Wasserstoffatom zeigen, aufgrund der Geschwindigkeit dieses Vorgangs liegt allerdings nur ein gemittelt, verbreitertes Resonanzsignal vor. Diese H-Wanderung kommt bei **B** und **C** ebenso vor, allerdings ändert sich die magnetische Umgebung des Wasserstoffatoms dabei nicht, sodass ein scharfes Signal zu erkennen ist. Eine weitere Auffälligkeit in den aufgenommenen Spektren ist die Aufspaltung des Signals der Methylprotonen an den *ortho*-positionierten Isopropylgruppen. Durch freie Rotation in Lösung sollte eigentlich nur ein Resonanzsignal detektierbar sein. Die Methylgruppen innerhalb einer Isopropylgruppe müssen für die Rotation nur eine sehr niedrige Rotationsbarriere überwinden, sodass die Aufspaltung nicht durch eine gehemmte Rotation des Alkylsubstituenten hervorgerufen werden kann. Einzig denkbar ist eine gehinderte Rotation um die Bindung zwischen den Arenringen des Biphenylsubstituenten. Da die beiden Isopropylgruppen dann unterschiedliche magnetische Umgebungen besitzen, kann es zu einer Aufspaltung dieses Signals kommen. Interessanterweise kommt es zu keiner Aufspaltung des Septettsignals der Wasserstoffatome der CH -Gruppen an den beiden Isopropylgruppen, dies



liegt wohl daran, dass die chemische Verschiebung dieses Signals nur durch die direkten Bindungspartner und nicht durch die Umgebung hervorgerufen wird. Die **Tabellen B.2** und **B.3** zeigen ausgewählte NMR-Verschiebungen der Triazene **A** – **E**. Zum besseren Verständnis zeigt **Abbildung B.3** die verwendeten Bezeichnungen innerhalb der Bi- bzw. Terphenylgerüste.

Tabelle B.2: Ausgewählte Protonenresonanzen in ppm (Multiplizität) der verwendeten Triazene A – E .					
A	B	C	D	E	
2,07	1,87	–	2,05	2,15	<i>o</i> -CH ₃
–	–	2,10	–	–	<i>m</i> -CH ₃
2,20	2,17	–	2,21	2,20	<i>p</i> -CH ₃
2,57 (sep)	–	–	–	–	<i>o</i> -CH(CH ₃) ₂
2,70 (sep)	–	–	–	–	<i>p</i> -CH(CH ₃) ₂
0,88, 1,02 (2 × d)	–	–	–	–	<i>o</i> -CH(CH ₃) ₂
1,13	–	–	–	–	<i>p</i> -CH(CH ₃) ₂
n.z. ¹	6,79 (d)	7,24 (d)	n.z.	n.z.	4/6-C ₆ H ₃ N
n.z.	6,87 (dd)	7,00 (t)	n.z.	n.z.	5-C ₆ H ₃ N
6,80	6,78	–	6,80	6,89	<i>m</i> -Mes
7,02	–	–	–	–	<i>m</i> -C ₆ H ₃ <i>i</i> -Pr ₃
–	–	6,91	–	–	<i>o</i> -C ₆ H ₃ Me ₂
–	–	6,68	–	–	<i>p</i> -C ₆ H ₃ Me ₂
8,67	8,63	8,81	8,58	9,04	NH

Tabelle B.3: Ausgewählte Kohlenstoffresonanzen in ppm der verwendeten Triazene A – E .					
A	B	C	D	E	
21,3	21,3	–	21,1	21,1	<i>o</i> -CH ₃
–	–	21,7	–	–	<i>m</i> -CH ₃
21,5	21,6	–	21,5	21,5	<i>p</i> -CH ₃
24,1, 24,9	–	–	–	–	<i>o</i> -CH(CH ₃) ₂
24,4	–	–	–	–	<i>p</i> -CH(CH ₃) ₂
31,1	–	–	–	–	<i>o</i> -CH(CH ₃) ₂
34,9	–	–	–	–	<i>p</i> -CH(CH ₃) ₂
n.z.	130,4	130,7	130,3	130,6	4/6-C ₆ H ₃ N
n.z.	125,3	125,3	n.z.	125,4	5-C ₆ H ₃ N
n.z.	128,9	–	n.z.	129,1	<i>m</i> -Mes
n.z.	136,3	–	136,3	136,3	<i>o</i> -Mes
–	–	128,9	–	–	<i>o</i> -C ₆ H ₃ Me ₂
–	–	137,4	–	–	<i>m</i> -C ₆ H ₃ Me ₂
–	–	129,2	–	–	<i>p</i> -C ₆ H ₃ Me ₂

¹ n.z.: Die Signale sind nicht eindeutig einer bestimmten Protonengruppe zuzuordnen.

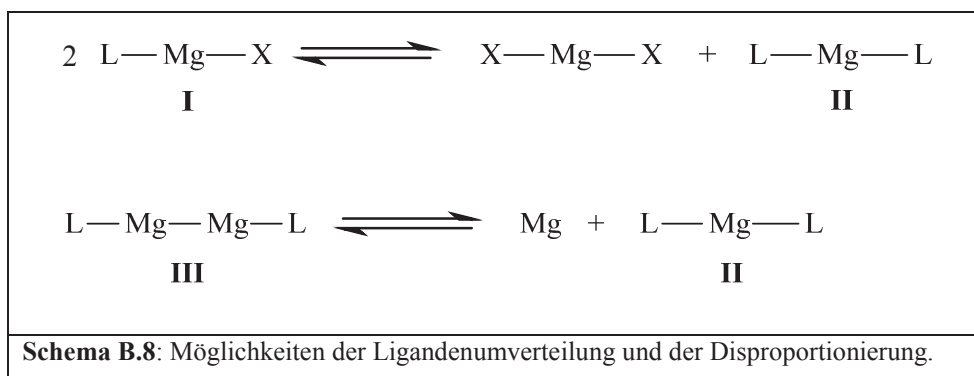
B.2 Magnesiumtriazenide

B.2.1 Einführung

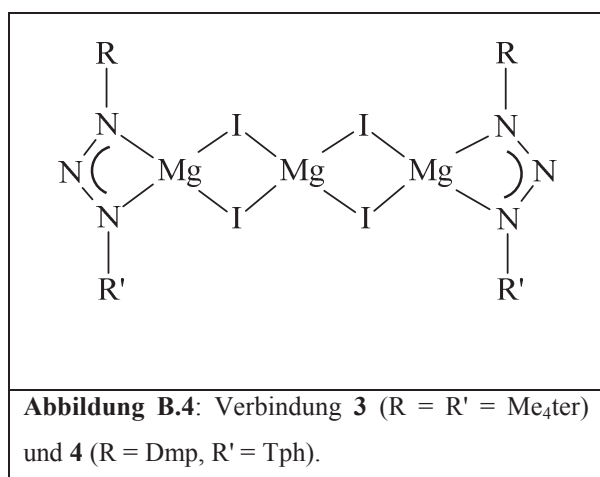
Die Notwendigkeit bestimmte Komplexe der zweiten Gruppe zu synthetisieren ist durch verschiedene Anwendungsmöglichkeiten motiviert. So ist man in letzter Zeit auf der Suche nach geeigneten Erdalkalimetallkomplexen, welche sich für die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) nutzen lassen, um so Materialien und Gegenstände wie Kunststoffe, Gläser, Platinen, LEDs und andere Werkstücke zu beschichten^[58,59]. Für diesen Zweck sind besonders monomere Verbindungen interessant, die sich in der Regel leichter in die Gasphase überführen lassen als entsprechende höher aggregierte Derivate. Eine weitere Anwendung ist die Dotierung von Nitriden der Gruppe 13, welche in LEDs verarbeitet Lichtemission im grünen und blauen sichtbaren Bereich zeigen^[59,60]. Gerade für die Nutzung in alltäglichen Produkten wie den LEDs ist die geringe Toxizität von Magnesiumverbindungen von Vorteil.

Die Bildung von monomeren Verbindungen wird durch die Nutzung von sterisch stark anspruchsvollen Liganden begünstigt und die Bildung von di- und oligomeren Produkten unterdrückt. Mg^{2+} besitzt einen relativ geringen Ionenradius (CN = 6; 0,72 Å)^[61] gegenüber den schwereren Erdalkalimetallen (CN = 6; Ca^{2+} : 1,00 Å, Sr^{2+} : 1,18 Å, Ba^{2+} : 1,35 Å)^[61] und bevorzugt dadurch naturgemäß eine geringere Koordinationszahl als seine höheren Homologe. Uns ist es gelungen einen monomeren homoleptischen Komplex (**1**) zu synthetisieren, in dem die Koordinationssphäre des Magnesiumatoms lediglich aus vier Stickstoffatomen zweier Triazenidliganden besteht (**Schema B.9**). Interessanterweise ist hier das Metallatom nicht verzerrt tetraedrisch, wie man es bei einem Komplex wie diesem erwarten würde, sondern quadratisch planar koordiniert. Bisher gibt es kaum Beispiele für Verbindungen, bei denen das Magnesiumatom einer solchen Koordination unterliegt. Solch eine Konformation trifft man am ehesten bei porphyrinbasierten Liganden an, die durch ihr starres Gerüst diese Art Koordination bevorzugen^[62a-d]. Die bekanntesten Beispiele hierfür dürften wohl die Chlorophylle sein, ohne die ein Leben im heutigen Sinn nicht möglich wäre. Komplexe bei denen keine porphyrinbasierten Liganden zum Einsatz kommen, die aber trotzdem eine quadratisch planare Umgebung am Magnesiumatom zeigen, gibt es ausgesprochen wenige. Zu nennen wären hier drei Beispiele. *Lappert et al.* haben 1999 den Azallylkomplex $[\text{Mg}\{\text{Me}_3\text{SiNC}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3\}_2]$ veröffentlicht, bei dem das Magnesiumatom durch die Liganden quadratisch planar umgeben ist^[63]. 2002 gelang *Sachdev* die

Charakterisierung des Magnesiumhydrazids $[\text{Mg}\{\text{N}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ mit solch einer ungewöhnlichen Koordinationssphäre^[64]. Die größte Ähnlichkeit mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Komplex hat das von *Boéré et al.* 2004 vorgestellte Magnesiumamidinat $[\text{Mg}(\text{DippAm})_2]$ (DippAm = N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-4-tolylamidinat)^[65], bei dem das Magnesiumatom durch zwei sterisch anspruchsvolle Amidinatliganden quadratisch planar koordiniert wird. Weiterhin wurde eine geeignete Ausgangsverbindung (**2**) für eine mögliche Reduktion und Bildung eines Produkts mit einer Mg-Mg Einfachbindung synthetisiert (**Schema B.10**). Voraussetzung für den Erfolg einer solchen Reaktion ist hier ein geeigneter Ligand, der das entstehende monovalente Metallzentrum sterisch stark genug von der Umgebung abschirmen sowie koordinativ und elektronisch absättigen kann, sodass es zu keiner schlenkartigen Ligandenumverteilung kommt. Solch eine Gleichgewichtsreaktion würde auf die Seite der Edukte verschoben werden, wenn der Ligand so sperrig ist, dass der homoleptische Magnesiumkomplex mit diesem Liganden nicht gebildet werden kann. Wenn nun die Bildung von **II** nicht stattfindet, wird die Bildung von **I** bevorzugt. Gelingt es ferner die Verbindung **I** zu reduzieren und folglich das Produkt **III** zu erhalten, kann durch eine geeignete Sterik des Liganden wiederum die Bildung von **II** unterdrückt sein und das Produkt mit der gewünschten Metall-Metallbindung unterliegt nicht der in **Schema B.8** dargestellten Disproportionierungsreaktion.



2004 wurde erstmals die Reduktion von Decamethylzinkocen $[\text{ZnCp}^*_2]$ mit Diethylzink beschrieben, welche zu einer Zn(I)-Spezies der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{Zn}-\text{ZnCp}^*]$ führte^[66]. Die Reaktion von Zinkdichlorid mit Kaliumpentamethylcyclopentadienid und Kaliumhydrid machte dasselbe Produkt in höheren Ausbeuten verfügbar. Dies führte dazu, dass anschließend verstärkt an Erdalkalimetallverbindungen mit möglichen Metall–Metall-Einfachbindungen geforscht wurde. Die Synthese zweier solcher Verbindungen gelang zum ersten Mal *Green et al.* 2007 durch die Reduktion eines dimeren Amidinatomagnesiumiodids bzw. eines monomeren β -Diketiminatomagnesiumiodids mit elementarem Kalium in Toluol^[67]. Später wurden noch weitere Mg(I)-Spezies veröffentlicht. Darunter sind mehrere Addukte der bereits gefundenen β -Diketiminatospezies mit diversen Donormolekülen (THF, 1,4-Dioxan, DMAP, 4-*t*-BuPy)^[68], sowie zwei zusätzliche β -Diketiminatokomplexe^[69].

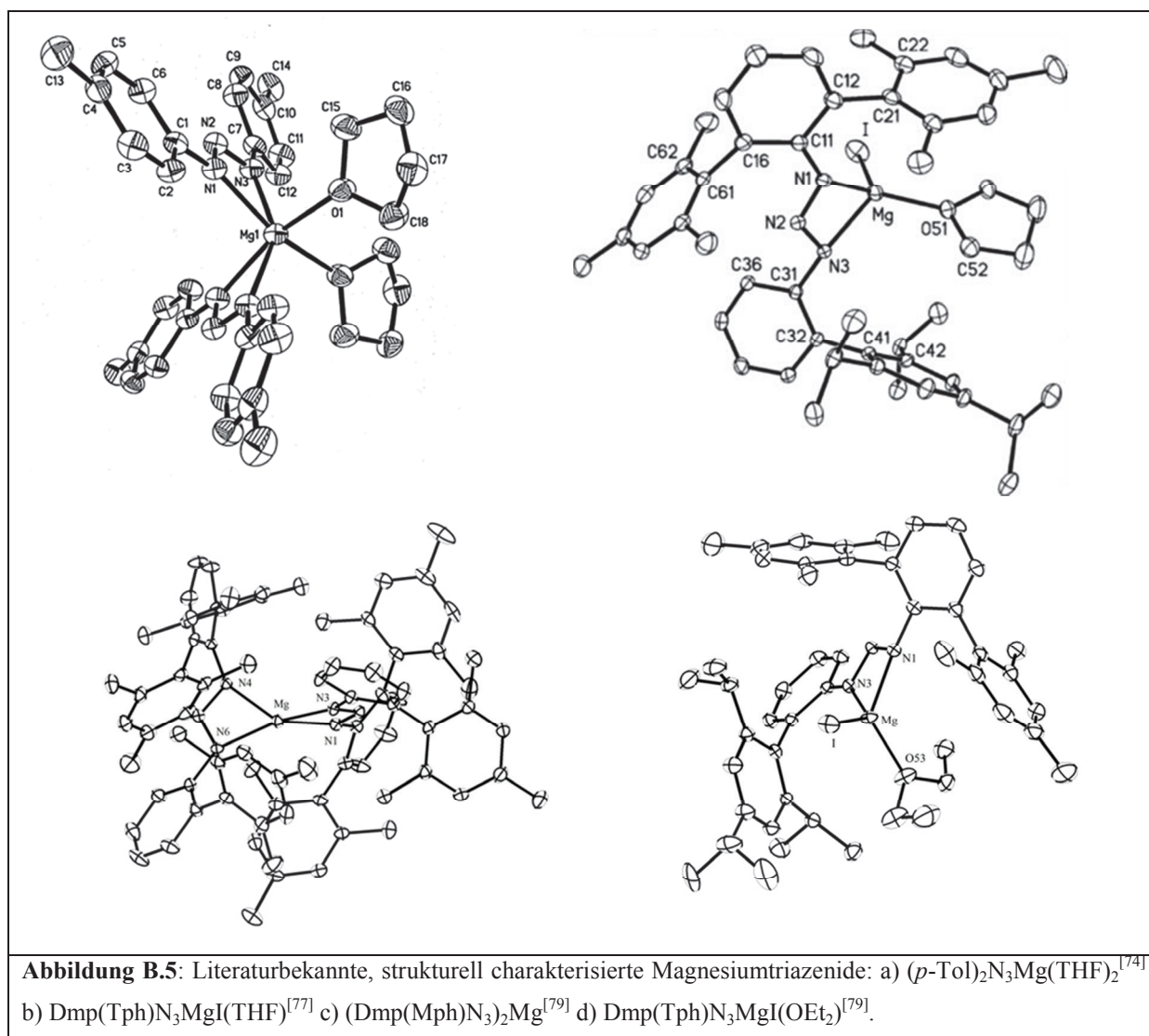


Weitere Forschungen zu solchen potentiellen Mg(I)-Vorstufen führten uns zu zwei Produkten in denen quasi Magnesiumdiodid eingelagert wurde und somit zu einer Möglichkeit dieses Salz auch in organischen Lösungsmitteln verfügbar zu machen (**Abb. B.4**). Solche Verbindungen, in denen ein Magnesiumsalz durch neutrale Komplexe chelatisiert wird, sind nur wenige bekannt. So

ist es beispielsweise *Neumüller* und *Gahlmann* gelungen eine Verbindung zu charakterisieren, bei der ein lineares MgF_2 -Molekül in einen Käfig aus zehn Me_3InF_2 -Einheiten eingebaut ist^[70]. Von *Meinhard et al.* wurde eine Verbindung vorgestellt, bei der zwei α -Diiminokomplexe des Nickels eine MgBr_2 -Einheit einschließen^[71]. *Stephan* veröffentlichte 1992 ein Produkt, bei dem eine MgCl_2 -Einheit von zwei Titanocenmonochlorid-Fragmenten stabilisiert wird^[72]. Bei *Casellato* und *Ossola* sind es zwei Chromkomplexe, die über jeweils zwei Chloratome verbrückend mit einem Magnesiumatom verbunden sind^[73].

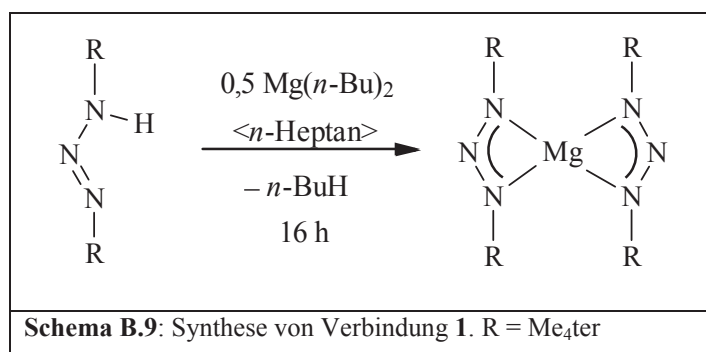
Grundsätzlich sind wenige Komplexverbindungen der Erdalkalimetalle mit Triazenidliganden bekannt. Es wurden bisher einige Verbindungen der höheren Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba) synthetisiert und strukturell charakterisiert^[74,75,76]. Mit Magnesiumtriazeniden hat man sich bisher allerdings weniger beschäftigt. Bis dato wurden lediglich drei Verbindungen veröffentlicht^[74,77,78], welche allesamt eine heteroleptische Koordinationssphäre aufweisen. Das erste Magnesiumtriazenid, welches strukturell charakterisiert worden ist, ist

$[(p\text{-Tol})_2\text{N}_3\text{Mg}(\text{THF})_2]$ (**Abb. B.5**) von *Westhusin et al.* Dieses wurde durch eine Reaktion des Triazens $(p\text{-Tol})_2\text{N}_3\text{H}$ mit *n*-Butylmagnesium in THF erhalten und in 82%iger Ausbeute isoliert^[74]. 2007 synthetisierten *Nimitsiriwat et al.* einen weiteren Komplex der Zusammensetzung $[\text{Dipp}_2\text{N}_3\text{Mg}(\text{Et}_2\text{O})]$ aus dem entsprechenden Triazen und *n*-Butylmagnesium in Diethylether in einer Ausbeute von 57%^[78]. *Hauber et al.* synthetisierten ebenfalls einen heteroleptischen Magnesiumtriazenidkomplex ($[\text{Dmp}(\text{Tph})\text{N}_3\text{MgI}(\text{THF})]$), dieser wurde durch eine Redox-Transmetallierung von $[\text{Dmp}(\text{Tph})\text{N}_3\text{HgI}]$ mit elementarem Magnesium in THF in einer Ausbeute von 68% erhalten. In dieser Arbeit wurde eine Synthesevariante ähnlich der von *Westhusin et al.* und der von *Nimitsiriwat et al.* gewählt. Das Triazen wurde in einer Säure-Base-Reaktion mit *n*-Butylmagnesium in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt.

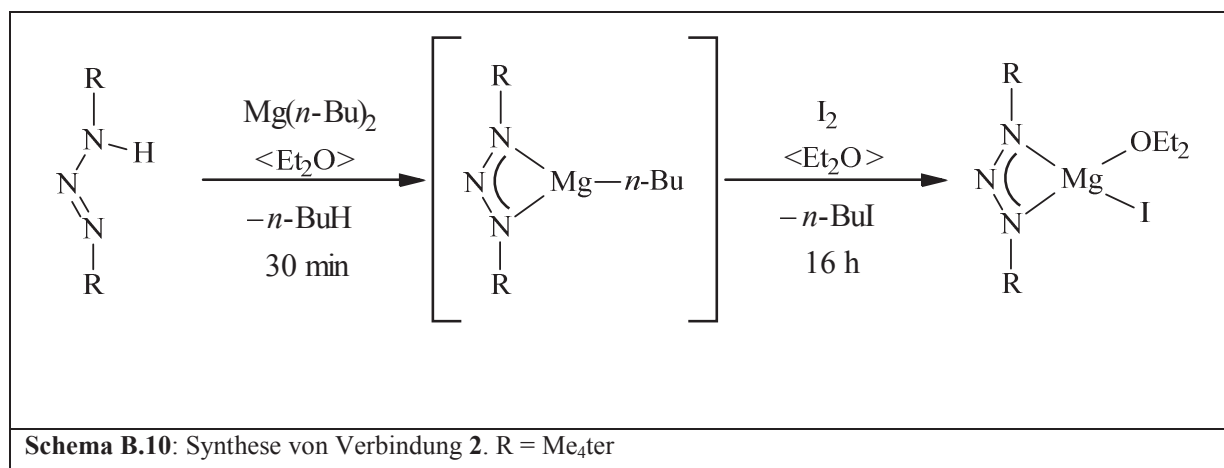


B.2.2 Synthese der Magnesiumtriazenide

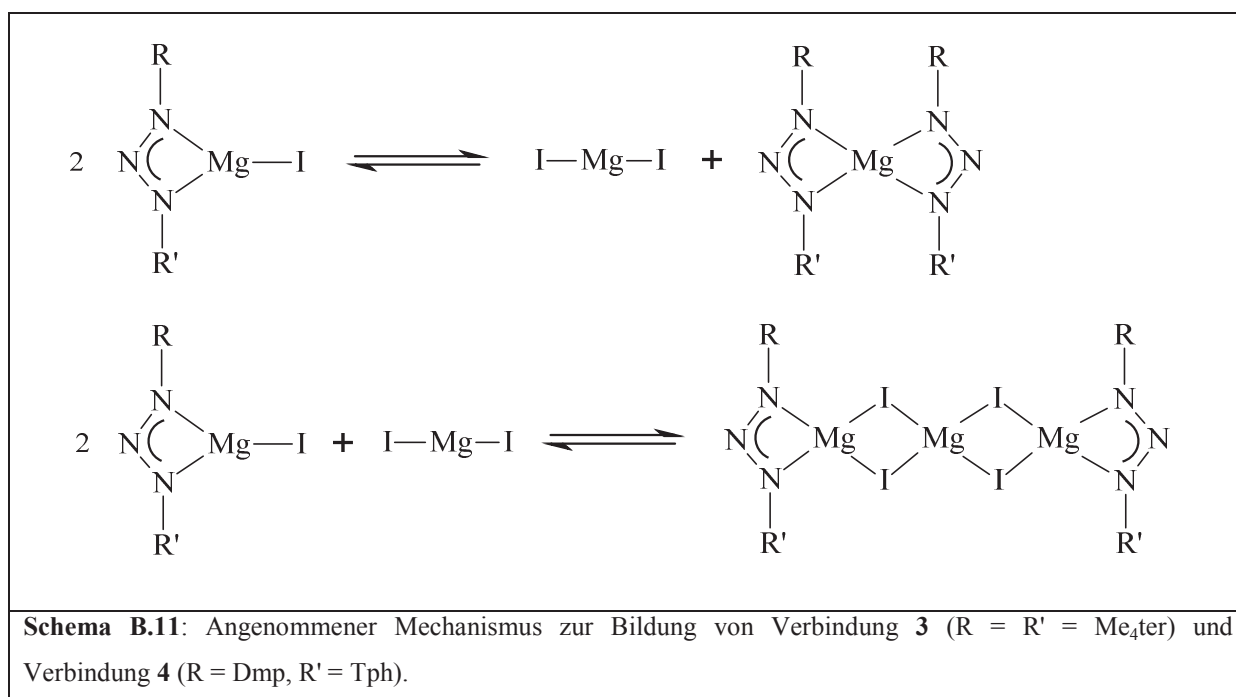
Setzt man bei Raumtemperatur zwei Äquivalente des Triazens $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$ (**C**) in *n*-Heptan mit *n*-Butylmagnesium um, indem man **C** im Lösungsmittel vorlegt und dann eine *n*-Butylmagnesiumlösung (1M in *n*-Heptan) zutropft, lässt sich sofort eine Farbintensivierung der fahlgelben Lösung zu einem kräftigen Gelb beobachten. Diese Lösung lässt man über Nacht rühren und entfernt anschließend solange Lösungsmittel bis es zu einer Trübung durch das Produkt kommt. Durch Erhitzen der Suspension und langsames Abkühlen erhält man dann den homoleptischen Komplex $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg} \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (**1**) als Kokristallat mit *n*-Heptan (**Schema B.9**).

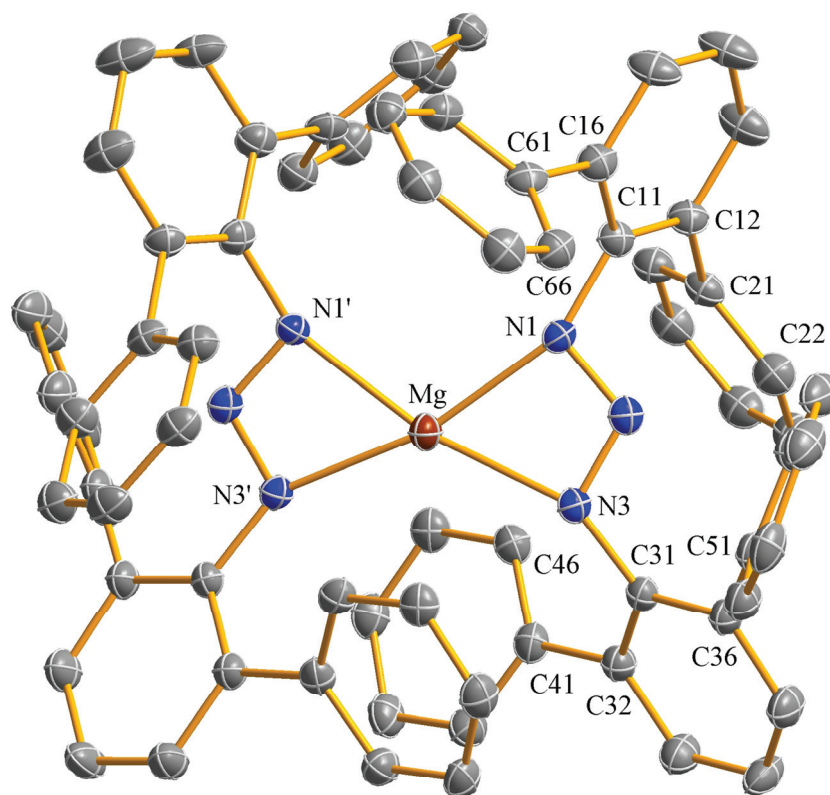


Der Komplex $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{MgI}(\text{OEt}_2)$ (**2**) wird durch Zutropfen von *n*-Bu₂Mg (1M in *n*-Heptan) zu einer Lösung des Triazens **C** in Diethylether und anschließender Reaktion mit elementarem Iod erhalten. Hierbei kommt es zuerst zu einer Substitution des Wasserstoffatoms des Triazens durch einen *n*-Butylmagnesiumrest, indem anschließend die *n*-Butylgruppe durch ein Iodatomb ersetzt wird. Die Reaktionslösung wird bis zur Trübung eingengt, kurz erhitzt und dann langsam abgekühlt, was schließlich zu gelben Kristallen von Verbindung **2** führt.



Die Kristalle beider Komplexe sind in guten Ausbeuten synthetisierbar und in Aromaten, Diethylether und THF löslich. Bei dem Versuch nicht σ -Donor stabilisierte Verbindungen der allgemeinen Form $L-Mg-I$ ($L = (Me_4ter)_2N_3$ bzw. $Dmp(Tph)N_3$) zu erhalten, indem man ähnlich wie bei Verbindung **2** vorgeht, allerdings statt Diethylether *n*-Heptan als Lösungsmittel verwendet, stellte sich heraus, dass diese offensichtlich ohne die stabilisierende Wirkung eines σ -Donors einem Zerfall bzw. einer Umverteilung unterliegen. **Schema B.11** zeigt einen plausiblen Weg, der über eine Ligandenumverteilung zu den beiden Produkten **3** und **4** führt. Hierbei wird in einem ersten Schritt eine Art Schlenkgleichgewicht durchlaufen. Das dabei entstehende Magnesiumdiiodid reagiert nun mit den restlichen heteroleptischen Ausgangsverbindungen und bildet so eine Salzeinschlussverbindung. Die so entstandenen Komplexe bestehen jeweils aus zwei neutralen Magnesiumtriazeniden, die eine MgI_2 -Einheit chelatisieren.



B.2.3 Kristallstruktur von $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg} \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (**1**)

Mg–N1	2,131(2)	N1–Mg–N1'	106,11(13)
Mg–N3	2,125(2)	N1–Mg–N3'	165,96(10)
N1–N2	1,316(3)	N3–Mg–N3'	132,43(13)
N2–N3	1,318(3)	N2–N1–C11–C12	54,7(3)
N1–Mg–N3	60,97(8)	N2–N3–C31–C36	54,6(3)

Abbildung B.6: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **1**. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Mit einem Apostroph gekennzeichnete Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x + 0,5, y, -z + 0,5$ erhalten.

Die homoleptische Verbindung **1** liegt im Festkörper, wenn man von einer äußerst schwachen agostischen Wechselwirkung des Magnesiumatoms zum Kohlenstoffatom C451ⁱⁱ einer Methylgruppe eines Nachbarmoleküls absieht ($\text{Mg} \cdots \text{C451}''$: 3,88 Å), aufgrund der sterischen Abschirmung des Zentralatoms monomer mit einem kokristallisierten Molekül *n*-Heptan vor. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2/n und besitzt innerhalb des Moleküls eine zweizählige Drehachse parallel zur kristallographischen b-Achse durch das Magnesiumatom,

ⁱ Mit zwei Apostrophen gekennzeichnete Atome werden durch die Symmetrieoperation $-x + 0,5, y, -z + 0,5$ erhalten.

wodurch die zweite Molekülhälfte erzeugt wird. Entgegen der Erwartung zeigt sich bei dieser Verbindung keine (verzerrt) tetraedrische Koordinationssphäre am Magnesiumatom sondern eine verzerrt tetragonale, welche nahezu planar ist. Die günstigste Anordnung der Liganden um das Zentralatom wird erreicht, wenn die anziehenden Wechselwirkungen zwischen

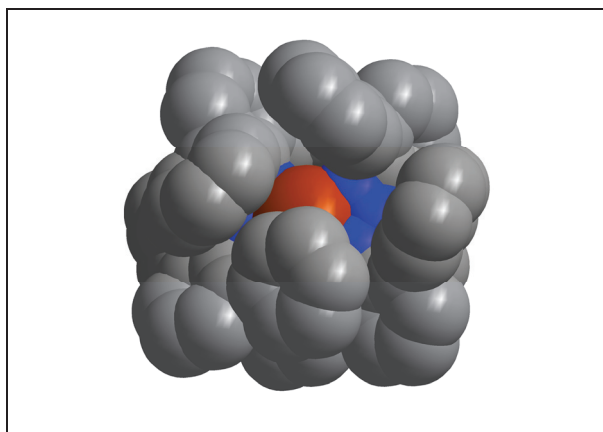


Abbildung B.7: Raumerfüllende Darstellung von **1**.

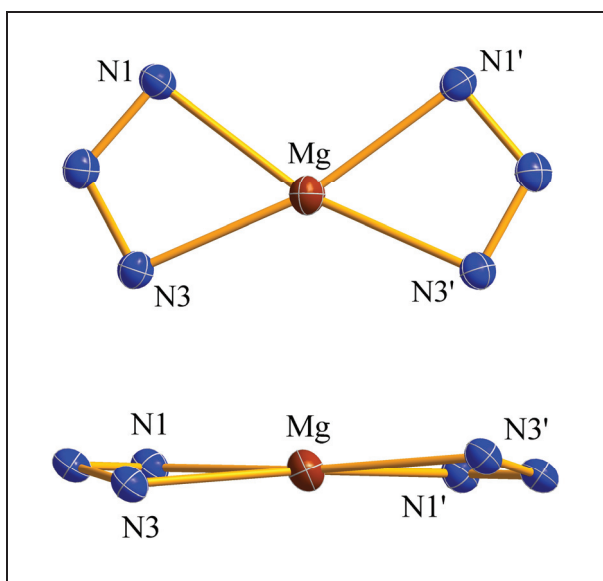


Abbildung B.8: Koordinationssphäre des Moleküls **1** von oben und von der Seite.

Metallatom und Ligand möglichst groß und die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Liganden selbst möglichst gering sind. Auf den ersten Blick ist dieser Zustand bei einer tetraedrischen Koordination durch die vier beteiligten Stickstoffatome zu erwarten. Bei dieser Festkörperstruktur zeigt sich allerdings, dass es offensichtlich energetisch günstiger ist, wenn die koordinierenden Atome tetragonal planar angeordnet sind. Dies führt bei nicht so voluminösen Liganden im Allgemeinen zu einer schlechteren Abschirmung des Zentralatoms. Das raumerfüllende Modell von **1** zeigt allerdings, dass auch bei der hier herrschenden Anordnung das Magnesiumatom durch die sperrigen Reste (3,5-Me₂C₆H₃) gut von der Umgebung abgeschirmt wird. Die beiden N₃-Ebenen stehen in einem Winkel von 11,78° zueinander, wobei das Optimum der tetragonal planaren Koordinationssphäre bei 0° und bei tetraedrischer Umgebung bei 90°

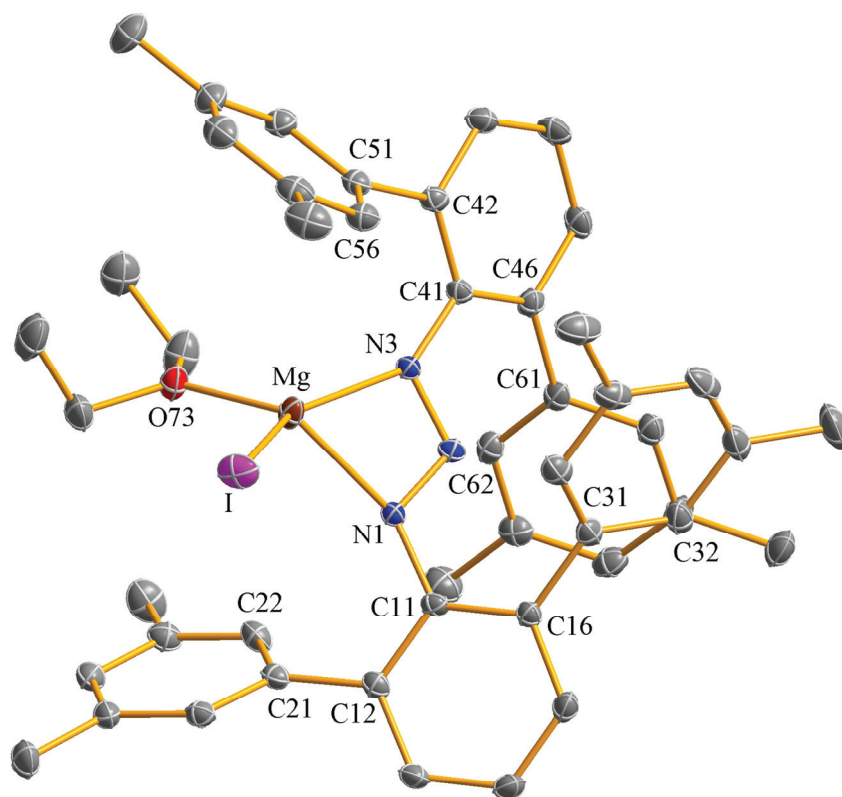
liegt. Beim Komplex [Mg(Me₃SiNC('Bu)C(H)SiMe₃)]^[63] ist dieser Winkel mit 10° etwas kleiner. [Mg(DippAm)₂]^[65] zeigt keine Verdrillung der NCN-Ebenen. Das Magnesiumatom zeigt keine exakte Koplanarität mit den N₃-Ebenen, sondern ragt um 0,341 Å aus dieser heraus. Aufgrund der Symmetrie innerhalb des Moleküls liegt das Zentralatom allerdings exakt auf der Ebene, welche aus den vier terminalen Stickstoffatomen beschrieben wird. Der Bisswinkel der Liganden beträgt in **1** 60,97(8)°. Da dies ein kleiner Wert bezüglich einer quadratischen Koordination ist, sind die Winkel N1–Mg–N1' und N3–Mg–N3' mit 106,11(13)° bzw. 132,43(13)° jeweils größer als 90°. Die Winkel N1–Mg–N3' und

N1'–Mg–N3 sind mit $165,96(10)^\circ$ etwas kleiner als die idealen 180° . Die Mg–N-Abstände in **1** sind mit $2,131(2)$ (Mg–N1/N1') und $2,125(2)$ Å (Mg–N3/N3') praktisch identisch und etwas länger als bei den meisten vergleichbaren Komplexen (**Tab. B.8**). Die N–N-Abstände in **1** ($1,316(3)$ Å, $1,318(3)$ Å) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß und deuten auf ein delokalisiertes Triazaallyl-System hin. Betrachtet man die Winkel zwischen der N₃-Ebene und den Substituenten, lassen sich zwei ähnliche Werte erkennen ($N2-N1-C11-C12 = 54,7(3)^\circ$, $N2-N3-C31-C36 = 54,6(3)^\circ$). Beide *m*-Terphenylreste sind allerdings so gegeneinander verdreht, dass sie sich gegenseitig minimal stören. Die Anordnung der Arylsubstituenten der *m*-Terphenylreste ist durch zwei Faktoren gekennzeichnet. Zum einen sollten sich die Ringe bedingt durch elektronische Effekte (Wechselwirkung der π -Elektronen-Systeme) bestenfalls coplanar anordnen, zum anderen wird die Coplanarität durch sterische Gegebenheiten (Wechselwirkungen der Substituenten der Arylringe) durchbrochen. Diese beiden Effekte wirken sich hier verschieden stark auf die einzelnen Ringe aus, sodass die terminalen Arylringe sehr unterschiedliche Winkel zu den zentralen Arylringen der *m*-Terphenylreste einnehmen ($42,85^\circ$, $64,33^\circ$, $69,18^\circ$, $81,58^\circ$)ⁱ.

Tabelle B.4: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **1**.

Summenformel	C ₉₅ H ₁₀₀ N ₆ Mg	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1350,12	Daten / Parameter	9087 / 464
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,885
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0665 / 0,1790
Raumgruppe	P2/n	wR2	0,1457 / 0,1882
Metrik [Å, °]			
a	15,0589(12)	α	90,00
b	13,0937(10)	β	99,013(3)
c	20,3232(16)	γ	90,00

ⁱ Winkel zwischen den Flächennormalen benachbarter Arenringe.

B.2.4 Kristallstruktur von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{MgI}(\text{OEt}_2)$ (**2**)

Mg–I	2,6596(9)	N1–Mg–I	103,83(6)
Mg–O73	1,996(2)	N1–Mg–O73	123,70(9)
Mg–N1	2,101(2)	N3–Mg–I	143,56(7)
Mg–N3	2,0958(19)	N3–Mg–O73	107,24(8)
N1–N2	1,312(2)	I–Mg–O73	108,36(6)
N2–N3	1,312(3)	N2–N1–C11–C16	37,8(3)
N1–Mg–N3	61,04(7)	N2–N3–C41–C46	27,0(3)

Abbildung B.9: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **2**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Der Komplex $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{MgI}(\text{OEt}_2)$ (**2**) kristallisiert aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und bildet gelbe blockförmige Kristalle. Die Verbindung **2** liegt im Festkörper aufgrund des starken sterischen Anspruchs des Liganden und eines stabilisierenden Solvensmoleküls streng monomer vor. Das Magnesiumatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen eines η^2 -gebundenen Triazenidliganden, einem Iodatome und einem Sauerstoffatom des koordinierenden Diethylethermoleküls umgeben. Die stark verzerrt tetraedrische Umgebung kommt durch den kleinen Bisswinkel des Liganden

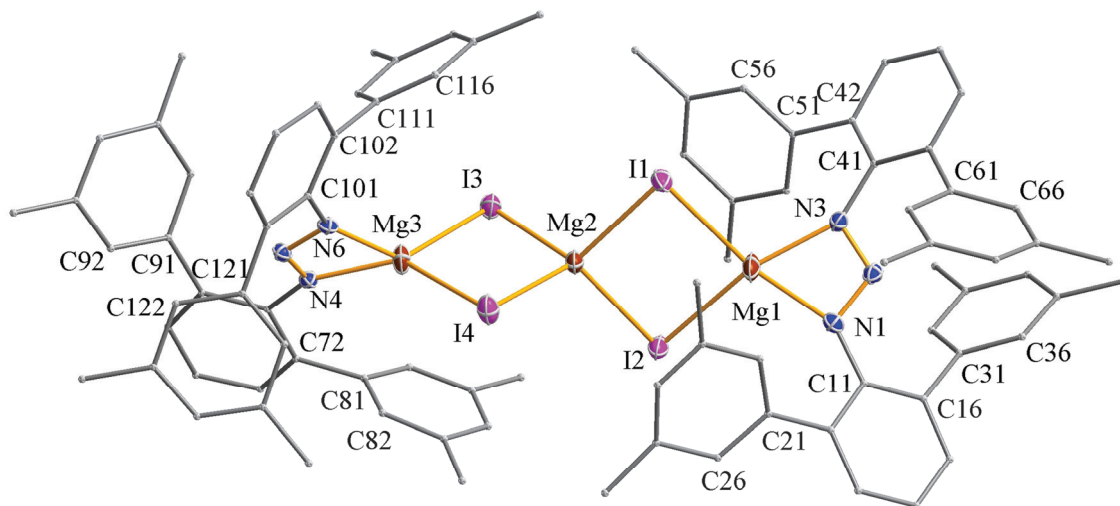
(N1–Mg–N3 = 61,04(7)°) zustande. Dies führt zu geweiteten bzw. leicht gestauchten Winkeln mit den anderen Liganden (O73–Mg–N1 = 123,70(9)°, O73–Mg–N3 = 107,24(8)°). Lediglich der Winkel O73–Mg–I weicht mit 108,36(6)° nicht signifikant vom idealen Tetraederwinkel (109,47°) ab. Mit einem Abstand von 0,326 Å zu der N₃-Ebene liegt keine Koplanarität bezüglich des zentralen Magnesiumatoms vor. Die Bindungslängen der Stickstoffatome untereinander sind innerhalb der Standardabweichungen identisch (1,312(2) Å, 1,312(3) Å) und weisen auf ein delokalisiertes System hin. Die Bindungssituation des Magnesiums ist mit sehr ähnlichen Mg–N-Abständen (Mg–N1 = 2,101(2) Å, Mg–N3 = 2,0958(19) Å) ebenfalls als nahezu symmetrisch einzustufen. Diese Abstände stehen mit denen in ähnlichen Verbindungen (**Tab. B.8**) im Einklang. Die *m*-Terphenylsubstituenten sind aufgrund ihres sterischen Anspruchs gegeneinander verdreht, was sich an den entsprechenden Torsionswinkeln festmachen lässt (N2–N1–C11–C16 = 37,8(3)°, N2–N3–C41–C46 = 27,0(3)°). Die äußeren Arylsubstituenten an den *m*-Terphenylresten zeigen aufgrund gegenseitiger Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls Winkel zwischen 58,26° und 61,71°ⁱ.

Tabelle B.5: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₂ N ₃ MgIO	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	838,14	Daten / Parameter	9823 / 501
Temperatur [K]	172(2)	GOF	0,886
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0359 / 0,0545
Raumgruppe	P2 ₁ /c	wR2	0,0858 / 0,0897
Metrik [Å, °]			
a	19,848(4)	α	90,00
b	9,373(2)	β	90,386(14)
c	23,033(4)	γ	90,00

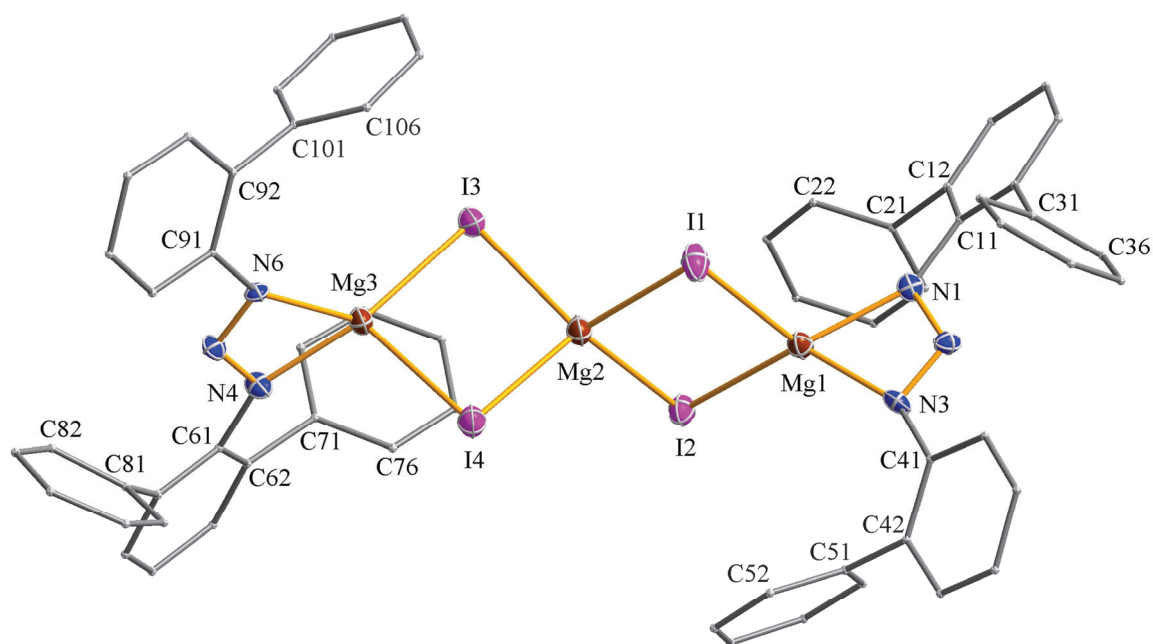
ⁱ Winkel zwischen den Flächennormalen benachbarter Arenringe.

B.2.5 Kristallstrukturen der Einschlussverbindungen $\{(Me_4ter)_2N_3\}_2Mg_3I_4$ (**3**)
und $\{Dmp(Tph)N_3\}_2Mg_3I_4$ (**4**)



Mg2–I1	2,7097(12)	I2–Mg2–I3	115,56(4)
Mg2–I2	2,7143(12)	I2–Mg2–I4	116,70(5)
Mg2–I3	2,7302(13)	I3–Mg2–I4	99,07(4)
Mg2–I4	2,7294(12)	N1–Mg1–N3	61,65(11)
Mg1–N1	2,093(3)	N1–Mg1–I1	146,66(10)
Mg1–N3	2,057(3)	N1–Mg1–I2	107,59(9)
Mg1–I1	2,8014(13)	N3–Mg1–I1	105,10(9)
Mg1–I2	2,7865(13)	N3–Mg1–I2	156,88(10)
Mg3–N4	2,057(3)	I1–Mg1–I2	94,29(4)
Mg3–N6	2,074(3)	N4–Mg3–N6	61,90(10)
Mg3–I3	2,7564(12)	N4–Mg3–I3	122,96(9)
Mg3–I4	2,7767(13)	N4–Mg3–I4	135,71(10)
N1–N2	1,316(4)	N6–Mg3–I3	136,28(10)
N2–N3	1,310(4)	N6–Mg3–I4	102,76(9)
N4–N5	1,322(3)	I3–Mg3–I4	97,30(3)
N5–N6	1,297(3)	N2–N1–C11–C16	–38,6(4)
I1–Mg2–I2	98,09(4)	N2–N3–C41–C46	–39,9(5)
I1–Mg2–I3	114,83(5)	N5–N4–C71–C76	28,3(4)
I1–Mg2–I4	113,57(4)	N5–N6–C101–C106	47,3(5)

Abbildung B.10: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **3**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Die Beiträge eines kokristallisierten *n*-Heptanmoleküls in der Struktur wurden durch die BYPASS-Methode^[80] unter Benutzung der im Programmpaket PLATON^[81] implementierten SQUEEZE-Routine eliminiert.



Mg2–I1	2,736(2)	I2–Mg2–I3	120,54(8)
Mg2–I2	2,752(2)	I2–Mg2–I4	117,21(7)
Mg2–I3	2,738(2)	I3–Mg2–I4	97,16(6)
Mg2–I4	2,735(2)	N1–Mg1–N3	62,54(17)
Mg1–N1	2,075(4)	N1–Mg1–I1	110,00(14)
Mg1–N3	2,073(5)	N1–Mg1–I2	143,16(15)
Mg1–I1	2,794(2)	N3–Mg1–I1	117,06(15)
Mg1–I2	2,7445(19)	N3–Mg1–I2	128,89(14)
Mg3–N4	2,069(4)	I1–Mg1–I2	95,08(5)
Mg3–N6	2,074(4)	N4–Mg3–N6	62,28(17)
Mg3–I3	2,7390(18)	N4–Mg3–I3	140,97(16)
Mg3–I4	2,7811(19)	N4–Mg3–I4	109,31(14)
N1–N2	1,320(5)	N6–Mg3–I3	129,40(14)
N2–N3	1,315(5)	N6–Mg3–I4	118,76(15)
N4–N5	1,301(5)	I3–Mg3–I4	96,06(5)
N5–N6	1,319(5)	N2–N1–C11–C16	–40,3(7)
I1–Mg2–I2	96,24(5)	N2–N3–C41–C46	31,1(7)
I1–Mg2–I3	112,88(7)	N5–N4–C61–C66	–32,1(8)
I1–Mg2–I4	113,91(8)	N5–N6–C91–C96	30,9(7)

Abbildung B.11: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **4**. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die beiden Verbindungen **3** und **4** sind analog aufgebaut und unterscheiden sich nur in wenigen Merkmalen signifikant voneinander. Deshalb werden hier die beiden Einkristallstrukturanalysen gemeinsam ausgewertet und diskutiert. Beide Substanzen bilden fahlgelbe Kristalle und wurden aus *n*-Heptan erhalten. **3** kristallisiert in der triklinen

Raumgruppe $P\bar{1}$ und **4** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Formal bestehen beide aus zwei heteroleptischen Iodomagnesiumtriazeniden (LMgI), welche durch Iodbrücken ein zusätzliches Molekül Magnesiumdiiodid einschließen. Die drei Magnesiumatome liegen fast perfekt in einer Linie (**3**: 179,10°; **4**: 178,52°). Das zentrale Magnesiumatom Mg2 ist durch vier Iodatome koordiniert. Diese bilden ein verzerrtes Tetraeder. Die Interligandwinkel zeigen mittelgroße Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel und liegen in **3** zwischen 98,09(4)° und 116,70(5)° und in **4** zwischen 96,24(5)° und 120,54(8)°. Die Ebenen, die durch die Atome I1, Mg2 und I2 sowie I3, Mg2 und I4 beschrieben werden, stehen fast orthogonal zueinander (**3**: 89,05°; **4**: 88,37°), wie es bei einer Tetraedergeometrie auch der Fall sein sollte. Die Abstände zwischen Mg2 und den koordinierenden Iodatomen sind mit 2,7097(12) Å – 2,7302(13) Å für **3** und 2,735(2) Å – 2,752(2) Å für **4** etwas kürzer als dies bei ähnlichen Verbindungen mit iodoverbrückten Magnesiumatomen der Fall ist (Mg–I [Å]: $\{(\mu\text{-I})\text{Mg}(\text{OEt}_2)\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})\}_2$ ^[82]: 2,814(3), 2,842(2); $\{(\mu\text{-I})\text{Mg}(\text{OEt}_2)\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2$ ^[82]: 2,849(3), 2,860(3); $\{\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Ni-Pr}_2)_2\text{Mg}(\mu\text{-I})\}_2$ ^[83]: 2,783(2), 2,831(2)). Die beiden terminalen Magnesiumatome Mg1 und Mg3 werden jeweils durch zwei Stickstoffatome der η^2 -gebundenen Triazenidliganden und zwei Iodatomen koordiniert. Das Koordinationspolyeder ist bedingt durch die kleinen Bisswinkel der Triazenide von knapp über 60° stark verzerrt (**3**: 61,65(11)°, 61,90(10)°; **4**: 62,54(17)°, 62,28(17)°). Dies führt naturgemäß zur Aufweitung der restlichen Interligandwinkel (s. **Abb. B.10** und **B.11**). Ein großer Unterschied zwischen den beiden Festkörperstrukturen von **3** und **4** besteht in dem Winkel, den die NMgN- bzw. IMgI-Ebenen an den terminalen Magnesiumatomen zueinander einnehmen, um die abstoßenden Wechselwirkungen möglichst zu minimieren. In **3** stehen diese Ebenen in Winkeln von 38,21° an Mg1 und 63,01° an Mg3. Diese Art der Anordnung liegt wohl in der sterischen Abstoßung der *m*-Terphenylreste der Triazenidliganden begründet. In **4** handelt es sich bei den Substituenten um einen *m*-Terphenylrest und einen 2-Biphenylrest. Der geringere Platzbedarf des 2-Biphenylsubstituenten könnte auch der Grund sein, warum die entsprechenden Winkel mit 80,28° an Mg1 und 79,27° an Mg3 hier näher an die 90° heranreichen als bei **3**. Werden die Mg–I-Abstände zu den terminalen Metallatomen betrachtet, ist erkennbar, dass diese verglichen mit den Abständen zum zentralen Metallatom in **3** wesentlich und in **4** nur geringfügig vergrößert sind (**3**: Mg1: 2,8014(13) Å, 2,7865(13) Å; Mg3: 2,7564(12) Å, 2,7767(13) Å; **4**: Mg1: 2,794(2) Å, 2,7445(19) Å; Mg3: 2,7390(18) Å, 2,7811(19) Å). Die N–N-Bindungslängen zeigen kleine Auffälligkeiten. Obwohl das N₃-Rückgrat in **3** symmetrisch substituiert ist, zeigt sich eine leichte Asymmetrie bei dem Liganden, der an Mg3 gebunden ist (Mg1: 1,316(4) Å, 1,310(4) Å; Mg3: 1,322(3) Å,

1,297(3) Å). Von der elektronischen Situation her gesehen müssten die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen, wie auch die Mg–N-Bindungslängen, untereinander identisch sein. Diese Begründung reicht alleine allerdings nicht aus, um die Bindungssituation zu erklären. **4** zeigt nämlich keine Asymmetrie dieser Bindungsabstände, obwohl verschiedene Substituenten am N₃-Gerüst gebunden sind (Mg1: 1,320(5) Å, 1,315(5) Å; Mg3: 1,301(5) Å, 1,319(5) Å). Die Mg–N-Abstände sind in Verbindung **4** passend zur Symmetrie der N–N-Abstände ebenfalls alle untereinander gleich lang (2,069(4) Å – 2,075(4) Å). Bei Verbindung **3** jedoch zeigt sich auf beiden Seiten des Moleküls eine Asymmetrie in den Mg–N-Abständen, obwohl die N–N-Abstände nur an Mg3 verschieden groß sind (Mg1: 2,093(3) Å, 2,057(3); Mg3: 2,057(3), 2,074(3) Å). Da diese Phänomene nicht elektronisch begründet werden können, muss von einem recht starken Einfluss der Größe der Liganden und der abstoßenden Wechselwirkungen dieser untereinander ausgegangen werden. Ein Vergleich mit ähnlichen Magnesiumkomplexen anhand der **Tabelle B.8** zeigt, dass die hier gefundenen Mg–N-Abstände etwas kleiner sind. Dies lässt sich meist durch verschiedene Koordinationszahlen oder schwächere Donoreigenschaften der Liganden begründen. Die von den zentralen Stickstoffatomen des N₃-Gerüsts aus gemessenen Beträge der Torsionswinkel bezüglich der Arylsubstituenten zeigen alle ähnliche Werte, die von 28,3(4)° bis 47,3(5)° reichen. Es gibt keine Auffälligkeiten wie Coplanarität oder Orthogonalität zur Triazenidogruppe. Die Winkel, die die Arylsubstituenten der *m*-Terphenyl- bzw. 2-Biphenylgruppen gegenüber den an die Stickstoffatome gebundenen Ringe einnehmenⁱ, liegen in Verbindung **3** zwischen 51,7° und 70,9°. In Verbindung **4** nehmen die Arylsubstituenten der *m*-Terphenylgruppe teilweise eine fast orthogonale Position ein, um die abstoßenden Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls zu minimieren (Tph: 73,0°, 77,0°; Dmp: 76,4°, 81,1°, 87,0°, 87,2°).

ⁱ Winkel zwischen den Flächennormalen benachbarter Arenringe.

Tabelle B.6: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3**.

Summenformel	$C_{88}H_{84}N_6Mg_3I_4$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1806,15	Daten / Parameter	27255 / 926
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,921
Kristallsystem	triklin	R1	0,0674 / 0,0876
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,1305 / 0,1344
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	16,9933(5)	α	93,427(2)
b	17,5771(5)	β	99,534(2)
c	17,8005(5)	γ	109,991(2)

Tabelle B.7: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4**.

Summenformel	$C_{180}H_{208}N_{12}Mg_6I_8$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	3700,64	Daten / Parameter	21302 / 952
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,651
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0410 / 0,2155
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	wR2	0,0468 / 0,0663
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	20,4142(4)	α	90,00
b	22,2202(4)	β	90,00
c	39,3523(7)	γ	90,00

Tabelle B.8: Ausgewählte Strukturparameter zum Vergleich herangezogener Magnesiumkomplexe.			
Verbindung	Mg–N [Å]	N–N [Å]	Literatur
{(Me ₄ ter) ₂ N ₃ } ₂ Mg · C ₇ H ₁₆ (1)	2,125(2), 2,131(2)	1,316(3), 1,318(3)	Diese Arbeit
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ MgI(OEt ₂) (2)	2,0958(19), 2,101(2)	1,312(2), 1,312(3)	Diese Arbeit
{(Me ₄ ter) ₂ N ₃ } ₂ Mg ₃ I ₄ (3)	2,057(3), 2,074(3), 2,093(3)	1,297(3), 1,310(4), 1,316(4), 1,322(3)	Diese Arbeit
{Dmp(Tph)N ₃ } ₂ Mg ₃ I ₄ (4)	2,069(4), 2,073(5), 2,074(4), 2,075(4)	1,301(5), 1,315(5), 1,319(5), 1,320(5)	Diese Arbeit
Mg(DippAm) ₂	2,047(2), 2,069(2)	-	[65]
Mg(Me ₃ SiNC('Bu)C(H)SiMe ₃)	2,084(3)	-	[63]
Dmp(Tph)N ₃ MgI(OEt ₂)	2,0880(16), 2,1151(16)	1,307(2), 1,317(2)	[79]
{Dmp(Mph)N ₃ } ₂ Mg · 0,5 Tol	2,0673(19), 2,0770(19), 2,0863(19), 2,1151(19)	1,312(2), 1,315(2), 1,323(2), 1,324(2)	[79]
(<i>p</i> -Tol) ₂ N ₃ Mg(THF) ₂	2,148(3), 2,217(2)	1,312(3), 1,318(3)	[74]
(Dipp ₂ N ₃) ₂ Mg(OEt ₂)	2,1174(12), 2,1568(12)	1,3045(16), 1,3105(17)	[78]
Dmp(Tph)N ₃ MgI(THF)	2,074(3), 2,112(3)	1,314(3), 1,319(3)	[77]
DippAm = N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-4-tolylamidinat			

B.2.6 Versuche zur Reduktion von Iodomagnesium(II)triazeniden

Zusätzlich zur Synthese von Magnesiumiodiden wurde versucht diese mit geeigneten Reduktionsmitteln zu reduzieren. Ursprüngliches Ziel dieser Untersuchungen war es eine Magnesium(I)-Verbindung darzustellen. Solche Verbindungen sind seit 2007 bekannt (s. **B.2.1**), allerdings dienen bei den veröffentlichten Komplexen Amidinate bzw. β -Diketimate als stabilisierende Liganden^[67,68,69]. Nun stellte sich die Frage, ob es auch möglich sei solch eine Mg–Mg-Einfachbindung durch sterisch stark gehinderte Triazenidliganden zu stabilisieren. Es wurden mehrere Versuche zur Reduktion durchgeführt, bei denen verschiedene Reduktionsmittel und -bedingungen zum Einsatz kamen (**Tab. B.9**). **Schema B.12** zeigt eine vereinfachte hypothetische Reduktion der Verbindungen.

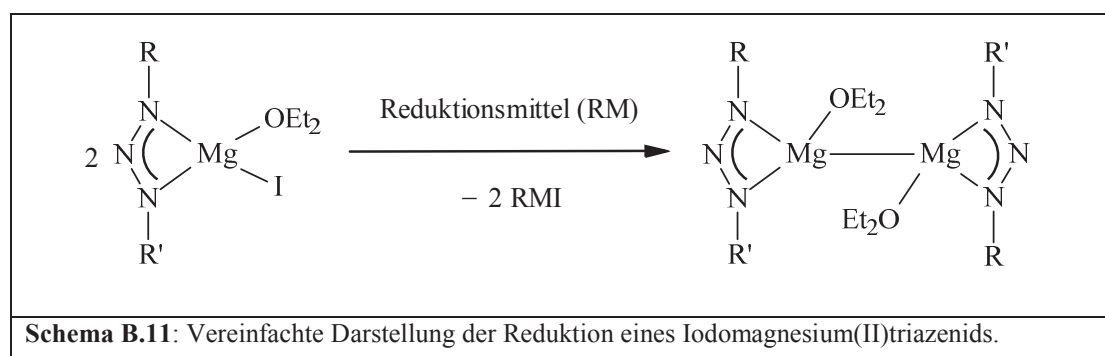


Tabelle B.9: Reduktionsversuche und deren Bedingungen.

R	R'	Lösungsmittel	Reduktionsmittel	Verhältnis	Zeit	T
Dmp	Mph	Et ₂ O	K	1:1	20 h	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	K	1:1	7 h	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	K	xs	16 h	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	Na	1:1	16 h	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	Na	xs	16 h	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	Na	1:1	72 h	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	Na	xs	72 h	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	KC ₈	1:1	> 1 Woche	RT
Dmp	Tph	Et ₂ O	Na/K-Leg.	xs	16 h	RT
Dmp	Tph	Xylol	K	1:1	16 h	80 °C
Dmp	Tph	Xylol	K	xs	16 h	80 °C
Me ₄ ter	Me ₄ ter	Et ₂ O	Na	1:1	72 h	RT
Me ₄ ter	Me ₄ ter	Et ₂ O	Na/K-Leg.	xs	16 h	RT

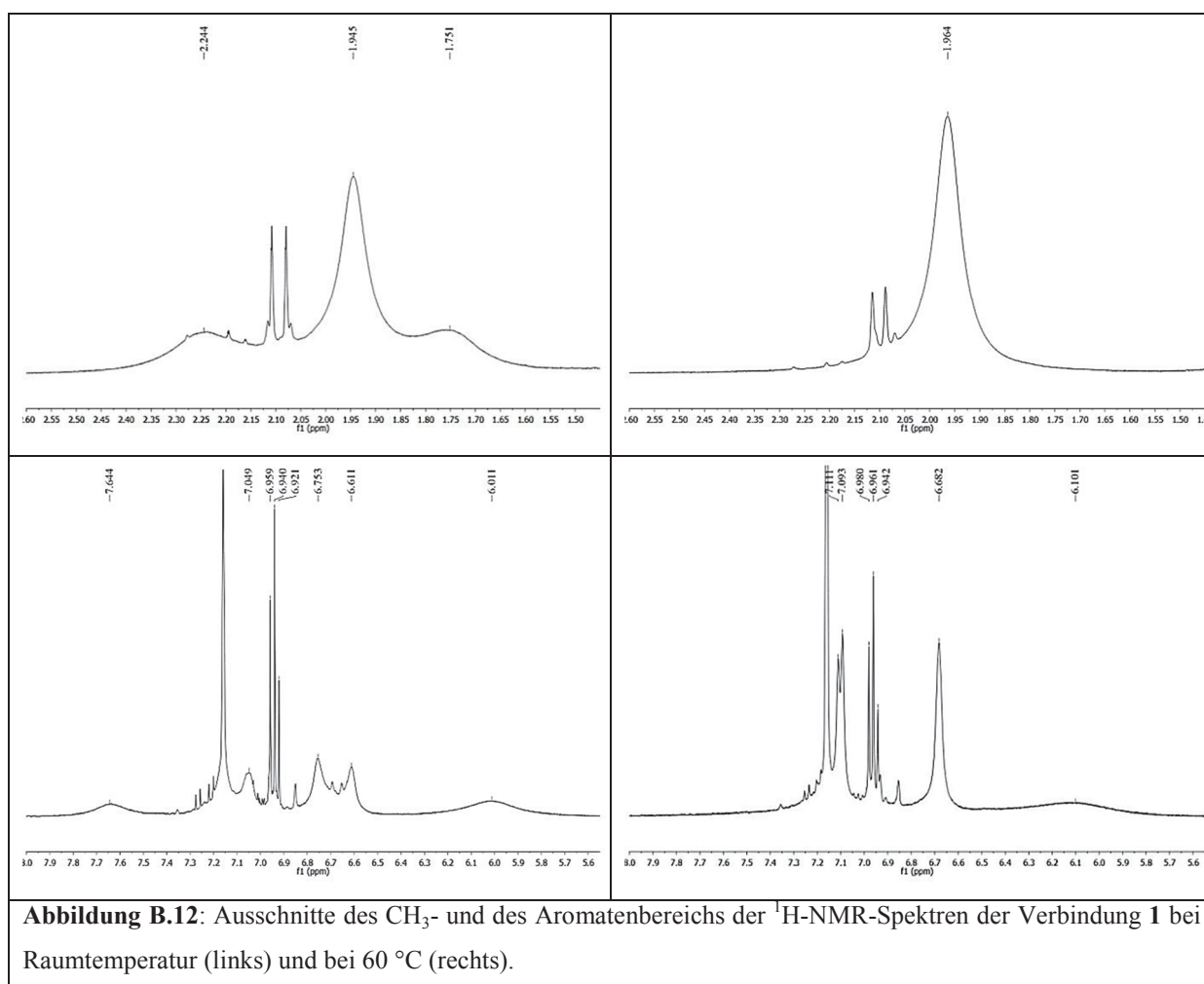
Dmp = 2,6-Mes₂C₆H₃ mit Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Mph = 2-MesC₆H₄, Tph = 2-TripC₆H₄ mit Trip = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂, Me₄ter = 2,6-(3,5-Me₂C₆H₃)₂C₆H₃

Man kann nicht mit Sicherheit sagen, was bei den einzelnen Reduktionsansätzen genau passiert ist. Es wurde neben den Reduktionsmitteln (Na, K, KC₈ und Na/K-Legierung) auch die Reaktionszeit, das Lösungsmittel und die Reaktionstemperatur variiert. Bei allen Reaktionssuspensionen veränderte sich die Farbe von einem starken Gelb hin zu einem intensiven dunklen Blauschwarz. Man kann sagen, dass auf jeden Fall Reaktionen abgelaufen sind, leider konnten bei keinem Ansatz für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle erhalten werden. Einige Male wurden zwar Kristalle isoliert, die sich aber bei genauerer Untersuchung als Edukte herausstellten. NMR-spektroskopische Untersuchungen gaben keinerlei Aufschluss, was die Reaktionsprodukte anging, v.a. da man lediglich Proben der Reaktionssuspension vermessen konnte. Anhand der ¹H-NMR-Spektren ließ sich lediglich erkennen, dass es zu einer Reaktion kam, allerdings war es nicht möglich die Signale eindeutig zuzuordnen.

B.2.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung **1**

Innerhalb eines Moleküls der Verbindung **1** herrscht nicht überall freie Drehbarkeit um die C–C-Verbindungsachsen. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung (**Abb. B.12**) zeigt auffällige Aufspaltungen und Verbreiterungen bestimmter Signale. Deshalb wurde die Substanz zusätzlich zur Messung bei Raumtemperatur auch bei höheren Temperaturen

vermessen (RT, 40 °C, 50 °C, 60 °C). Die Methylprotonen zeigen bei Raumtemperatur eine starke Verbreiterung und eine Aufspaltung des Resonanzsignals. Auffällige Aufspaltungen der Signale zeigen sich auch im Aromatenbereich des Spektrums. Das Signal der Protonen der 3,5-Dimethylphenylsubstituenten in *ortho*-Stellung bei $\delta = 6,10$ ppm ist sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C stark verbreitert. Das Signal der Protonen in *para*-Stellung liegt bei Raumtemperatur aufgespalten, bei 60 °C allerdings nur noch leicht verbreitert als Singulett vor. Das Resonanzsignal der 4/6-Protonen des zentralen Rings des Terphenylsubstituenten unterliegt ebenso einer Aufspaltung. Dieses Signal tritt bei 60 °C erwartungsgemäß als Dublett auf. Das einzige Protonensignal der Verbindung **1**, welches sich nicht temperaturabhängig verändert, ist das der Wasserstoffatome in 5-Position am zentralen Ring des Terphenylsubstituenten. Diese Phänomene vollständig zu erklären ist ziemlich schwierig. Vermutlich sind die Rotationsfreiheitsgrade der C–C-Verbindungsachse zwischen dem zentralen und den terminalen Arenringen der Terphenylsubstituenten sowie die der N–C-Verbindungsachse zwischen Triazenrückgrat und Terphenylsubstituent eingeschränkt.



B.3 Aluminiumtriazenide

B.3.1 Einführung

In den letzten Jahrzehnten wurden sehr viele Aluminiumalkylkomplexe mit N-Donorliganden strukturell charakterisiert. Bei den Stickstoff-Donorliganden handelt es sich meist um β -Diketiminat^[84a-f] und Amidinat^[65,85a-1], aber auch einige Triazenide wurden zu diesem Zweck herangezogen. Die erste Röntgenstrukturanalyse eines Aluminiumtriazenids wurde von *Leman et al.* durchgeführt und 1989 veröffentlicht^[102]. Es handelt sich hierbei um die homoleptische Verbindung Tris(1,3-diphenyltriazenido)aluminium, welche durch die Reaktion von Aluminiumtrichlorid mit 1,3-Diphenyltriazenidolithium in geringer Ausbeute erhalten wurde. Eine höhere Ausbeute von 79% wurde in der Reaktion von drei Äquivalenten 1,3-Diphenyltriazen mit Trimethylaluminium in Toluol erzielt. Selbst bei einem Überschuss Trimethylaluminium erhält man lediglich dieses Produkt. Kurz darauf folgte ebenfalls von *Leman* und *Barron* die entsprechende, durch 3,5-Dimethylpyridin solvatisierte, heteroleptische Verbindung Bis(1,3-diphenyltriazenido)methylaluminium^[100]. Diese wurde in 30%iger Ausbeute durch die Reaktion von Trimethylaluminium und 1,3-Diphenyltriazen in Anwesenheit der starken Lewisbase 3,5-Dimethylpyridin erhalten. Die Lewisbase koordiniert zusätzlich am Metallzentrum und verhindert dadurch eine weitere Substitution der Methylgruppe. Gleichzeitig untersuchte man in dieser Arbeitsgruppe, warum sich selbst bei einem Überschuss an Aluminiumalkyl ohne zusätzliche Base nur das Tris(1,3-diphenyltriazenido)aluminium bildet. Sie vermuteten einen schnellen Ligandenaustausch von Alkyl- und Triazenidogruppe. Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs der Alkylgruppen und Senken der Reaktionstemperatur auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ versuchten sie diesen Austausch zu unterbinden, was ihnen auch teilweise gelang. Bei der Reaktion von Di-*iso*-butylalan mit einem bzw. zwei Äquivalenten 1,3-Diphenyltriazen bildete sich 1,3-Diphenyltriazenidodi-*iso*-butylaluminium bzw. Bis(1,3-Diphenyltriazenido)-*iso*-butylaluminium, wobei letzteres bei Raumtemperatur einem Ligandenaustausch unterliegt und dabei das Monotriazenidodialkylaluminium und das Tristriazenidoaluminium gebildet wird. Uns ist es gelungen in direkten Reaktionen diverse Aluminiumkomplexe zu synthetisieren, deren Koordinationssphären jeweils aus einem Triazenid und zwei Alkyl- bzw. Arylgruppen aufgebaut sind (**Schema B.12: 5 – 10**). Im Zuge dieser Arbeit wurden neben den Aluminiumdialkylkomplexen verschiedene Triazenidoaluminiumhydride (**11 – 13**) synthetisiert und strukturell charakterisiert (**Schema B.13**). Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der

Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit unterschiedlichen Triazenen, jeweils andere Arten von Komplexen entstehen. Die Umsetzung von Triazen **B** mit LiAlH_4 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether und anschließender Kristallisation aus THF führte zu Verbindung **10**, bei der es sich um ein Triazenidoaluminiumdihydrid handelt. Eine solche Art von Produkt erhoffte man sich ebenso bei einer analogen Reaktion mit Triazen **C**. Allerdings bildete sich hierbei ein bimetallischer Komplex mit einem Aluminium- und einem Lithiumzentrum, die über zwei Hydride μ^2 - und durch das NNN-Triazentrückgrat $\text{N1-}\eta^1, \text{N3-}\eta^1$ -verbrückend gebunden sind. Zusätzlich elektronisch und koordinativ gesättigt werden die beiden Metallzentren durch ein weiteres Hydrid am Aluminiumatom und ein THF Solvensmolekül am Lithiumatom. Dieselbe Reaktion mit dem Bis-Triazen **D** liefert ein Molekül, welches aus einem komplexen Triazenidoaluminiumhydridanion und einem räumlich getrennten, durch THF komplexierten Lithiumion als Kation aufgebaut ist.

Auf ihren Nutzen hin untersucht wurden bisher hauptsächlich die Aluminiumamidinate und - β -diketimate. Chemisch können diese häufig als Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden. Katalytisch wirksam sind sie beispielsweise bei Olefin^[86,87]- und Ethenpolymerisationen^[88,89]. Zusätzlich können sie auch zur C-H-Aktivierung eingesetzt werden. Denkbar sind aber auch CVD- und ALD-Verfahren^[90,91], (chemical vapor deposition, atomic layer deposition), welche mit solchen Komplexen durchgeführt werden könnten. Besonders hervorzuheben sind die Lumineszenzeigenschaften dieser und ähnlicher Aluminiumverbindungen. Lumineszierende Metallkomplexe sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsetzbarkeit in den letzten 15 Jahren verstärkt untersucht worden. Einsatzgebiete solcher Komplexe könnten Medizin sowie diverse Gebiete der Chemie und der Materialwissenschaften sein. Seit der Entdeckung von Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium als starke und stabile Strahlungsquelle in lichtemittierenden Einheiten von *Tang et al.*^[92] scheint die Nutzung in der OLED-Forschung (organic light emitting diodes) sehr interessant^[93]. Diese Einheiten wurden wiederum durch CVD-Verfahren (s.o.) hergestellt. Die hier synthetisierten Komplexe, vor allem die Aluminiumalkyl-Komplexe, zeigen auffällige Lumineszenz bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Im Tageslicht erscheinen sie schwach gelb bzw. grün, bei Einwirkung von UV-Licht strahlen diese Komplexe stark gelb bis grünblau.

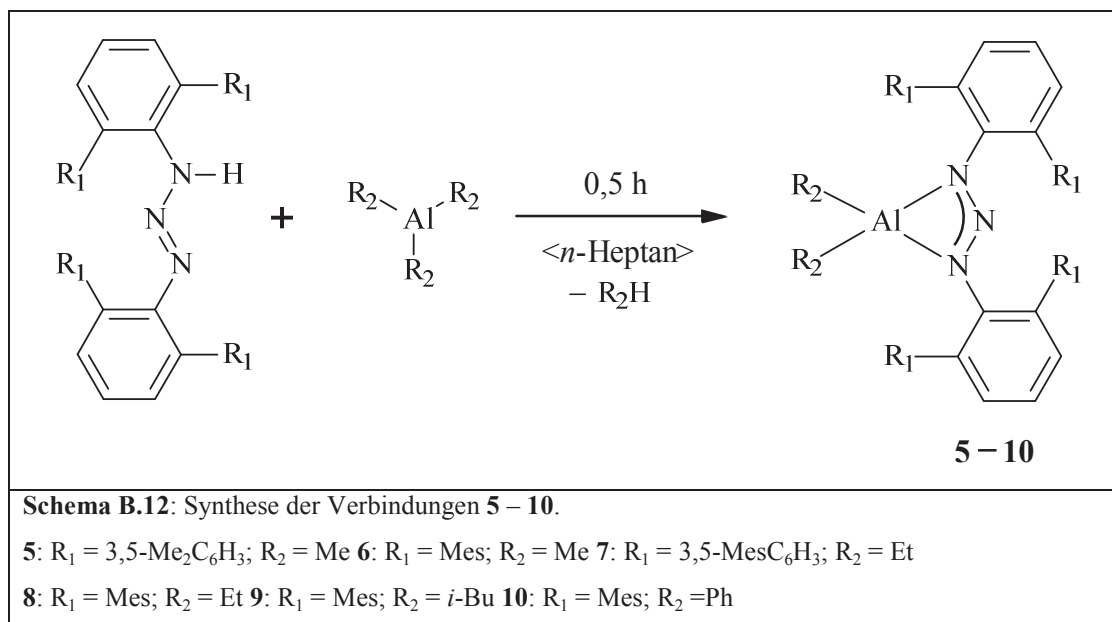
Primäre Alane und Alanate, wie sie die Verbindungen **11** und **13** (**Schema B.14**) darstellen, wurden in der Chemie weniger eingesetzt, da sie dazu neigen unter Ligandenumverteilung zu den sekundären Alanen und Aluminiumtrihydrid zu reagieren. Strukturell charakterisierte Primäre Alane mit kleinen organischen Resten sind meist als Lewis-Säure-Base-Addukte

stabilisiert, so z.B. $\text{MeAl}(\text{BH}_4)_2$ ^[94] oder $\text{MeAl}(\text{Cp}_2\text{TiH}_2)_2$ ^[95]. So zeigt beispielsweise $\text{PhAlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ eine Umverteilung zu Ph_2AlH und $\text{Ph}_3\text{Al}_2\text{H}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ^[96]. Um Verbindungen der Form RAIH_2 zu stabilisieren, kann man den sterischen Anspruch des organischen Rests R erhöhen, den Chelateffekt nutzen oder beides kombinieren. Die hier vorgestellten Alane dürften durch die Größe des organischen Liganden nicht zu einer Umverteilung neigen. Aluminiumhydride können für bestimmte Reaktionen als Ausgangsverbindungen genutzt werden. Denkbar wären hier z.B. reduktive Dehydrogenierungen, welche dann zu Al–Al-Bindungen führen würden. Solche Ergebnisse wurden bereits für Bor, Gallium und Indium veröffentlicht^[97]. Es wird angenommen, dass diese Art Reaktion, bei der eine Wasserstoff-Wasserstoff- und eine Element-Element-Bindung unter Bruch einer Metall-Wasserstoff-Bindung entstehen, durch den relativ geringen Elektronegativitätsunterschied zwischen beiden Elementen thermodynamisch leicht ablaufen sollte^[97c]. Weitere Reaktionsmöglichkeiten sind simple Deprotonierungen von gering aciden Verbindungen oder Hydroaluminierungen, bei der Alkene bzw. Alkine in die M–H-Bindung inseriert werden.

B.3.2 Synthese der Aluminiumtriazenide

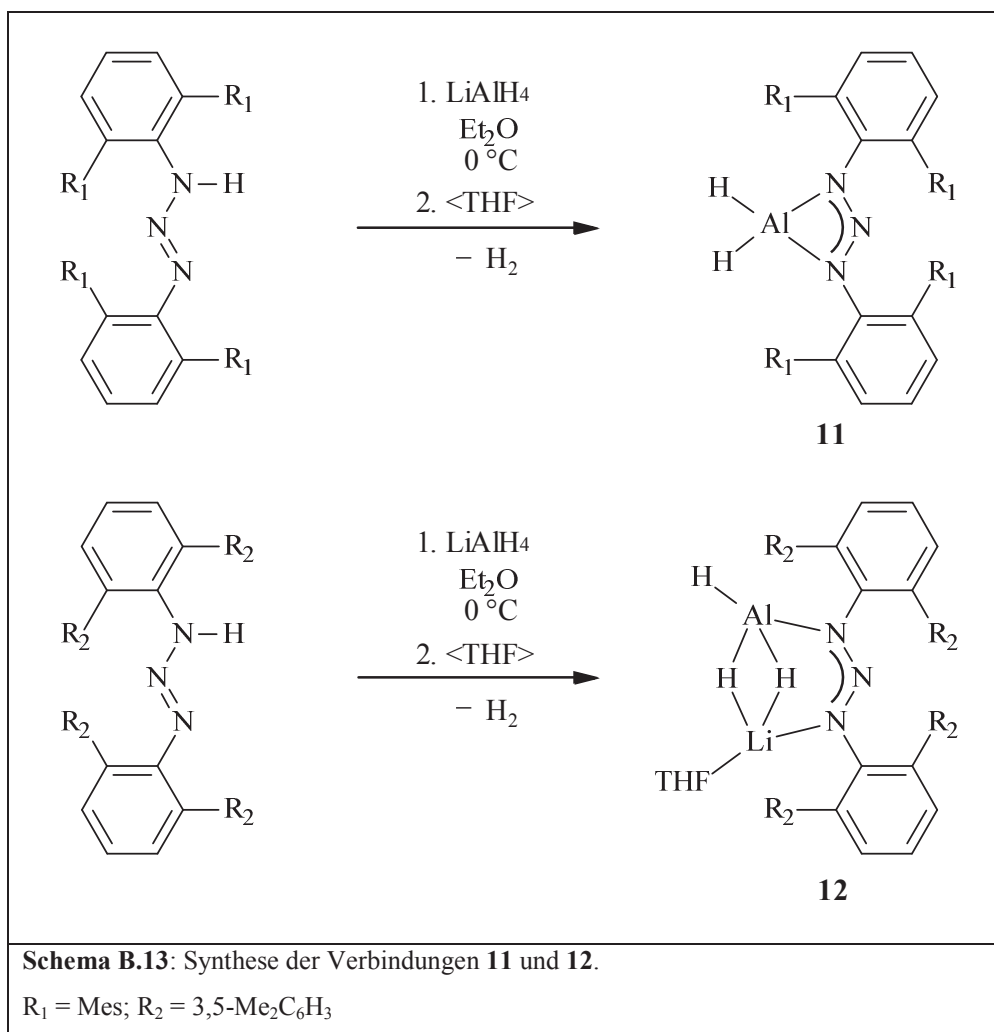
Um die Aluminiumdialkyltriazenidkomplexe (**5** – **9**) und das Aluminiumdiphenyltriazenid (**10**) zu synthetisieren, haben wir uns der einfachsten Variante bedient, bei der man die Triazene direkt mit dem entsprechenden Trialkylaluminium bzw. Triphenylaluminium umsetzt. Da die Trialkyle des Aluminiums, besonders die niederen Homologe, alle pyrophor und extrem wasserempfindlich sind, wurde auf gekaufte Lösungen dieser ausgewichen. Der Umgang mit den 1- bis 2-molaren Lösungen ist weniger gefährlich als mit den Trialkylen direkt. Des Weiteren ist der Einsatz einer Lösung mit bekannter Konzentration durch Pipettieren besonders einfach und das Abwiegen der Reinsubstanz unter Schutzgas entfällt. Um die Verbindungen **5** – **10** zu synthetisieren, werden die entsprechenden Triazene in *n*-Heptan direkt mit den Lösungen der Trialkyle (2M AlMe_3 , 1M AlEt_3 , 1M $\text{Al}i\text{-Bu}_3$) bzw. reinem Triphenylaluminium umgesetzt. Dabei reagiert das Triazen mit einem Alkylrest des Aluminiumalkyls in einer Säure-Base-Reaktion zum gewünschten Komplex und einem Alkan bzw. Benzol. Bei der Synthese der Verbindungen **5** – **9** entsteht so lediglich ein gasförmiges Nebenprodukt, welches nicht in der Reaktionslösung zurückbleibt und somit auch keine unerwünschten Nebenreaktionen eingehen kann. Nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet und der ausgefallene Feststoff wird nun durch Erhitzen der Reaktionssuspension

aufgelöst und die entstandene Lösung langsam heruntergekühlt. Bei Raumtemperatur bilden sich meist über Nacht gelbe Kristalle von **5** – **10**. Diese Produkte sind bereits in *n*-Heptan löslich und in sehr guten Ausbeuten synthetisierbar. Lediglich von Verbindung **8** konnten keine geeigneten Kristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden.

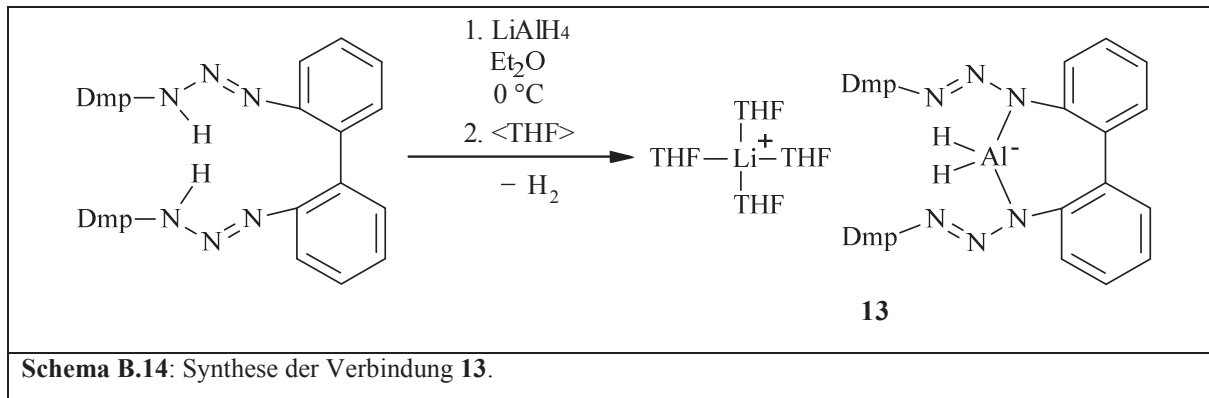


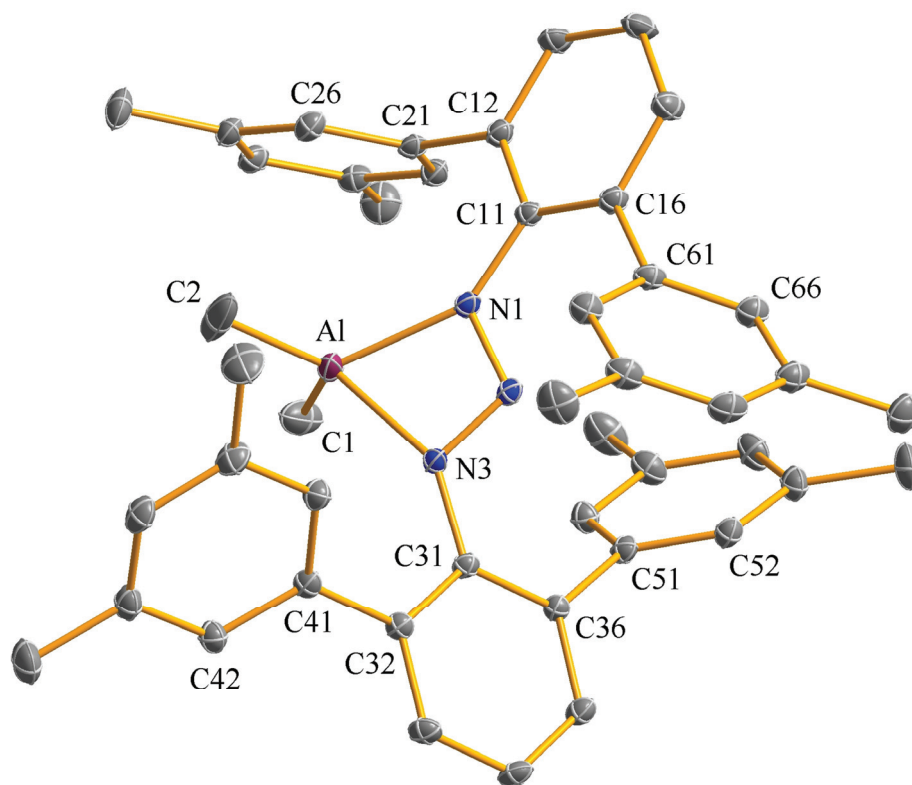
In einer Testreaktion mit Verbindung **6** und Phenylsilan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$) wurde versucht das dem Produkt **11** entsprechende Triazenidoaluminiumhydrid zu synthetisieren. Dazu wurde **6** mit ca. 10-fachem Überschuss an Phenylsilan bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ in *n*-Heptan für 14 Tage rühren gelassen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte lediglich Signale der Ausgangsverbindung **6** und keine eines Aluminiumhydrids. Da sich bei dieser Reaktion überhaupt keine Hydridverbindung gebildet hat, wurde auf diese Art der Herstellung verzichtet und auf die im Folgenden beschriebene Reaktion zurückgegriffen. Die Aluminiumhydridkomplexe wurden in einer Reaktion der Triazene **B** – **D** mit Lithiumaluminiumhydrid synthetisiert, wie sie von *Alexander et al.* für eine Reihe verwandter Derivate beschrieben wurde^[98]. Die Umsetzung von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**B**) und $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$ (**C**) mit LiAlH_4 im Molverhältnis von 1:1,2 führt dabei zu zwei unterschiedlichen Produkten (**11**, **12**). Beide Produkte werden aus analogen Reaktionen erhalten, indem einer Suspension von LiAlH_4 in Diethylether bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ die Triazene zugegeben werden. Beide Reaktionsmischungen zeigen durch Gasentwicklung die Entstehung von Wasserstoff an, währenddessen färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nachdem die Reaktion für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und THF zugegeben. Nach dem Auflösen des Produkts in der Hitze bilden sich beim Abkühlen bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Kristalle

von **11** und **12**. Bei der Verbindung **11** handelt es sich um einen Aluminiumdihydridkomplex mit einem Triazenidliganden, welcher auch gezielt hergestellt werden sollte (**Schema B.13**). Produkt **12** stellt sich allerdings als gemischter Komplex eines Aluminiumhydrids heraus, welches über zwei Wasserstoffatome mit einem Lithiumatom, das zusätzlich durch ein Molekül THF stabilisiert wird, verbrückt ist. Der Triazenidligand wirkt in diesem Fall $\mu\text{-}\eta^1$ -verbrückend zwischen den beiden Metallzentren (**Schema B.13**).



Wenn man das bifunktionelle Triazen **D** mit einem leichten Überschuss LiAlH_4 in Diethylether umsetzt und wie oben beschrieben damit verfährt, entsteht ein Dihydridoaluminat mit einem Triazenidliganden. Die negative Ladung wird hier durch ein räumlich getrenntes Lithiumatom, das von vier THF-Molekülen stabilisiert wird, ausgeglichen (**Schema B.14**). Die drei verschiedenen Produkte sind alle sehr gut in THF löslich.



B.3.3 Kristallstruktur von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$ (**5**)

Al–C1	1,948(2)	N1–Al–C1	119,25(7)
Al–C2	1,9453(19)	N1–Al–C2	114,17(9)
Al–N1	1,9660(11)	N3–Al–C1	108,08(7)
Al–N3	1,9822(11)	N3–Al–C2	117,34(7)
N1–N2	1,3155(14)	C1–Al–C2	120,53(10)
N2–N3	1,3085(14)	N2–N1–C11–C16	–23,70(16)
N1–Al–N3	64,26(4)	N2–N3–C31–C36	–42,01(16)

Abbildung B.13: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **5**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Verbindung **5** kristallisiert aus *n*-Heptan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ als kleine intensiv gelbe Nadeln. Die Kristallstrukturanalyse ergab, dass es sich bei **5** im Festkörper um monomere Moleküle handelt. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen werden nicht beobachtet. Eines davon ist in **Abbildung B.13** dargestellt. Man kann erkennen, dass das Aluminiumatom von zwei Methylgruppen sowie von einem Triazenid in η^2 -Koordination umgeben ist. Wie schon bei den zuvor besprochenen Magnesiumkomplexen kann auch hier die Koordination als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Die Verzerrung ist wiederum

durch den kleinen Bisswinkel des Triazenidliganden von nur $64,26(4)^\circ$ bedingt. Die Bindungsabstände zwischen den Methylgruppen und dem Aluminium sind im Rahmen der Standardabweichung identisch (Al–C1: $1,948(2)$ Å, Al–C2: $1,9453(19)$ Å). Diese Bindungslängen sind etwas kürzer als bei vergleichbaren Verbindungen ($(\text{Ph}_2\text{N}_3)_2\text{AlMe}(3,5\text{-Me}_2\text{py})$: $1,999(3)$ Å^[100], $\text{Ph}_2\text{N}_3\text{Al}i\text{-Bu}_2$: $1,956(4)$ Å, $1,952(3)$ Å^[101]) und bei den Bindungen zu den terminalen Methylgruppen des dimeren AlMe_3 ($1,949(2)$ Å, $1,956(2)$ Å^[104]). Bei perfekter tetraedrischer Umgebung würden die Verbindungsachsen zwischen den Methylgruppen und den beiden Stickstoffatomen N1 und N3 im 90° -Winkel zueinander stehen, was hier aber nicht der Fall ist ($82,9^\circ$). Durch die Platzverhältnisse in der Tasche, welche die *m*-Terphenyle um die Aluminiumsphäre bilden, ist dies gut nachzuvoll-

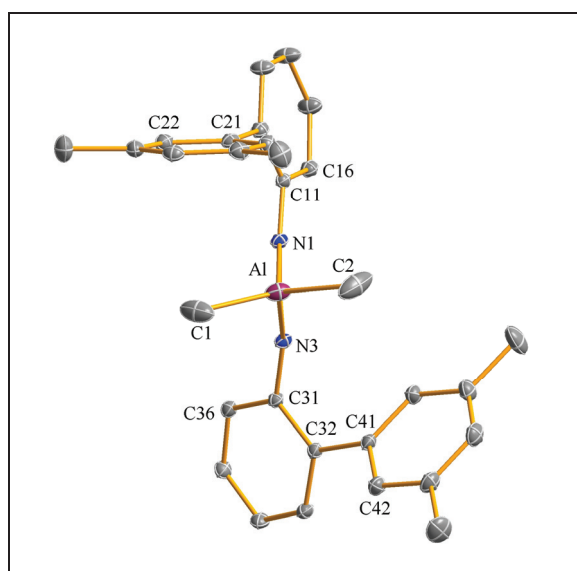


Abbildung B.14: Verbindung **5** aus einer anderen Perspektive. Wasserstoffatome und zwei Arylringe wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

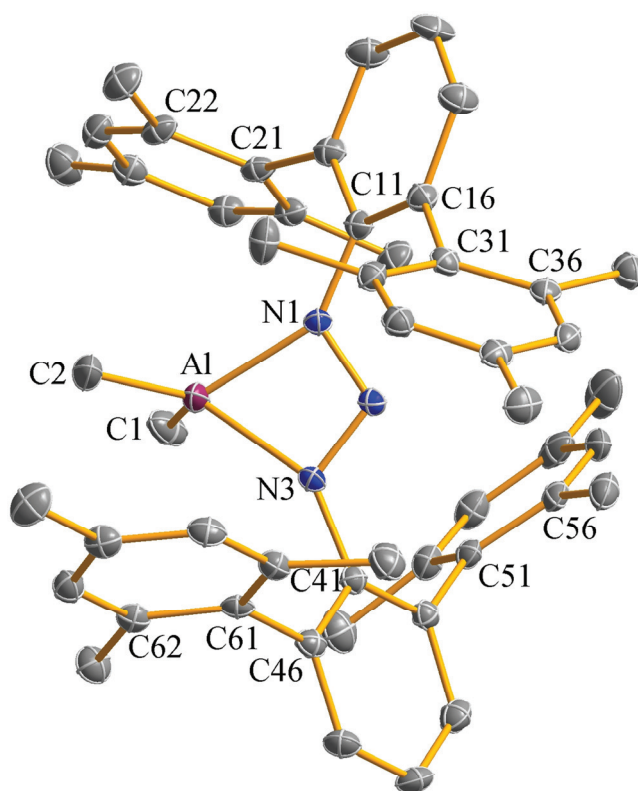
ziehen, da die Methylgruppen durch die abstoßenden Wechselwirkungen der Arylsubstituenten verdrängt werden. Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet ist zu erkennen, dass der Arylring C21→26 das Methylkohlenstoffatom C1 und der Ring C41→46 das Kohlenstoffatom C2 abstößt, wodurch es zu der Verzerrung der Winkelverhältnisse kommt. Ein weiteres Indiz hierfür sind die beiden Winkel $\text{N1-Al-C1} = 119,25(7)^\circ$ und $\text{N3-Al-C2} = 117,34(7)^\circ$, die durch diesen Einfluss vergrößert sind (**Abb. B.14**). Das Aluminiumatom ragt um $0,15$ Å aus der Ebene, welche die drei

Stickstoffatome aufspannen, heraus. Durch die sperrigen Substituenten des Triazenids kommt es zu einer leicht unsymmetrischen Koordination des Aluminiums durch den Liganden. Die beiden Bindungsabstände vom Aluminiumatom zu den koordinierenden Stickstoffatomen unterscheiden sich um etwa $0,024$ Å (Al–N1: $1,9660(11)$ Å, Al–N3: $1,9822(11)$ Å). Dadurch kommt es auch zu dem geringen Unterschied der Bindungsabstände zwischen den einzelnen Stickstoffatomen, die jedoch für delokalisierte Stickstoff-Stickstoff-Bindungen sprechen (N1-N2 : $1,3155(14)$ Å, N2-N3 : $1,3085(14)$ Å), diese sollten durch die symmetrische Substitution des Triazenidgerüsts eigentlich gleich sein. Daraus lässt sich schließen, dass die unsymmetrischen N–N-Bindungslängen durch Packungseffekte, die zur Verdrillung der Terphenylsubstituenten an den Stickstoffatomen führen, entstehen. Im Allgemeinen kann durch die Position der Arylsubstituenten die Nukleophilie der terminalen Stickstoffatome

beeinflusst werden. Bei einer coplanaren Ausrichtung des *m*-Terphenylrests bezüglich der N₃-Ebene wird es ermöglicht, dass die π -Elektronen-Systeme des Aryls und des Triazaallyl-Fragments stärker miteinander wechselwirken und die Elektronendichte an dem entsprechenden Stickstoffatom erhöht wird. Durch diesen Effekt lässt sich hier die asymmetrische Koordination des Aluminiumatoms erklären. Durch den kleineren Torsionswinkel N2–N1–C11–C16: $-23,70(16)^\circ$ zeigt sich eine höhere Nukleophilie des Atoms N1, während der größere Winkel N2–N3–C31–C36: $-42,01(16)^\circ$ eine schwächere Wechselwirkung anzeigt und dadurch die Nukleophilie des Atoms N3 geringer als die von N1 ist.

Tabelle B.10: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5**.

Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ N ₃ Al	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	669,85	Daten / Parameter	10911 / 461
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,064
Kristallsystem	triklin	R1	0,0515 / 0,0671
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1496 / 0,1606
Metrik [Å, °]			
a	11,2251(4)	α	99,723(2)
b	12,9309(4)	β	106,836(2)
c	14,4671(5)	γ	96,865(2)

B.3.4 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$ (**6**)

Al–C1	1,954(3)	N1–Al–C1	119,54(12)
Al–C2	1,943(3)	N1–Al–C2	112,04(13)
Al–N1	1,957(2)	N3–Al–C1	109,42(13)
Al–N3	1,979(2)	N3–Al–C2	118,49(13)
N1–N2	1,317(3)	C1–Al–C2	120,41(16)
N2–N3	1,312(3)	N2–N1–C11–C16	–39,1(3)
N1–Al–N3	64,54(9)	N2–N3–C41–C42	–62,9(3)

Abbildung B.15: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **6**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die Verbindung **6** kristallisiert aus *n*-Heptan als gelbe Quader in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Analog zu Verbindung **5** liegt **6** im Festkörper monomer vor, da keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen nachweisbar sind. Die Koordinationssphäre des Aluminiumatoms wird von einem Triazenidliganden und zwei Methylgruppen gebildet, wobei das Triazenid η^2 -gebunden ist. Dies führt zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der kleine Bisswinkel des Liganden von $64,54(9)^\circ$ ist der Grund für die stark vom Tetraederwinkel abweichenden Winkel zwischen den einzelnen Liganden. Die Abstände

der beiden Methylgruppen zum Zentralatom sind nur minimal unterschiedlich (Al–C1: 1,954(3) Å, Al–C2: 1,943(3) Å). Diese Abstände sind etwas geringer als bei vergleichbaren Verbindungen (**Tab. B.15**). Die Koordination des Aluminiums durch den Chelatliganden ist wie bei **5** als leicht asymmetrisch einzustufen (Al–N1: 1,957(2) Å, Al–N3: 1,979(2) Å). Man kann sagen, dass die negative Ladung gleichmäßig auf das N₃-Rückgrat verteilt ist, da die Abstände zwischen den Stickstoffatomen im Gegensatz zu den Abständen in Verbindung **5** innerhalb der Fehlergrenzen identisch und typisch für ein delokalisiertes System sind. Dies führt zu der Annahme, dass die leichte Asymmetrie der Aluminiumkoordination durch den Triazenidliganden auf sterischen und nicht auf elektronischen Effekten beruht. Die Koordination des Zentralatoms durch die Liganden zeigt eine weitere Besonderheit. So steht

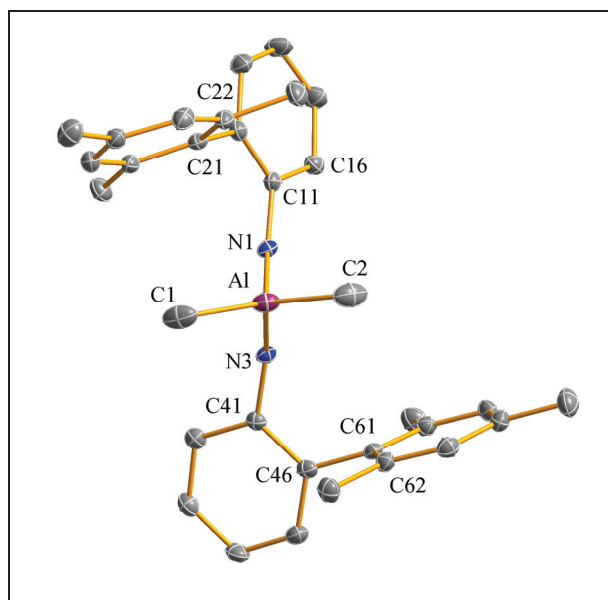


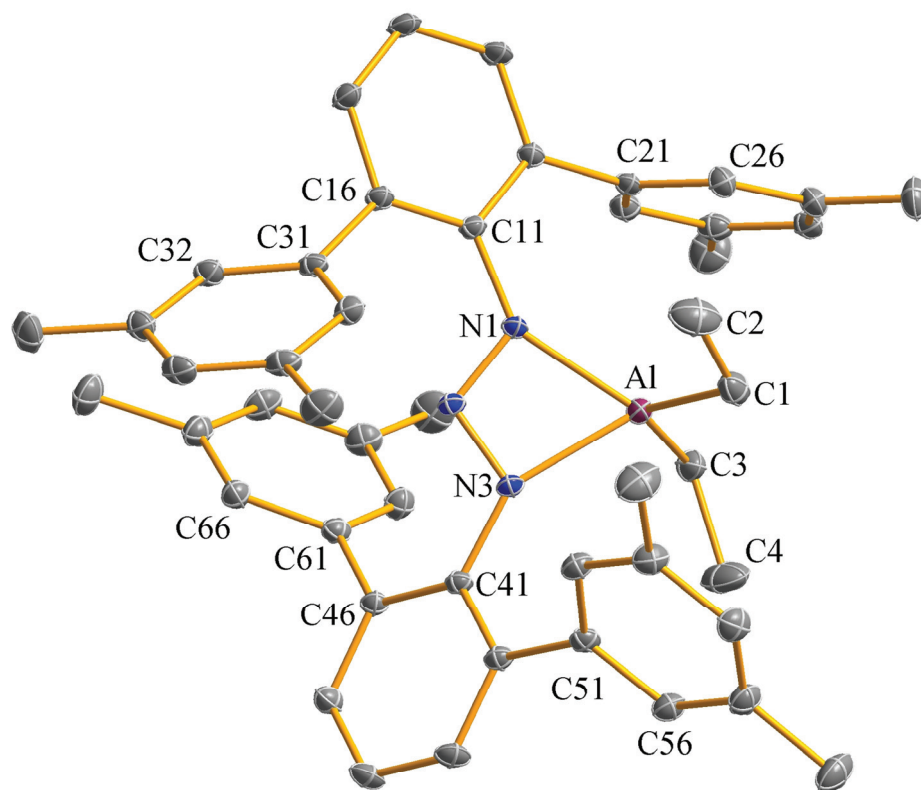
Abbildung B.16: Verbindung **6** aus einer anderen Perspektive. Wasserstoffatome und zwei Arylringe wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

die gedachte Verbindungsachse zwischen den koordinierenden Methylgruppen nicht orthogonal zu der zwischen den beiden terminalen Stickstoffatomen der N₃-Einheit. Es ist eine Abweichung, die mit ca 8,1° größer ist als bei **5**, zu erkennen. Eine optimale Raumnutzung wäre bei einem Winkel von 90° erreicht. Diese Tatsache liegt hier, ähnlich wie bei Verbindung **5**, in der Abstoßung der Methylgruppen C1 und C2 am Aluminiumatom durch die Mesitylsubstituenten an den Kohlenstoffatomen C12 und C46 (**Abb. B.16**). Dies führt zusätzlich zu den erweiterten Bindungswinkeln N1–Al–C1 und N3–Al–C2

mit 119,54(12)° bzw. 118,49(13)°. Das Aluminiumatom befindet sich auf einer leichten out of plane Position, da es um 0,08 Å aus der N₃-Ebene herausragt (vgl. **5**: 0,15 Å). Die Terphenylsubstituenten sind innerhalb des Moleküls gegeneinander verdreht, was an den entsprechenden Torsionswinkeln ablesbar ist (N2–N1–C11–C16: –39,1(3)°, N2–N3–C41–C42: –62,9(3)°). Die Winkel zwischen den Flächennormalen der Mesitylreste und der zentralen Arenringe der Terphenylreste zeigen keine so starken Abweichungen von der Orthogonalität (78,6°, 73,3°, 84,7°, 85,9°), wie dies der Fall bei Verbindung **5** ist.

Tabelle B.11: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**.

Summenformel	C ₅₀ H ₆₀ N ₃ Al	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	725,96	Daten / Parameter	9255 / 504
Temperatur [K]	172(2)	GOF	0,954
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0570 / 0,0857
Raumgruppe	Pna2 ₁	wR2	0,1224 / 0,1324
Metrik [Å, °]			
a	32,0722(13)	α	90,00
b	11,4728(4)	β	90,00
c	11,5278(5)	γ	90,00

B.3.5 Kristallstruktur von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlEt}_2$ (7)

Al–C1	1,9544(14)	N1–Al–C1	114,69(5)
Al–C3	1,9561(14)	N1–Al–C3	120,91(5)
Al–N1	1,9578(10)	N3–Al–C1	116,31(5)
Al–N3	1,9940(10)	N3–Al–C3	106,90(5)
N1–N2	1,3185(13)	C1–Al–C3	119,95(6)
N2–N3	1,3145(12)	N2–N1–C11–C16	24,18(16)
N1–Al–N3	64,29(4)	N2–N3–C41–C46	39,10(14)

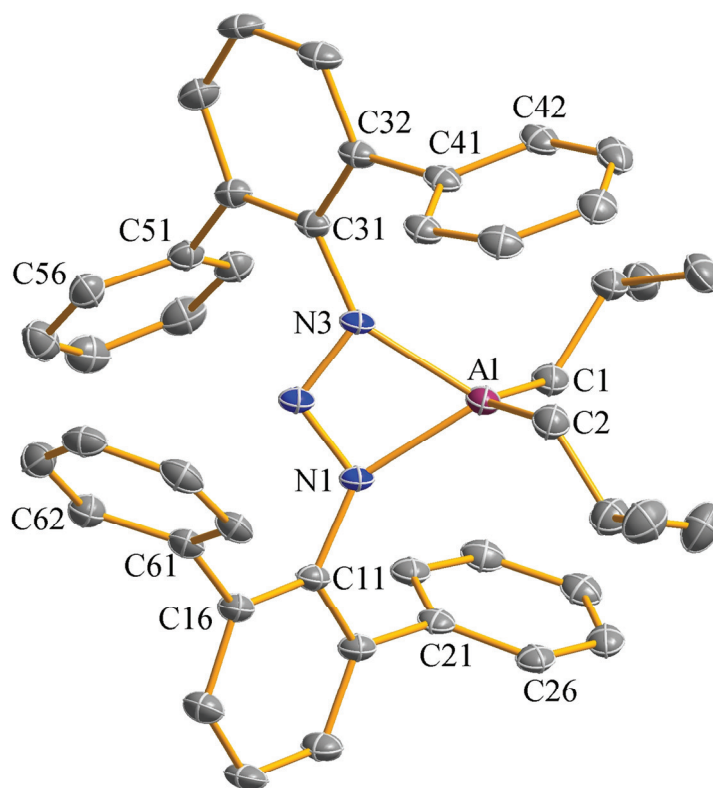
Abbildung B.17: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von 7. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Verbindung 7 kristallisiert aus *n*-Heptan in gelben Kristallen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Moleküle liegen wie die oben beschriebenen Verbindungen in der kondensierten Phase als Monomere vor, da keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen. Das Aluminiumatom wird durch zwei Kohlenstoffatome der Ethylgruppen und zwei Stickstoffatomen eines η^2 -gebundenen Triazenidliganden koordiniert. Wie zuvor beschrieben liegt auch hier eine stark verzerrt tetraedrische Koordination vor. Durch den kleinen Bisswinkel des Triazenids ($64,29(4)^\circ$) werden die übrigen Winkel zwischen den

Koordinationsstellen mit Ausnahme von N3–Al–C3, der mit $106,90(5)^\circ$ nahe bei einem Tetraederwinkel liegt, aufgeweitet ($114,69(5)^\circ - 120,91(5)^\circ$). Die Al–C-Abstände sind mit Rücksicht auf die Fehlergrenzen als identisch anzusehen (Al–C1: $1,9544(14) \text{ \AA}$, Al–C3: $1,9561(14) \text{ \AA}$). Verglichen mit **5** und **6** sind diese etwas länger, allerdings liegt das daran, dass es sich hier nicht um Methylgruppen sondern um Ethylgruppen handelt und diese einen leicht erhöhten Platzbedarf haben und etwas geringere Basizität aufweisen, was letztendlich zu einer Verlängerung der Bindung führt. Die Abstände des Aluminiumatoms zu den koordinierenden Stickstoffatomen sind sehr unterschiedlich ($1,9578(10) \text{ \AA}$, $1,9940(10) \text{ \AA}$). Interessanterweise zeigen die beiden N–N-Abstände keine besonders große Abweichung voneinander ($1,3185(13) \text{ \AA}$, $1,3145(12) \text{ \AA}$), wodurch die Al–N-Abstände möglicherweise erklärt werden könnten. Die Verbindungsachse der beiden Methyleinheiten und die der terminalen Stickstoffatome stehen wie bei den Verbindungen zuvor nicht orthogonal zueinander und zeigen eine Abweichung von ca. $7,8^\circ$. Das Aluminiumatom ragt um $0,16 \text{ \AA}$ aus der N₃-Ebene heraus. Die Terphenylsubstituenten des N₃-Rückgrats sind aufgrund deren Platzbedarfs stark gegeneinander verdreht (N2–N1–C11–C16: $24,18(16)^\circ$, N2–N3–C41–C46: $39,10(14)^\circ$). Um das energetische Minimum zu erreichen, nehmen in dieser Struktur drei der Arylsubstituenten einen Winkel um 60° zum zentralen Ring des *m*-Terphenylrests ein und einer liegt fast orthogonal zum entsprechenden zentralen Ring vor ($57,1^\circ$, $84,0^\circ$, $58,2^\circ$, $64,2^\circ$).

Tabelle B.12: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **7**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₂ N ₃ Al	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	697,91	Daten / Parameter	11828 / 483
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,032
Kristallsystem	triklin	R1	0,0499 / 0,0662
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1426 / 0,1523
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	11,7139(3)	α	98,7190(10)
b	12,9303(3)	β	105,7630(10)
c	14,2194(3)	γ	96,0990(10)

B.3.6 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{Al-}i\text{-Bu}_2$ (**9**)

Al–C1	1,9541(17)	N1–Al–C1	113,34(7)
Al–C2	1,9556(18)	N1–Al–C2	112,14(7)
Al–N1	1,9818(14)	N3–Al–C1	112,56(7)
Al–N3	1,9766(13)	N3–Al–C2	113,33(7)
N1–N2	1,3258(16)	C1–Al–C2	125,41(8)
N2–N3	1,3238(16)	N2–N1–C11–C16	–41,0(2)
N1–Al–N3	64,33(5)	N2–N3–C31–C36	–41,7(2)

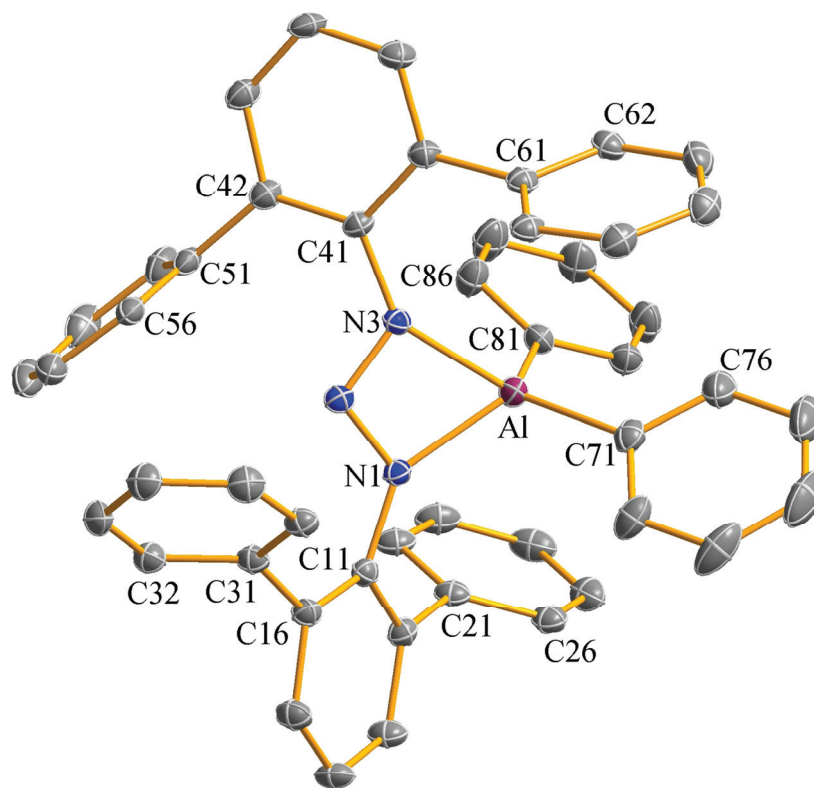
Abbildung B.18: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **9**. Die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die Verbindung **9** bildet fahlgelbe Kristalle bestehend aus monomeren Molekülen, die sich wie bei Verbindung **7** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ anordnen. Die Koordinationssphäre des Zentralatoms besteht aus zwei σ -gebundenen *iso*-Butylgruppen und einem η^2 -gebundenen Triazenidliganden. Diese bilden die verzerrt tetraedrische Umgebung des Aluminiumatoms. Der kleine Bisswinkel der terminalen Stickstoffatome des Chelatliganden von $64,33(5)^\circ$ erfordert die Aufweitung der verbliebenen Winkel zwischen den koordinierenden Atomen. Die beiden *iso*-Butylgruppen stehen verglichen mit einem

Tetraederwinkel im stark vergrößerten Winkel von $125,41(8)^\circ$ zueinander. Begründen kann man diese Tatsache durch den erhöhten Platzbedarf dieser Substituenten. In Verbindung **5**, **6** und **7** werden von den Alkylgruppen kleinere Winkel gebildet, da diese weniger Volumen einnehmen als die *iso*-Butylgruppen in dieser Verbindung. Die Bindungsabstände des Aluminiumatoms zu den Alkylgruppen sind beide als identisch anzusehen. Die Abstände zu den Stickstoffatomen sind wie die N–N-Bindungslängen praktisch identisch (Al–N1: $1,9818(14)$ Å, Al–N3: $1,9766(13)$ Å, N1–N2: $1,3258(16)$ Å, N2–N3: $1,3238(16)$ Å). Die N–N-Bindungslängen sprechen für ein gleichmäßig delokalisiertes System. Im Gegensatz zu den drei zuvor beschriebenen Verbindungen weicht das Aluminiumatom hier nur minimal von der N₃-Ebene ab ($0,02$ Å), d.h. es liegt hier eine eher dem Optimum entsprechende Koordination durch den Chelatliganden vor. Dafür spricht auch, dass die gedachte Achse durch die terminalen Stickstoffatome und die durch die beiden koordinierenden Methylgruppen mit $89,0^\circ$ nahezu im rechten Winkel zueinander stehen (**5**: $82,9^\circ$, **6**: $81,9^\circ$, **7**: $82,2^\circ$). Durch den hohen Platzbedarf der Terphenylgruppen sind diese gegeneinander verdrillt. Sie stehen sterisch gesehen in einem nahezu perfekten Winkel zueinander (N2–N1–C11–C16: $-41,0(2)$ Å, N2–N3–C31–C36: $-41,7(2)$ Å), da sich beim Einnehmen eines 90° Winkels die Mesitylsubstituenten der Terphenyle am wenigsten im Weg stehen. Die Mesitylsubstituenten selbst sind gegenüber dem zentralen Arenring der Terphenylsubstituenten ebenfalls wegen des erhöhten Platzbedarfs verdreht. Alle Arenringe besitzen eine ähnliche Abweichung von der Orthogonalität ($74,3^\circ$, $76,5^\circ$, $77,3^\circ$, $77,9^\circ$).

Tabelle B.13: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9**.

Summenformel	C ₅₆ H ₁₁₆ N ₃ Al	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	858,50	Daten / Parameter	12384 / 620
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,859
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0448 / 0,1050
Raumgruppe	P2 ₁ /c	wR2	0,1008 / 0,1170
Metrik [Å, °]			
a	11,8350(8)	α	90,00
b	18,6343(12)	β	102,564(2)
c	24,3695(15)	γ	90,00

B.3.7 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlPh}_2$ (**10**)

Al–C71	1,9621(18)	N1–Al–C71	112,74(8)
Al–C81	1,951(2)	N1–Al–C81	121,16(7)
Al–N1	1,9572(15)	N3–Al–C71	128,80(7)
Al–N3	1,9727(14)	N3–Al–C81	105,81(7)
N1–N2	1,3231(17)	C71–Al–C81	115,47(8)
N2–N3	1,3210(18)	N2–N1–C11–C16	–39,5(2)
N1–Al–N3	64,21(6)	N2–N3–C41–C42	–31,9(3)

Abbildung B.19: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **10**. Die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die fahlgelben aus *n*-Heptan kristallisierten Quader sind aus monomeren Molekülen der Verbindung **10** aufgebaut. Sie ordnen sich in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ an. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Aluminiumverbindungen besteht die Koordinationssphäre des Aluminiumatoms hier nicht aus einem Triazenid und zwei Alkylen sondern aus einem η^2 -gebundenen Triazenid und zwei σ -gebundenen Phenylringen, welche gegenüber den Alkylgruppen ein viel größeres Volumen einnehmen. Die Umgebung des Zentralteilchens kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Wie zuvor ist der

Bisswinkel des Chelatliganden auch hier mit $64,21(6)^\circ$ relativ klein. Die restlichen Winkel zwischen den koordinierenden Atomen weisen eine recht hohe Bandbreite auf. Sie reichen von $105,81(7)^\circ$ (N3–Al–C81) bis zu $128,80(7)^\circ$ (N3–Al–C71) und weichen somit offensichtlich vom Tetraederwinkel ab. Die beiden Phenylringe stehen nicht orthogonal zueinander, was man vielleicht aufgrund der gegenseitigen Abstoßung annehmen sollte, sondern sind, wie man an dem Torsionswinkel C76–C71–C81–C82 ablesen kann, um $43,7^\circ$ zueinander gekippt. In der Kristallstruktur des dimeren Triphenylaluminiums (AlPh₃)₂ kann man dagegen erkennen, dass jeweils die beiden terminalen Phenylringe fast orthogonal ausgerichtet sind ($81,8^\circ$)^[103]. Nun stellt sich die Frage, ob dies nur aus sterischen Gründen der Fall ist oder ob es sich hierbei vielleicht um elektronische Auswirkungen eines leichten π -stacking Phänomens handelt. Quantenchemische Rechnungen von *Grimme* im Jahre 2008 haben ergeben, dass solche Effekte tatsächlich rechnerisch nachvollzogen werden können, allerdings wird in diesem Artikel auch erwähnt, dass dieser Effekt erst ab einem delokalisierten System von 10 – 15 Kohlenstoffatomen signifikante Auswirkungen hat^[99]. Wenn π -stacking-Effekte innerhalb dieses Moleküls herrschen, dann müssten nah beieinanderliegende Arenringe wechselwirken und somit räumlich ähnlich orientiert sein. Dies ist der Fall bei dem Mesitylsubstituenten C21→C26 und dem Phenylring C81→C86 sowie, wenn auch schwächer ausgeprägt, beim Mesitylring C61→C66 und dem Phenylring C71→C76. Bei dem ersten Paar lässt sich ein Winkel zwischen den Ebenen von $7,7^\circ$ bestimmen, der auffällig nah an eine Parallelität herankommt. Bei dem zweiten Paar ist schon eine größere Abweichung von $24,0^\circ$ erkennbar. Zwischen den Ringen gibt es C–C-Abstände, die Werte annehmen, bei denen man schon von schwachen Wechselwirkungen sprechen kann. Beispiele für geringe C–C-Abstände zwischen den Ringen C21→C26 und C81→C86 sind: C25–C82: 3,37 Å, C24–C82: 3,40 Å, C24–C83: 3,46 Å, C22–C81: 3,54 Å, C23–C81: 3,6 Å. Zwischen den Atomen der Ringe C61→C66 und C71→C76 herrschen folgende geringe C–C-Abstände: C63–C76: 3,35 Å, C64–C76: 3,44 Å. Die Abstände der Schwerpunkte der Arenringe voneinander sind mit 3,77 Å (C21→C26–C81→C86) und 4,11 Å (C61→C66–C71→C76) ebenfalls nicht besonders groß. Mit einem Schwerpunktsabstand von 3,77 Å in **10** werden sogar die von *Grimme* berechneten Schwerpunktsabstände bei Benzol, Naphthalin und Anthracen unterboten (3,914 Å, 3,830 Å, 3,794 Å)^[99]. Selbst der Schichtabstand innerhalb von Graphit ist mit 3,35 Å nur geringfügig kleiner als die hier beobachteten Abstände. Diese Tatsachen führen zu der Annahme, dass innerhalb Verbindung **10** π - π -Wechselwirkungen stattfinden und aufgrund dessen die Phenylringe ihre gezeigte Konformation einnehmen. In der raumerfüllenden Darstellung der vier Arenringe

kann man gut erkennen wie nahe sich diese Ringe räumlich kommen (**Abb. B.20**). Desweiteren findet innerhalb des Moleküls wieder eine Verdrillung der Terphenylreste zueinander statt. Die eingeklinkerten Torsionswinkel gegenüber dem N₃-Rückgrat betragen $-39,5(2)^\circ$ für C11→C16 und $-31,9(3)^\circ$ für C41→C46. Die Abweichungen der Winkel zwischen den Mesitylsubstituenten und den zentralen Arenringen der Terphenyle betragen wieder ähnliche Werte wie für die vorangegangenen Verbindungen ($67,7^\circ$, $69,1^\circ$, $72,8^\circ$, $77,2^\circ$).

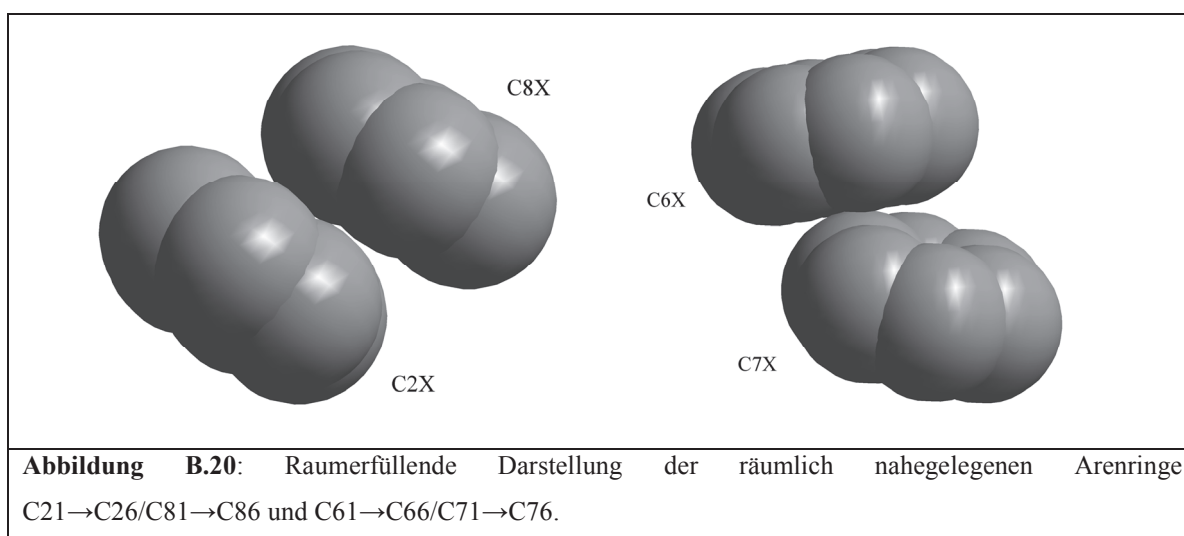
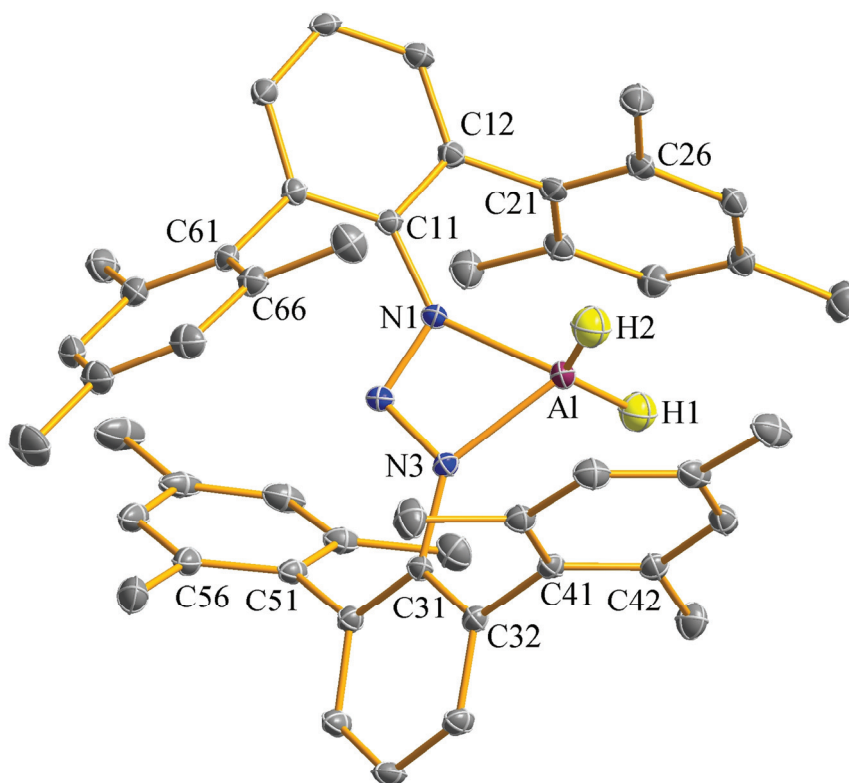


Tabelle B.14: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **10**.

Summenformel	C ₆₀ H ₆₀ N ₃ Al	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	850,09	Daten / Parameter	11568 / 592
Temperatur [K]	172(2)	GOF	0,853
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0495 / 0,1028
Raumgruppe	P2 ₁ /c	wR2	0,0918 / 0,1058
Metrik [Å, °]			
a	14,0134(5)	α	90,00
b	11,4427(4)	β	99,302(3)
c	31,1406(11)	γ	90,00

Tabelle B.15: Ausgewählte Strukturparameter zum Vergleich herangezogener Aluminiumverbindungen.			
Verbindung	Al–N [Å]	Al–C [Å]	Literatur
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlMe ₂ (5)	1,9822(11), 1,9660(11)	1,948(2), 1,9453(19)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ AlMe ₂ (6)	1,979(2), 1,957(2)	1,943(3), 1,954(3)	Diese Arbeit
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlEt ₂ (7)	1,9940(10), 1,9578(10)	1,9561(14), 1,9544(14)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ Al <i>i</i> -Bu ₂ (9)	1,9818(14), 1,9766(13)	1,9541(17), 1,9556(18)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ AlPh ₂ (10)	1,9727(14), 1,9572(15)	1,951(2), 1,9621(18)	Diese Arbeit
Dmp(Mph)N ₃ AlMe ₂	1,979(2), 1,977(2)	1,944(3), 1,942(3)	[79]
Dmp(Mph)N ₃ AlEt ₂	1,981(3), 1,983(3)	1,955(4), 1,963(4)	[79]
(Ph ₂ N ₃) ₂ AlMe(3,5-Me ₂ py)	2,006(2), 2,051(2), 2,155(2)	1,999(3)	[100]
Ph ₂ N ₃ Al <i>i</i> -Bu ₂	1,971(3), 1,962(3)	1,956(4), 1,952(3)	[101]
Ph ₂ N ₃ Al(BHT) ₂	1,958(3)	-	[101]
{{(2-MeC ₆ H ₄) ₂ N ₃ }} ₃ Al	1,970(8) – 2,000(9)	-	[101]
{{(4-MeOC ₆ H ₄) ₂ N ₃ }} ₃ Al	1,974(8) – 2,003(9)	-	[101]
{{(4-ClC ₆ H ₄) ₂ N ₃ }} ₃ Al	1,968(4) – 1,993(4)	-	[101]
(Ph ₂ N ₃) ₃ Al	1,968(5), 1,972(4), 1,977(4)	-	[102]
(AlPh ₃) ₂	-	μ-Ph: 2,180(5), 2,184(5) Ph: 1,956(5), 1,960(5)	[103]
(AlMe ₃) ₂	-	μ-CH ₃ : 2,123(2), 2,125(2) CH ₃ : 1,949(2), 1,956(2)	[104]
Al <i>t</i> -Bu ₃	-	1,988(4) – 2,014(4)	[105]
BHT = 2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenolat			

B.3.8 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlH}_2$ (**11**)

Al–H1	1,475(16)	N1–Al–H1	120,2(7)
Al–H2	1,488(18)	N1–Al–H2	108,4(6)
Al–N1	1,9659(11)	N3–Al–H1	109,9(7)
Al–N3	1,9578(11)	N3–Al–H2	116,6(7)
N1–N2	1,3201(14)	H1–Al–H2	123,3(9)
N2–N3	1,3202(14)	N2–N1–C11–C16	31,81(18)
N1–Al–N3	64,05(4)	N2–N3–C31–C36	31,63(17)

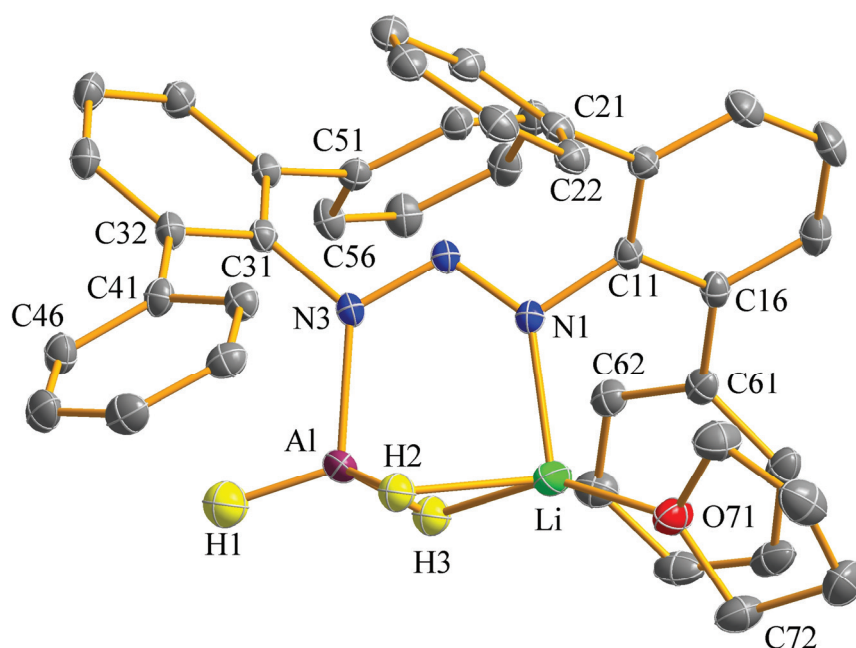
Abbildung B.21: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **11**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Das Aluminiumhydrid **11** kann bei 4 °C aus THF in kleinen intensiv gelben Kristallen gewonnen werden. Im Festkörper ist es aus monomeren Molekülen aufgebaut. Die nächste Wechselwirkung zu einem Nachbarmolekül besteht mit einem Abstand von etwa 4,4 Å zwischen dem Zentralatom und dem Kohlenstoffatom C25($-x + 1, -y, -z + 1$). Das Zentralatom besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung, welche aus zwei Stickstoffatomen eines η^2 -gebundenen Triazenidliganden und zwei σ -gebundenen Wasserstoffatomen besteht. Der geringe Bisswinkel des Triazenids verursacht das Aufweiten anderer Winkel um das

Aluminiumatom (N1-Al-H1 : $120,2(7)^\circ$, N3-Al-H2 : $116,6(7)^\circ$, H1-Al-H2 : $123,3(9)^\circ$). Die geringe Größe der Hydridliganden führt dazu, dass diese die Aufweitung der Tetraederwinkel wieder kompensieren können, sodass die Winkel N1-Al-H1 und N3-Al-H2 wieder tetraedertypische Werte annehmen ($108,4(6)^\circ$, $109,9(7)^\circ$). Der Winkel zwischen beiden Hydridliganden ist trotz allem stark vergrößert. Die Bindungsabstände der beiden Wasserstoffatome zum Aluminiumatom sind beide innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Al-H1 : $1,475(16)$ Å, Al-H2 : $1,488(18)$ Å) und für Bindungen zu terminalen Wasserstoffatomen relativ klein (vgl. **Tab. B.19**). Die Abstände der terminalen Stickstoffatome zum Zentralatom zeigen mit Al-N1 : $1,9659(11)$ Å und Al-N3 : $1,9578(11)$ Å eine sehr geringe Asymmetrie. Die Abstände der Stickstoffatome untereinander sind identisch und zeigen durch ihre Werte ($1,301(14)$ Å, $1,302(14)$ Å) ein delokalisiertes System am N_3 -Rückgrat an. Das Aluminiumatom weicht mit $0,02$ Å nur sehr wenig von der N_3 -Ebene ab. Die N1-N3 -Achse steht in einem Winkel von $80,9^\circ$ zur H1-H2 -Achse, folglich weichen die Hydridliganden leicht von einem Tetraederoptimum von 90° ab. Die Terphenylsubstituenten sind u.a. aufgrund der kleinen Volumina der Hydride nicht so stark gegeneinander verdreht wie bei den vorangegangenen Aluminiumverbindungen (N2-N1-C11-C16 : $31,81(18)^\circ$, N2-N3-C31-C36 : $31,63(17)^\circ$). Die Mesitylreste weisen durch ausweichende Drehbewegungen keine Orthogonalität zu ihren benachbarten Arenringen auf, allerdings weichen die Winkel der Flächennormalen nicht so stark von 90° ab, wie es bei den zuvor besprochenen Verbindungen der Fall ist ($80,5^\circ$, $71,3^\circ$, $86,8^\circ$, $69,4^\circ$). Betrachtet man den Winkel zwischen den ipso-Kohlenstoffatomen C11 und C31 der Terphenylreste und dem zentralen Stickstoffatom N2 , lassen sich Winkel über 120° beobachten (N2-N1-C11 : $121,79(10)^\circ$, N2-N3-C31 : $121,48(10)^\circ$). Durch das vorhandene freie Elektronenpaar sollte dieser Winkel sogar etwas kleiner als 120° sein. Diese Aufweitung ist wohl in der Abstoßung der beiden Arenringe $\text{C51} \rightarrow \text{C56}$ und $\text{C61} \rightarrow \text{C66}$ zu begründen. Zusätzlich sind keine größeren Liganden am Aluminiumatom gebunden, welche dem Ausweichen der Terphenylsubstituenten in diese Richtung entgegenwirken würden.

Tabelle B.16: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **11**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₂ N ₃ Al	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	697,91	Daten / Parameter	9719 / 489
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,065
Kristallsystem	triklin	R1	0,0425 / 0,0606
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1170 / 0,1266
Metrik [Å, °]			
a	10,4559(4)	α	90,118(2)
b	12,3479(5)	β	97,102(2)
c	16,0162(6)	γ	94,080(2)

B.3.9 Kristallstruktur von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlH}_3\text{Li}(\text{THF})$ (**12**)

Al–H1	1,493(17)	H2–Al–H3	96,9(8)
Al–H2	1,543(14)	N1–Li–O71	115,66(16)
Al–H3	1,565(15)	N1–Li–H2	92,0(4)
Al–N3	1,9349(13)	N1–Li–H3	91,9(5)
Li–H2	2,168(15)	O71–Li–H2	111,6(4)
Li–H3	1,961(15)	O71–Li–H3	152,2(5)
Li–O71	1,906(3)	H2–Li–H3	68,4(6)
Li–N1	2,009(3)	C31–N3–N2	110,17(11)
Al···Li	2,597(3)	C31–N3–Al	127,55(9)
N1–N2	1,2880(15)	N2–N3–Al	122,23(9)
N2–N3	1,3259(15)	C11–N1–N2	110,73(11)
N3–Al–H1	109,9(7)	C11–N1–Li	115,15(12)
N3–Al–H2	107,9(6)	N2–N1–Li	134,02(12)
N3–Al–H3	104,2(6)	N2–N1–C11–C12	59,00(16)
H1–Al–H2	120,0(8)	N2–N3–C31–C36	54,84(16)
H1–Al–H3	116,2(8)		

Abbildung B.22: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **12**. Die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

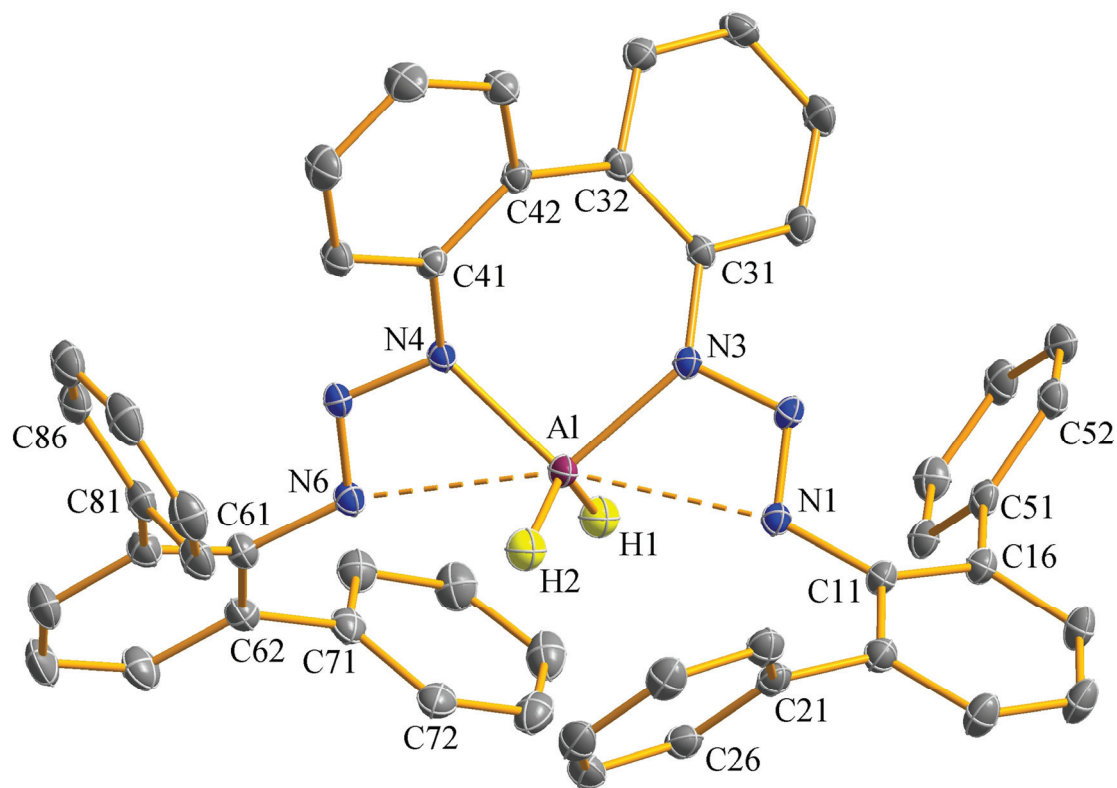
Verbindung **12** kann bei $-13\text{ }^\circ\text{C}$ aus THF in Form kleiner gelber Kristalle erhalten werden. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Moleküle liegen im Festkörper monomer vor, da keine größeren Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen zu beobachten sind. Der geringste Abstand der Metallzentren zu einem Kohlenstoffatom ist der zum Atom C13 des Nachbarmoleküls, welches durch die Symmetrieoperation

$x - 0,5$, $-y + 0,5$, $z - 0,5$ gebildet wird. Der Abstand zum Lithiumatom beträgt ca. $4,4 \text{ \AA}$ und der zum Aluminiumatom ca. $4,1 \text{ \AA}$. Das Molekül beinhaltet zwei verschiedene Metallzentren. Diese sind ein Aluminiumatom und ein Lithiumatom, welche durch einen Triazenidliganden verbrückend gebunden sind. Das Triazenid bindet über N1 bzw. N3 jeweils über einen η^1 -Koordinationsmodus an das Lithiumatom respektive das Aluminiumatom. Beide Metallzentren sind über zwei Hydridionen verbrückt. Das Aluminiumatom wird elektronisch sowie sterisch durch einen weiteren terminal gebundenen Hydridliganden abgesättigt. Um das Lithium sterisch abzusättigen, koordiniert noch ein THF-Molekül. Somit ergeben sich an den Metallzentren zwei tetraedrisch verzerrte Umgebungen. Da bei dieser Verbindung die beiden Metallatome nicht durch den Triazenidliganden chelatisiert werden, weichen die Winkel, die die Liganden um die Atome einnehmen auch nicht so stark von denen eines idealen Tetraeders ab. Durch Abstoßungs- und Anziehungskräfte kommt es trotzdem zu leicht abweichendem Verhalten. Die Koordinationssphäre des Aluminiumatoms wird von den drei Wasserstoffatomen H1, H2 und H3 sowie dem Stickstoffatom N3 des Triazenidliganden gebildet. Die Winkel zwischen den koordinierten Atomen kommen denen eines Tetraeders nahe. Am meisten weichen die Winkel zwischen den Hydridliganden ab. Die beiden verbrückenden Wasserstoffatome H2 und H3 schließen vom Aluminiumatom aus gesehen einen Winkel von ca. 97° ein. Dadurch sind die beiden verbleibenden Winkel zum terminalen Wasserstoff H1 etwas aufgeweitet ($\text{H1-Al-H2: } 120,0(8)^\circ$, $\text{H1-Al-H3: } 116,2(8)^\circ$). Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms ist stark verzerrt. Vor allem die Winkel N1-Li-H2 und N1-Li-H3 weichen mit $92,0(4)^\circ$ und $91,9(5)^\circ$ von einer Tetraedergeometrie ab. Der Winkel zwischen den beiden verbrückenden Wasserstoffatomen H2 und H3 hat vom Lithiumatom aus gesehen lediglich einen Wert von ca. 68° , was daran liegt, dass beide stark zum Aluminium hin verschoben sind. Das zusätzlich koordinierte Solvensmolekül schließt mit dem Wasserstoffatom H3 einen Winkel von ca. 152° ein. Dies kann man darauf zurückführen, dass das relativ voluminöse THF-Molekül durch den Arenring C61→C66 abgestoßen wird, da es selbst nur über eine im Wesentlichen ionische und damit wenig gerichtete Bindung an das Lithiumatom koordiniert und somit leicht verschoben werden kann. Die Abstände zwischen den Hydridionen und dem Aluminiumatom sind unterschiedlich groß. Zum terminalen Wasserstoffatom H1 beträgt der Abstand $1,493(17) \text{ \AA}$, was gut zu den beobachteten Werten in ähnlichen Verbindungen passt. Die verbrückenden Wasserstoffatome sind beide ungefähr gleich weit entfernt, allerdings sind die Werte um ca. $0,06 \text{ \AA}$ größer als der für Al-H1 , was aber typisch für Abstände zu verbrückenden Wasserstoffatomen ist. Der Abstand des Aluminiumatoms zum koordinierenden Stickstoffatom N3 ist mit $1,9349(13) \text{ \AA}$

interessanterweise kleiner als bei den anderen Aluminiumverbindungen, wo der Triazenidligand chelatisierend wirkt. Die Wasserstoffatome H2 und H3 sind stark zum Aluminium hin verschoben, was unter anderem an der höheren Ladung und der daraus resultierenden höheren Härte des Aluminiumkations gegenüber dem Lithiumkation liegt. Die Abstände Li–H2 und Li–H3 sind mit 2,168(15) Å bzw. 1,961(15) Å dementsprechend höher und stark asymmetrisch. An den Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen kann man erkennen, dass hier kein delokalisiertes System am N₃-Rückgrat vorliegt. Die Abstände N1–N2 und N2–N3 weisen sehr unterschiedliche Werte von 1,2880(15) Å und 1,3259(15) Å auf. Die Situation lässt sich mit diesen Beobachtungen so beschreiben, dass die negative Ladung stärker an N3 lokalisiert ist und folglich zwischen N2 und N3 ein höherer Einfachbindungsanteil und zwischen N2 und N1 ein höherer Doppelbindungscharakter vorliegt. Diese Tatsache spiegelt sich auch in dem verkürzten Bindungsabstand vom Aluminiumatom zum Stickstoffatom N3 wider. Demzufolge ist das Lithiumatom weniger stark durch das freie Elektronenpaar an N1 koordiniert. Wie erwartet sind die Terphenylsubstituenten gegeneinander verdreht, um den vorhandenen Platz besser auszunutzen (N2–N1–C11–C12: 59,00(16)°, N2–N3–C31–C36: 54,84(16)°. In der Struktur dieser Verbindung stehen die terminalen Arylsubstituenten der *m*-Terphenylreste in stark unterschiedlichen Winkeln zu den zentralen Arenringen, da dadurch die abstoßenden Wechselwirkungen dieser zu den anderen Liganden der Metallatome minimiert werden können. Dieser Effekt ist bei dieser Komplexverbindung besonders stark ausgeprägt, was man an den Winkeln erkennen kann, die die Flächennormalen von Nachbarringen gegenseitig einnehmen (49,9°, 72,4°, 46,4°, 76,4°). Betrachtet man noch die Winkel, mit denen die Terphenylreste an den terminalen Stickstoffen gebunden sind, lässt sich erkennen, dass der Winkel an N3 verglichen mit einem sp³-Winkel nahezu übereinstimmt und der an N1 verglichen mit einem sp²-Winkel gestaucht vorliegt (N2–N1–C11: 110,73(11)°, N2–N3–C31: 110,17(11)°). Wenn man allerdings die Abstoßung durch die freien Elektronenpaare berücksichtigt, ist der vorliegende Winkel an N3 sogar noch etwas aufgeweitet gegenüber der erwarteten Situation und der Winkel an N1 könnte besser verstanden werden. Die Stauchung des Winkels an N1 sollte erwartungsgemäß nicht so groß ausfallen. Möglicherweise kommen aber noch sterische Gründe durch die koordinierten Metalle und die übrigen Liganden hinzu.

Tabelle B.17: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₃ N ₃ AlLiO	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	721,85	Daten / Parameter	10972 / 507
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,996
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0486 / 0,0911
Raumgruppe	P2 ₁ /n	wR2	0,1235 / 0,1399
Metrik [Å, °]			
a	10,9441(3)	α	90,00
b	22,2890(6)	β	102,510(2)
c	17,8614(5)	γ	90,00

B.3.10 Kristallstruktur von $[o,o\text{-(DmpN}_3)_2\text{-biphenylAlH}_2][\text{Li}(\text{thf})_4] \cdot 3 \text{ THF}$ (**13**)

Al–H1	1,48(2)	N3–Al–H2	117,0(8)
Al–H2	1,53(2)	N3–Al–N4	95,05(7)
Al···N1	2,6885(1)	N4–Al–H1	117,0(8)
Al–N3	1,9498(15)	N4–Al–H2	102,0(8)
Al–N4	1,9429(15)	H1–Al–H2	122,4(12)
Al···N6	2,6478(1)	N2–N1–C11–C16	–47,5(2)
N1–N2	1,275(2)	N2–N3–C31–C36	30,2(2)
N2–N3	1,3449(19)	N5–N4–C41–C46	28,3(2)
N4–N5	1,3529(19)	N5–N6–C61–C66	–43,0(3)
N5–N6	1,272(2)	C31–C32–C42–C41	–54,9(3)
N3–Al–H1	100,6(8)		

Abbildung B.23: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] des Anions von **13**. Die Wasserstoffatome, die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die stöchiometrische Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit dem Bis-Triazen **D** und anschließende Kristallisation aus THF führt zu fahlgelben Kristallen von **13**. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Man kann sagen, dass das Molekül quasi monomer vorliegt. Die kleinste Wechselwirkung zu einem Nachbarmolekül (Symmetrieoperation: $x, -y - 0,5, z - 0,5$) besteht zwischen dem

Aluminiumatom und der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom C202. Die Entfernung ist aber mit 3,9 Å recht groß. Es handelt sich hier um eine Verbindung, bei der das Kation und das Anion räumlich getrennt vorliegen. Beides sind Komplexionen, wobei $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ das Kation darstellt und $[\text{o,o}-(\text{DmpN}_3)_2\text{-biphenylAlH}_2]^-$ das Anion. Pro Molekül von **13** sind zusätzlich drei THF-Moleküle im Kristall eingeschlossen. Das Kation ist simpel zu beschreiben, da es nur aus einem durch vier THF-Moleküle komplexierten Lithiumatom besteht. Die Solvensmoleküle sind in einer Tetraedergeometrie um das Zentralatom angeordnet. Das gebildete Tetraeder ist mit Interligandwinkeln von $103,4(2)^\circ$ bis $113,6(2)^\circ$ leicht verzerrt. Die Li–O-Abstände sind geringfügig unterschiedlich und nehmen Werte zwischen $1,911(5)$ Å und $1,941(5)$ Å an. Beim vorliegenden Anion handelt es sich um ein Aluminat, das aus einem zentralen Aluminiumatom, einem Bis-Triazenidliganden und zwei Hydridliganden aufgebaut ist. Die Koordination durch den Bis-Triazenidliganden kann als zweifach η^1 angesehen werden, wobei N3 und N4 die Bindungspartner sind. Die beiden Stickstoffatome N1 und N6 sind so weit vom Aluminiumatom entfernt, dass man nur von geringen Wechselwirkungen ausgehen kann (Al \cdots N1: $2,6885(1)$ Å, Al \cdots N6: $2,6478(1)$ Å). Somit beschreibt man die vorliegende Geometrie der Ligandenhülle besser als Tetraeder, dessen Ecken durch H1, H2, N3 und N4 gebildet werden, obwohl man möglicherweise auch einen stark verzerrten Ansatz einer sechsfachen Koordination erkennen kann. Wenn man die Koordinationssphäre aus vier Atomen aufgebaut sieht, erkennt man ein verzerrtes Tetraeder. Die Interligandwinkel nehmen hier Werte an, die teilweise deutlich von $109,47^\circ$ abweichen ($95,05(7)^\circ$ – $122,4(12)^\circ$), wobei der Winkel H1–Al–H2 am größten ist. Ein weiteres Kriterium des idealen Tetraeders ist, dass die beiden gegenüberliegenden Kanten orthogonal zueinander stehen. Bei dieser Verbindung beträgt der Winkel zwischen den gedachten Verbindungslinien H1–H2 und N3–N4 $78,5^\circ$ und weicht somit signifikant von 90° ab. Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen und dem Aluminiumatom sind beide nahezu gleich und relativ kurz verglichen mit Abständen in Triazenidverbindungen, bei denen das Aluminiumatom η^2 -gebunden vorliegt (**Tab. B.15**). Die Al–H Bindungslängen sind unterschiedlich, allerdings auch schwer zu bestimmen und somit nicht so genau. Trotzdem stimmen sie recht gut mit anderen Al–H-Bindungslängen vergleichbarer Verbindungen überein. Wie bei **12** liegt auch hier keine η^2 -Koordination vor. Die negativen Ladungen können als lokalisiert angesehen werden und befinden sich an N3 und N4, weswegen auch diese beiden Atome das Aluminiumatom koordinieren. Als Indiz für die Lokalisierung der negativen Ladungen dienen zusätzlich die Längen der Bindungen zwischen den Stickstoffatomen. Diese sind innerhalb des Triazenidrückgrats stark unterschiedlich, was dann auf einen höheren

Doppelbindungscharakter zwischen den Atomen N1 und N2 sowie N5 und N6 und auf einen höheren Einfachbindungsanteil zwischen den Atomen N2 und N3 sowie N4 und N5 schließen lässt (N1–N2: 1,275(2) Å, N5–N6: 1,272(2) Å, N2–N3: 1,3449(19) Å, N4–N5: 1,3529(19) Å). Interessant ist auch die Geometrie innerhalb des Bis-Triazenids selbst. Damit der Ligand das Aluminiumatom sowohl über N3 als auch über N4 koordinieren kann, verdreht sich das Molekül intern so um die Achse C32–C42, dass sich die beiden N3-Gruppen möglichst nahe stehen. Dies führt dann zu einem entsprechend kleinen Torsionswinkel C31–C32–C42–C41 von $-54,9(3)^\circ$. Da den Mesitylresten in dieser Verbindung dadurch, dass zwischen den Terphenylsubstituenten eine Biphenylgruppe als Spacer eingebaut ist, mehr Platz zur Verfügung steht als bei zuvor diskutierten Verbindungen, sind diese nicht mehr so stark gegenüber den zentralen Arenringen der Terphenyle verdreht. Zu sehen ist dies an den Winkeln zwischen den Flächennormalen dieser benachbarten Ringe ($69,5^\circ$, $69,9^\circ$, $72,6^\circ$, $72,0^\circ$). Da sozusagen überall gleich viel Raum vorhanden ist und weniger sterische Abstoßungen induziert werden, unterscheiden sich diese Werte auch kaum voneinander. Die Winkel N2–N3–C31 und N5–N4–C41 können noch einen Beitrag leisten, um die Lokalisierung der negativen Ladung zu verifizieren. Durch die Lokalisierung der negativen Ladung und die resultierenden N–N-Einfachbindungen ist eine sp^3 -Hybridisierung der Stickstoffatome N3 und N4 zu erwarten. Dies kann durch die erwähnten Winkel auch bestätigt werden (N2–N3–C31: $111.85(13)^\circ$, N5–N4–C41: $112.35(14)^\circ$). Aus der elektronischen Situation folgt, dass die Stickstoffatome N1 und N6 dann sp^2 -hybridisiert sind und die entsprechenden Winkel nahezu an 120° reichen müssten. Die zusätzliche Abstoßung durch die Terphenylsubstituenten und intern durch das freie Elektronenpaar führt allerdings zu kleineren Werten (N(2)–N(1)–C(11): $113.38(14)^\circ$, N(5)–N(6)–C(61): $113.56(14)^\circ$).

Tabelle B.18: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **13**.

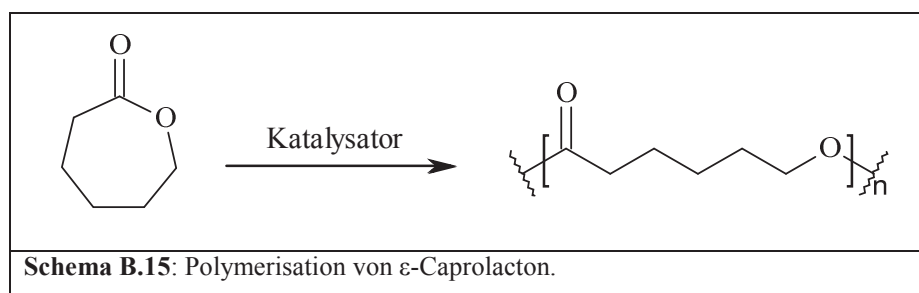
Summenformel	$C_{88}H_{116}N_6O_7AlLi$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1403,79	Daten / Parameter	18912 / 936
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,390
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0717 / 0,1070
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,2049 / 0,2233
Metrik [Å, °]			
a	21,8905(7)	α	90,00
b	15,1086(4)	β	105,946(2)
c	25,3227(7)	γ	90,00

Tabelle B.19: Aluminium-Wasserstoff-Abstände von ausgewählten Verbindungen.			
Verbindung	Al-H _{term} [Å]	Al-μ-H [Å]	Literatur
Dmp ₂ N ₃ AlH ₂ (11)	1,475(16), 1,488(18)	–	Diese Arbeit
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlH ₃ Li(THF) (12)	1,493(17)	1,543(14), 1,565(15)	Diese Arbeit
[<i>o,o</i> -(DmpN ₃) ₂ -biphenyl]AlH ₂ [Li(thf) ₄] · 3 THF (13)	1,48(2), 1,53(2)	–	Diese Arbeit
AlH(DitopN ₃ Mes) ₂	1,60	–	[98]
AlH(DmpN ₃ <i>p</i> -Tol) ₂	1,45	–	[98]
AlH ₂ (DmpN ₃ Mes)(THF)	1,52, 1,53	–	[98]
[{(Me ₃ Si) ₂ N} ₂ Al(μ-H)] ₂	–	1,727(1)	[106]
{Me ₂ NC(Ni-Pr) ₂ } ₂ AlH	1,58(2)	–	[90]
{HC(NDipp) ₂ Li(OEt) ₂ (μ-H)AlH(μ-H)} ₂	1,52(2)	1,51(3), 1,56(3)	[107]
{HC(NDipp) ₂ AlH(μ-H)} ₂	1,52(5)	1,73(4)	[107]
{ <i>t</i> -BuC(NDipp) ₂ AlH(μ-H)} ₂	1,51(3)	1,64(2)	[107]
{HC(NSiMe ₃) ₂ } ₂ AlH	1,55(2)	–	[108]
{ <i>i</i> -Pr ₂ NC(NDipp) ₂ AlH(μ-H)} ₂	1,54(3)	1,60(2)	[109]
HC(CMeNDipp) ₂ AlH ₂	1,51(2), 1,518(19)	–	[110]
HC(CMeNPh) ₂ AlH ₂	1,55	–	[111]
HC(CMeNMes) ₂ AlH ₂	1,52(2), 1,53(2)	–	[112]
(AlH ₃) _x		1,715(10)	[113]

B.3.11 Tests einer Polymerisationsreaktion mit Verbindung **9**

Wie in der Einleitung erwähnt wird, können Aluminiumkomplexe als homogene Polymerisationskatalysatoren für verschiedene polare Monomere eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde ϵ -Caprolacton mit Hilfe der synthetisierten Diisobutylverbindung **9** zur Polymerisation gebracht, um Poly- ϵ -Caprolacton zu erhalten. Aliphatische Polyester wie dieses oder Polylactide sind unter den wichtigsten biologisch abbaubaren Polymeren. Die Abbauprodukte sind nicht toxisch und deshalb auch interessant für biomedizinische oder pharmazeutische Produkte^[114,115]. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist gut. Um solche Polyester herzustellen, nutzt man heutzutage Polykondensationsreaktionen oder Ringöffnungspolymerisationen (ROP). Bei den Polykondensationsreaktionen entstehen je nach Variante verschiedene Kopplungsprodukte. Setzt man Diole mit Dicarbonsäuren um, wird Wasser abgespalten, welches kontinuierlich durch eine azeotrope Destillation aus der Reaktionsmischung entfernt werden muss, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben. Eine weitere Variante ist die Umsetzung von Säurechloriden mit Diolen, bei der dann HCl-Moleküle abgespalten werden. Als Ausgangsverbindungen eignen

sich auch Moleküle, die beide funktionelle Gruppen besitzen und somit mit sich selbst reagieren können, um das Polymer zu bilden^[116]. Die Ringöffnungspolymerisation setzt cyclische Ausgangsverbindungen voraus. Derartige Polymerisationen können mit Lactonen (cyclische Ester), Lactiden (cyclische Diester) oder Lactamen (cyclische Amide) durchgeführt werden. Bei der ROP von ϵ -Caprolacton handelt es sich um eine anionische lebende Polymerisation, d.h. es gibt keine Kettenabbruchreaktionen, sodass die Reaktion durch externen Einfluss (hier: Zugabe von Methanol) abgebrochen werden muss^[117]. Die Polykondensationsvariante findet heute hauptsächlich noch bei aromatischen Polyestern Anwendung. Aliphatische Polyester sind besser durch ROP erhältlich, da die allgemeinen Reaktionsbedingungen sanfter sind. Beispielsweise sind die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit beide niedrig^[118].



Nach Abbruch der Reaktion durch Methanol und Trocknen der Probe im Hochvakuum kann eine Gelpermeationschromatographie (GPC) durchgeführt werden. Die GPC trennt Moleküle innerhalb einer Probe nach deren Größe (hydrodynamischen Volumina) auf. Die stationäre Phase besteht aus hochvernetzten kleinen Kügelchen aus verschiedenen Polymeren oder Silikaten. Diese haben eine hochporöse Oberfläche, wobei die Porengröße je nach zu trennenden Molekülgrößen variiert. Das Trennprinzip beruht darauf, dass kleineren Molekülen mehr Volumen in der Säule zur Verfügung steht. Diese können in die Poren hineindiffundieren und treten erst wieder mit der flüssigen Phase aus, wenn sie aus diesen Poren herausdiffundieren. Großen Molekülen steht dieser Platz nicht zur Verfügung, sodass diese schneller aus der Trennsäule wieder herausgespült werden. Folglich verlassen zuerst große und dann immer kleinere Moleküle die Säule. Diese werden danach durch einen geeigneten konzentrationsabhängigen Detektor, häufig einem Brechungsindexdetektor, quantifiziert. Durch die GPC werden so beispielsweise die Molmassenmittelwerte (M_n , M_w , M_z) und die Polydispersität (PDI) bestimmt. Bei den Molmassenmittelwerten handelt es sich um Aufsummierungen der Moleküle mit verschiedenen Gewichtungen. Bei M_n liegt die

Gewichtung auf der Anzahl der Teilchen, bei M_w auf deren Masse. Die Polydispersität ist der Quotient aus M_w und M_n und sollte idealerweise 1 betragen.

$$M_n = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} m_i M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} M_i} \quad M_z = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^3}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i M_i^2}$$

n_i : Zahl der Makromoleküle in der Probe mit i Wiederholungseinheiten.

M_i : Molmasse der Makromoleküle in der Probe mit i Wiederholungseinheiten.

m_i : Masse der Makromoleküle in der Probe mit i Wiederholungseinheiten.

Es wurden wenige Tests zur Polymerisation gemacht. Die Grundfrage war lediglich die, ob diese Art von Komplexverbindungen katalytische Aktivität aufweist. Die erste Probereaktion wurde wie bei *Gong* und *Ma* beschrieben durchgeführt^[119]. Die Autoren benutzten hierbei β -Diketiminataluminiumalkylkomplexe als Katalysatoren für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton. In dieser Arbeit kam der Aluminiumkomplex **9** zum Einsatz. In 60 ml Toluol wurden 60 mmol ϵ -Caprolacton gelöst. Bei 80 °C wurden 0,6 mmol des Katalysators **9** zugegeben. Da die Temperatur mit 80 °C zu hoch gewählt wurde, war die Reaktionslösung bereits nach 45 min so viskos geworden, dass die Reaktion durch Einbringen in Methanol abgebrochen wurde. Die Ausbeute betrug hier 68%. Später wurde die Reaktion bei Raumtemperatur und bei 0 °C wiederholt. Hierbei wurden keine Ausbeuten bestimmt, da immer nur Teile der Lösung in Methanol gegeben wurden, um den zeitlichen Verlauf zu kontrollieren. Alle Proben wurden im Hochvakuum getrocknet und einer GPC-Analyse unterzogen.

Tabelle B.20: Polymerisationsversuche von ϵ -Caprolacton mit **9**.

Versuchsnummer	Toluol [ml]	ϵ -CL [mmol]	Kat. [mmol]	Temp. [°C]	Dauer [h]
1	60	60	0,6	80	0,75
2	30	30	0,3	25	17
3	30	30	0,3	25	22
4	30	30	0,3	0	10
5	30	30	0,3	0	30

Zuallererst kann man sagen, dass Verbindung **9** stellvertretend für die Alkylaluminiumtriazenide eine katalytische Aktivität bei der Polymerisation von ϵ -Caprolacton aufweist. Die Analyse der Ergebnisse zeigte, dass Versuch **1** bei einer zu hohen Temperatur und somit unkontrolliert ablief. Dies ist daran zu erkennen, dass die GPC-Analyse

eine Polymermischung anzeigt. Man kann zwei verschiedene Polymerpeaks erkennen, welche verschiedene Molmassenverteilungen und Polydispersitäten haben. Die Senkung der Temperatur bei Versuch **2** und **3** auf 25 °C brachte einen langsameren Reaktionsverlauf und einen niedrigeren Polymerisationsgrad, was man daran erkennt, dass eine homogenere Massenverteilung aber eine niedrigere mittlere Molmasse erzielt wurden. Die Versuche **4** und **5** wurden dann bei 0 °C durchgeführt. Innerhalb Reaktionszeiten von 10 bzw. 30 Stunden wurden zwar geringere Molmassen der Polymere gefunden, allerdings etwas bessere Polydispersitäten. Zusammenfassend muss gesagt werden, dass die Polymerisation mit Verbindung **9** grundsätzlich funktioniert. Die hohe Bandbreite der Polydispersionen, die bestimmt wurden, lässt nur den Schluss zu, dass die Selektivität des Katalysators relativ schwach ist. Möglicherweise liegt dies auch an Abbauprodukten des Katalysators und sonstigen Verunreinigungen, da die Verbindung empfindlich auf Sauerstoff und Wasser reagiert. Hierzu müssen genauere Polymerisationsuntersuchungen durchgeführt werden, was nicht Hauptthema dieser Arbeit sein soll.

Tabelle B.21: Ausgewählte Ergebnisse der GPC-Analysen der Versuche **1 – 5**.

Versuchsnummer	M_n	M_w	M_z	PDI (M_w/M_n)
1	$7,79 \cdot 10^7$	$8,72 \cdot 10^7$	$1,05 \cdot 10^8$	1,119(57)
	$6,76 \cdot 10^4$	$1,38 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^5$	2,041(321)
2	$1,44 \cdot 10^5$	$2,62 \cdot 10^5$	$8,14 \cdot 10^5$	1,818(133)
3	$6,80 \cdot 10^4$	$1,49 \cdot 10^5$	$3,14 \cdot 10^5$	2,194(225)
4	$1,33 \cdot 10^4$	$1,91 \cdot 10^4$	$2,57 \cdot 10^4$	1,434(372)
5	$1,28 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4$	$3,83 \cdot 10^4$	1,760(570)

B.3.12 Spektroskopische Untersuchungen der Aluminiumtriazenide

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen beschränken sich auf ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen. Bei den Verbindungen **5 – 9** ist anhand der **Tabelle B.22** gut zu erkennen, dass die Signale der Wasserstoffatome, die an das dem Aluminium benachbarte α -Alkyl-Kohlenstoffatom gebunden sind, stark in das Hochfeld verschoben vorliegen. Bei den meisten der Vergleichsverbindungen tauchen diese Signale weiter im Tieffeld auf. Besonders stark fällt dieses Phänomen auf, wenn man die Vergleichsverbindung $\text{Ph}_2\text{N}_3\text{Al}i\text{-Bu}_2$ mit der analogen Verbindung in dieser Arbeit (**9**) vergleicht. Der einzige Unterschied dieser beiden Verbindungen sind die Substituenten am Triazenidgerüst, welches einmal nur Phenylsubstituenten und bei **9** Terphenylsubstituenten trägt. Möglicherweise wird die

Hochfeldverschiebung zusätzlich zum Effekt des stark elektropositiven Aluminiumkerns durch die Ringströme der beiden Mesitylreste des Terphenyls noch verstärkt. Zumindest ist es auffällig, dass bei den terphenylsubstituierten Triazeniden die geringeren δ -Werte detektiert werden. Ähnlich verhält es sich mit den chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kohlenstoffatome, die direkt an das Aluminiumatom gebunden sind.

Bemerkenswerterweise zeigt die Verbindung des Bis-Triazenids (**13**) eine Aufspaltung des ^1H -Signals der *o*- CH_3 -Gruppen. Dies wird für andere Verbindungen (**17**, **24**, **25**) dieses Liganden ebenso gefunden. Die Aufspaltungen liegen bei Raumtemperatur zwischen 17 Hz (**13**) und 69 Hz (**17**). Bei Verbindung **17** ist diese Aufspaltung auch im ^{13}C -Spektrum zu sehen und beträgt 9 Hz. Im ^1H -NMR-Spektrum für den freien Liganden (**D**) ist keine derartige Aufspaltung nachzuweisen. Für das Alan (**11**) und das Alanat (**13**) können die Signale der Hydrid-Wasserstoffatome detektiert werden. Die Hydridresonanzen der Verbindung **12** konnten nicht beobachtet werden, was bei Alanen relativ oft der Fall ist. Durch die direkte Nachbarschaft des Aluminiumatoms mit seinem Quadrupolmoment zeigen sich die Signale stark verbreitert, sodass es schwer ist diese Signale zu erkennen. Beide Resonanzen finden sich mit 2,99 und 2,71 ppm eher hochfeldverschoben verglichen mit ähnlichen Amid- und Amidinatalanen, wo die entsprechenden Resonanzen zwischen 3,6 und 5,6 ppm liegen^[98,106,107,111,112].

Durch IR-Spektroskopie kann herausgefunden werden, ob eine Al–H-Bindung vorhanden ist und ob das entsprechende Hydrid terminal oder verbrückend ist. Die typischen Al–H-Schwingungsbanden sollten sich zwischen 2000 und 1600 cm^{-1} abzeichnen. Bei den Verbindungen **11** und **13** liegen diese bei 1868 cm^{-1} (**11**) und 1859 cm^{-1} (**13**). In Verbindung **12** kommen zwei verbrückende Wasserstoffatome und ein terminales vor, was dann zu zwei verschiedenen Schwingungsbanden führt. Diese treten konform zu früheren Veröffentlichungen bei 1743 cm^{-1} für die verbrückenden Wasserstoffatome und bei 1820 cm^{-1} für das terminale Wasserstoffatom auf^[98]. Zusätzlich zu diesen Banden taucht bei chelatisierend wirkenden Triazeniden (**5** – **11**) eine weitere charakteristische Bande der asymmetrischen NNN-Valenzschwingung bei ca. 1300 cm^{-1} auf. Diese Bande ist bei allen Aluminiumverbindungen, die eine solche Koordination eingehen, zu erkennen. Ihr Verteilungsbereich liegt zwischen 1301 und 1256 cm^{-1} . Die Substanzen, bei denen man von eher lokalisierten π -Elektronen ausgeht (**12**, **13**), sollten zwei Absorptionsbanden im Bereich von ca. 1170, 1300 – 1320 cm^{-1} zeigen^[120,121], was auch teilweise der Fall ist (**12**: 1189, 1265 cm^{-1} ; **13**: 1179, 1309 cm^{-1}). Die mittelstarke Absorptionsbande der N–H-Gruppe des

freien Liganden bei ca. 3300 cm^{-1} ist bei keiner Verbindung mehr zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass keine Reste der Wasserstoffverbindung des Liganden mehr vorhanden sind.

Da die Aluminiumverbindungen als intensiv gelbe Feststoffe vorliegen, wurden die Substanzen **5** – **10** UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Farbe lediglich durch in den sichtbaren Bereich hinein auslaufende Absorptionsbanden hervorgerufen wird. Die Absorptionsmaxima liegen zwischen 317 und 309 nm, wobei diese Banden immer eine zusätzliche Schulter im längerwelligen Bereich des Spektrums aufweisen, die sich substanzspezifisch verschiebt. Dieser Schulterbereich liegt bei den Verbindungen zwischen 351 nm (**10**) und 408 nm (**8, 9**). Die molaren Extinktionskoeffizienten liegen für alle gemessenen Verbindungen im mittleren vierstelligen Bereich. Berechnungen von *Párkányi et al.* legen nahe, dass diese Absorptionsbanden vermutlich durch π - π^* -Übergänge innerhalb des N_3 -Gerüsts hervorgerufen werden^[122].

Tabelle B.22: Ausgewählte NMR-Resonanzen in ppm der Aluminiumtriazenide.				
Verbindung	^1H : δ AlCHR 1 R 2	^{13}C : δ AlCHR 1 R 2	^1H : δ AlH	Literatur
(Me $_4$ ter) $_2$ N $_3$ AlMe $_2$ (5)	-1,13	-12,6	–	diese Arbeit
Dmp $_2$ N $_3$ AlMe $_2$ (6)	-1,28	-9,8	–	diese Arbeit
(Me $_4$ ter) $_2$ N $_3$ AlEt $_2$ (7)	-0,57	-2,1	–	diese Arbeit
Dmp $_2$ N $_3$ AlEt $_2$ (8)	-0,64	0,9	–	diese Arbeit
Dmp $_2$ N $_3$ Al <i>i</i> -Bu $_2$ (9)	-0,78	21,4	–	diese Arbeit
Dmp(Mph)N $_3$ AlMe $_2$	-1,18	-11,3	–	[79]
Dmp(Mph)N $_3$ AlEt $_2$	-0,66	-2,1	–	[79]
(Ph $_2$ N $_3$) $_2$ AlMe(3,5-Me $_2$ py)	0,14	–	–	[100]
Ph $_2$ N $_3$ Al <i>i</i> -Bu $_2$	0,49	21,9	–	[101]
(AlMe $_3$) $_2$ ^[123]	-0,37	-7,3	–	[124]
AlEt $_2$ ^[123]	0,32	1,0	–	[125]
Al <i>i</i> -Bu $_2$ ^[123]	0,24	21,4	–	[126]
Dmp $_2$ N $_3$ AlH $_2$ (11)	–	–	2,99 br	diese Arbeit
(Me $_4$ ter) $_2$ N $_3$ AlH $_3$ Li(THF) (12)	–	–	n.b. ⁱ	diese Arbeit
[<i>o,o</i> -(DmpN $_3$) $_2$ -biphenylAlH $_2$] [Li(thf) $_4$] · 3 THF (13)	–	–	2,71 br	diese Arbeit

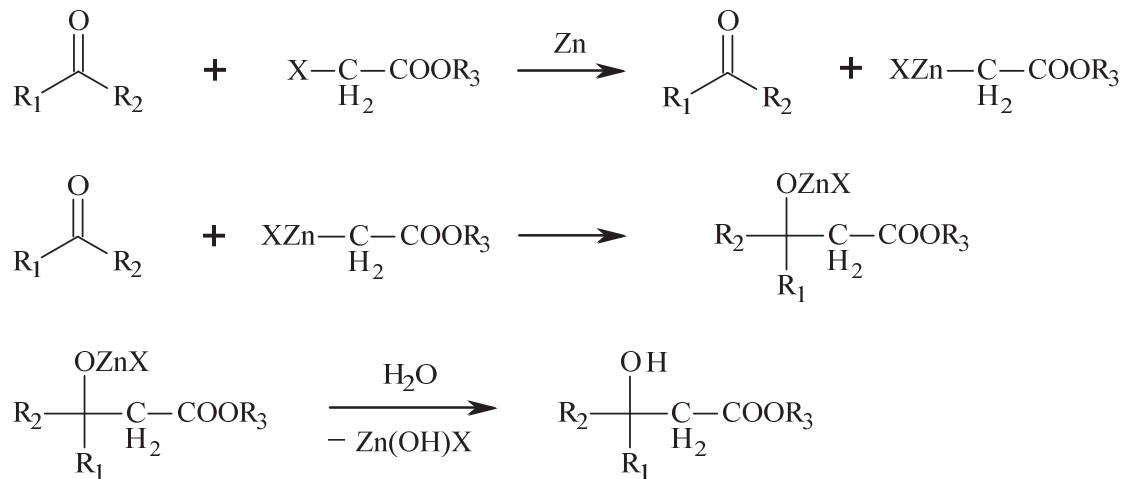
ⁱ nicht bestimmbar

B.4 Zinktriazenide

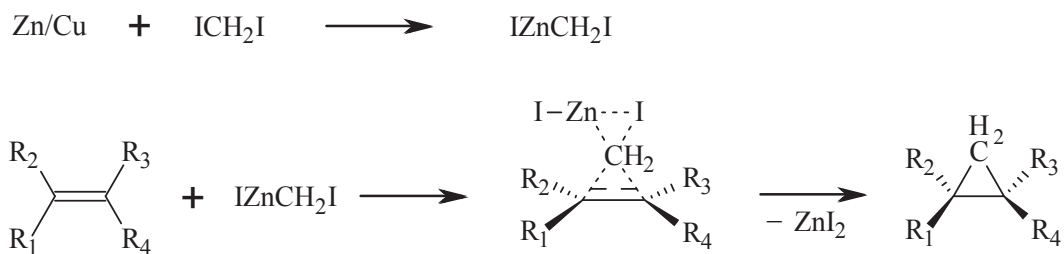
B.4.1 Einführung

Als Übergangsmetall der zwölften Gruppe mit vollständig gefüllter 3d-Unterschale ist die Chemie des Zinks durch die zwei 4s-Elektronen bestimmt, somit ähnelt das chemische Verhalten dem der Erdalkalimetalle und durch die ähnlichen Ionenradien (Mg^{2+} : CN = 6, 0,72 Å, Zn^{2+} : CN = 6, 0,74 Å)^[61] im Besonderen dem des Magnesiums. Dies sieht man beispielsweise daran, dass auch Zink den Grignardreagenzien ähnliche Verbindungen bildet und diese auch ähnliche Reaktionen eingehen (s.u. Reformatski-Reaktion, Simmons-Smith-Reaktion, Negishi-Kupplung). Bereits 1849 berichtete *Frankland* zum ersten Mal über die Darstellung von Organozinkverbindungen. Dabei handelte es sich um Dimethyl- und Diethylzink, welche er aus der Reaktion von Methyl- bzw. Ethyliodid mit elementarem Zink erhielt^[127]. Die frühzeitige Entdeckung dieser Verbindungen ist erstaunlich, da beide Produkte hochpyrophor sind und somit nur unter Luft- und Wasserausschluss gehandhabt werden können. *Frankland* gilt somit, abgesehen von *Bunsen* mit seinen Versuchen zum Kakodyl (Tetramethyldiarsan) und dessen verwandten Verbindungen und *Zeise* mit der Entdeckung des Zeise-Salzes, als einer der Pioniere der metallorganischen Chemie. Größere Bedeutung erfuhren die Zinkorganyle erst später in der organischen Chemie. Beispiele hierfür sind die Reformatski-Reaktion (1887)^[128], die Simmons-Smith-Reaktion (1958)^[129] oder die Negishi-Kupplung (1977)^[130]. **Schema B.16** zeigt eine Übersicht über die Reaktionstypen.

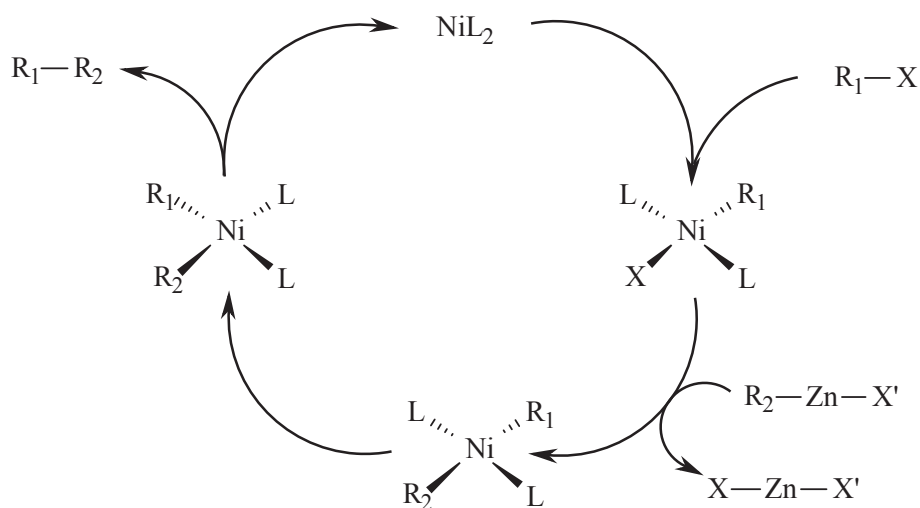
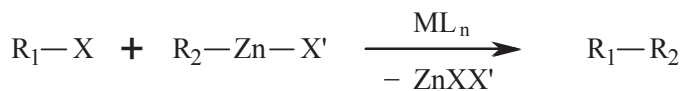
Bei der Reformatski-Reaktion tritt als reaktive Spezies ein Zinkorganyl ähnlich einem Grignard-Reagenz auf, welches durch Reaktion eines α -halogenierten Esters mit Zinkstaub erhalten wird. Wird diese Verbindung mit einem Keton bzw. Aldehyd umgesetzt, ist es möglich einen β -Hydroxyester zu synthetisieren. Bei der Simmons-Smith-Reaktion bedient man sich eines Zinkcarbenoids, das durch Reaktion von Methyleniodid und aktiviertem Zink (z.B. Zink-Kupfer-Paar) erhalten werden kann. Dieses kann nun die Doppel- bzw. Dreifachbindung eines Alkens oder Alkins angreifen und somit zu Cyclopropan- bzw. Cyclopropenderivaten führen. Durch die Negishi-Kupplung können Aryle beispielsweise aryliert, alkenyliert oder alkinyliert werden. Dazu setzt man in Gegenwart eines Nickel- oder Palladiumkatalysators ein Halogenzinkorganyl mit einem Arylhalogenid um, was dann zu einer Kreuzkupplung der beiden Edukte führt, wobei ein Organyl und ein Zinkdihalogenid entstehen. Unter anderem dafür wurde *Negishi* zusammen mit *Heck* und *Suzuki* 2010 der Nobelpreis für Chemie zuerkannt.



X = Halogenid, R₁ = Alkyl, R₂ = H, Alkyl, -OR



R₁ - R₄ = H, Alkyl, Aryl, -CO-R, -COOR, -OH, -OR, -O-CO-R, -OSi(R')₃



X = Halogenid, -OTf; X' = Halogenid; R₁ = Alkenyl, Aryl, Allyl, Alkynyl, Propargyl; R₂ = Alkenyl, Aryl, Alkyl, Allyl; M = Ni, Pd; L = z.B. PPh₃

Schema B.16: Reformatski-Reaktion (oben), Simmons-Smith-Reaktion (mitte), Negishi-Kupplung (unten).

Zink spielt auch in der Biologie als Spurenelement eine wichtige Rolle. Mit ca. 2 g Zink im Körper (70 kg) ist es eines der am häufigsten vorkommenden 3d-Metalle im Menschen. So sind viele zinkhaltige Enzyme im menschlichen Körper für den Aufbau (Synthetasen, Polymerasen, Ligasen, Transferasen) und Abbau (Hydrolasen) von essentiellen Proteinen, Lipid-Molekülen und verschiedenen bioorganischen Verbindungen wichtig. Zn^{2+} hat keine biologisch relevante Bedeutung, was Elektronentransferprozesse oder sonstige Redoxchemie im Körper betrifft. Jedoch ist Zink durch seinen Lewis-sauern Charakter prädestiniert Proteine in bestimmten Konformationen zu bringen oder zu halten, welche z.B. die Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen können. Durch dieselbe Eigenschaft wird beispielsweise auch das Hormon Insulin zu einem Hexamer zusammengelagert, indem sich drei Insulinmoleküle an ein Zinkzentrum anordnen. Unter diesen Enzymen sind u.a. Alkoholdehydrogenase, zinkhaltige Kollagenase, Carboanhydrasen und Carboxypeptidasen zu finden. Auf dem Austausch von Zn^{2+} -Ionen durch Cd^{2+} - und Hg^{2+} -Ionen beruhen auch deren toxische Wirkung auf den Menschen^[131].

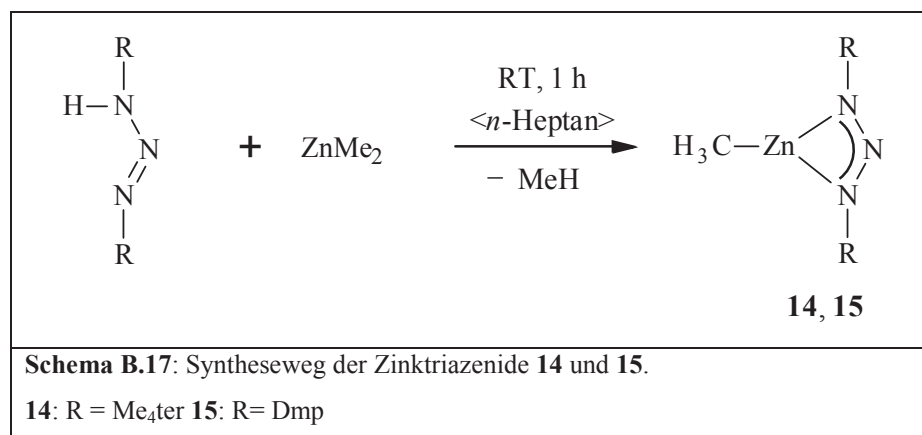
Unsere Forschungsinteressen liegen in der Synthese neuartiger Zinkverbindungen, welche durch sterisch anspruchsvolle Triazenide stabilisiert werden. Der Nutzen solcher Komplexe liegt wie auch bei den zuvor besprochenen Metalltriazeniden hauptsächlich in der Möglichkeit diese als homogene Katalysatoren in verschiedenen Polymerisationsreaktionen einzusetzen. Als Beispiel sei hier die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Estern erwähnt, wozu es zahlreiche Beispiele in der Literatur gibt^[132a-f]. Ebenso ist es möglich Copolymerisationen von Epoxiden mit CO_2 durchzuführen^[133a-c]. Weiter können Zinkkomplexe mit monoanionischen N-Liganden auch für CVD- und ALD-Methoden (chemical vapour deposition, atomic layer deposition) herangezogen werden^[134a,b]. Da Stickstoff schwächer koordinierend wirkt als Sauerstoff, geht man davon aus, dass die entsprechenden Komplexe bei tieferen Temperaturen verdampft werden können als dies bei Oxokomplexen der Fall ist und werden deshalb als mögliche CVD-Vorstufen gehandelt^[134b].

In der Literatur sind erstaunlich wenige strukturell charakterisierte Amidinat- oder Triazenidkomplexe des Zinks zu finden. Dabei handelt es sich um etwas mehr als zwanzig Zinkamidinate^[135a-d,85j,141] und gerade einmal ein Zinktriazenid^[78]. Dieses eine Zinktriazenid wurde von *Nimitsiriwat et al.* veröffentlicht. Es handelt sich bei dieser Verbindung um einen homoleptischen Bistriazenidkomplex ($(\text{Dipp}_2\text{N}_3)_2\text{Zn}$, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl). Uns ist es gelungen verschiedene heteroleptische Zinkalkylkomplexe (**14** – **18**, **20**), sowie ein Kaliumdiiodozinkat (**19**) zu synthetisieren (**Schema B.17** – **B.19**). Dabei kamen sowohl

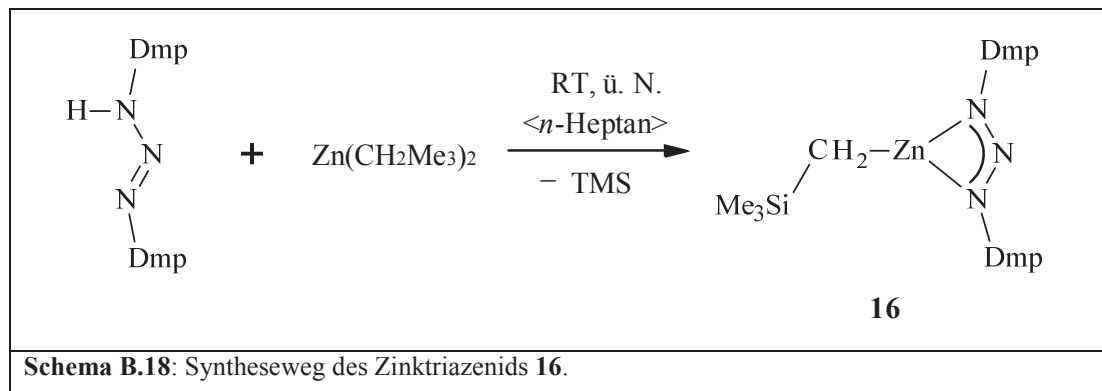
monofunktionelle als auch bifunktionelle Triazene zum Einsatz. Die Verbindungen **14** und **15** sind heteroleptische solvensfreie Zinkmethyltriazenide und bei Verbindung **16** handelt es sich um einen Zinktriazenidkomplex, bei der das Zinkatom noch einen CH_2SiMe_3 -Substituenten trägt. Durch Reaktionen von Dimethylzink mit den Bis-Triazenen **D** und **E** entstanden die Produkte **17**, **18** und **20**. Alle drei Produkte sind mehrkernig, **17** ähnelt dabei den Verbindungen **14** und **15** und besteht aus einem Liganden der zwei Zinkmethylgruppen koordiniert. Verbindung **18** besteht aus zwei Liganden, die zum einen jeweils eine Zinkmethylgruppe und zusätzlich beide noch dasselbe Zinkatom koordinieren. Durch den Einsatz des Triazens **E** bildete sich ein dreikerniger cyclischer Komplex, bestehend aus drei verbrückenden Liganden und drei Zinkatomen. Bei einem Reduktionsversuch eines Zinkiodotriazenids wurde das Kaliumdiiodozinkat **19** gebildet.

B.4.2 Synthese der Zinktriazenide

In dieser Arbeit wurden verschiedene Zinktriazenide dargestellt. Die Verbindungen **14** – **18** und **20** wurden durch Säure-Base-Reaktionen erhalten. Die beiden Zinkalkyltriazenide **14** und **15** wurden durch eine simple Reaktion der entsprechenden Triazene **C** und **B** mit Dimethylzink bei Raumtemperatur synthetisiert. Als Lösungsmittel diente *n*-Heptan. Dimethylzink wurde als 1,6 M Lösung in Toluol eingesetzt. Praktischerweise wird bei diesen Reaktionen lediglich Methan als Kopplungsprodukt erhalten, dessen Entweichen das Reaktionsgleichgewicht, sofern überhaupt nötig, auf die Seite der Produkte verschiebt und keine Verunreinigungen hinterlässt. Beide Verbindungen waren in guten Ausbeuten synthetisierbar und konnten aus *n*-Heptan heraus kristallisiert werden.



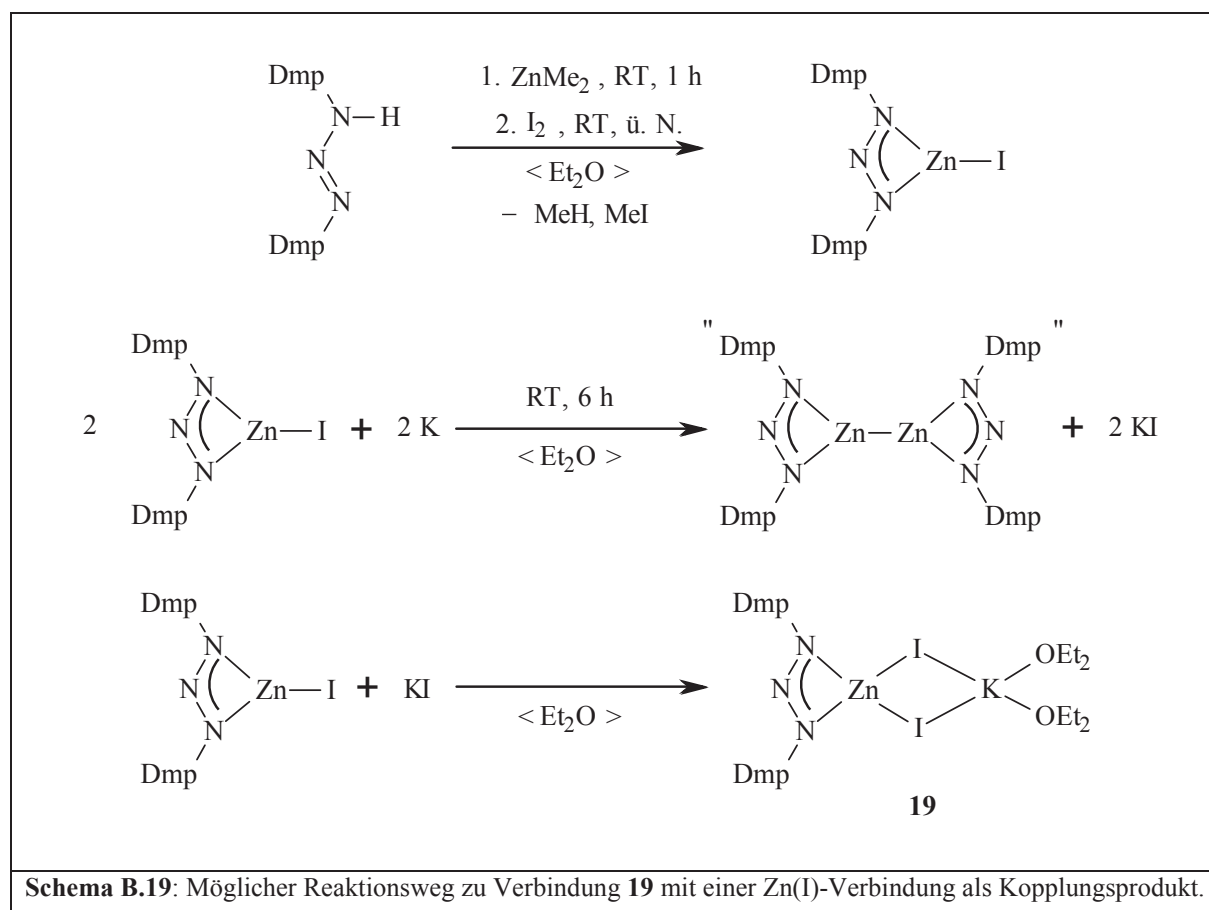
Die Verbindung **16** wurde in einer Reaktion des Triazens **B** mit reinem Bis(trimethylsilylmethylen)zink ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$) erhalten. Als Kopplungsprodukt wird hier Tetramethylsilan (TMS) erhalten. Dazu wurde bei Raumtemperatur das Triazen in *n*-Heptan vorgelegt und die einfache stöchiometrische Menge $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ zugegeben. Nach dem Rühren über Nacht und anschließendem Auflösen durch Erhitzen der Lösung konnten beim Abkühlen kleine fahlgelbe Nadeln von Verbindung **16** in guter Ausbeute erhalten werden.



Die beiden Produkte **17** und **18** konnten nicht getrennt hergestellt werden. Bei der Reaktion des Bis-Triazens **D** mit zwei Äquivalenten Dimethylzink in Toluol bei Raumtemperatur kam es sowohl zur gewünschten Reaktion mit Verbindung **17** als Produkt als auch zu einer Nebenreaktion, bei der jeweils eine Triazenidgruppe zweier verschiedener Bis-Triazene dasselbe Zinkatom chelatisiert und die beiden verbleibenden Triazenidgruppen jeweils ein Zinkatom koordinieren, welches noch eine Methylgruppe trägt. Alle Versuche **18** separat darzustellen sind leider fehlgeschlagen. Verschiedene Ansätze wurden hierfür getestet. Es wurde versucht durch gezieltes Einsetzen eines Unterschusses an Dimethylzink die Verbindung **18** zu erhalten. Dazu wurde **D** in Toluol vorgelegt und zu dieser Lösung die 1,5-fache Menge an Dimethylzink sehr langsam über einen Zeitraum von zwei Stunden zugegeben. Leider konnten anschließend keine geeigneten Kristalle für die Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die NMR-Spektroskopische Untersuchung zeigte mehrere Produkte, wobei allerdings nicht herausgefunden werden konnte, um welche Produkte es sich genau handelt. Um Verbindung **17** gezielt herzustellen, wurde versucht zu einer vorgelegten Dimethylzinklösung in Toluol langsam das Bis-Triazen zuzutropfen, sodass ständig ein geringer Dimethylzinküberschuss vorlag und die Reaktion eines zweiten Moleküls von **D** mit der Methylgruppe eines bereits koordinierten Zinkatoms unterbunden werden sollte. Aber auch hier entstanden mehrere Produkte, welche nicht eindeutig definiert werden konnten (s. **B.4.10**). Anschließend wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass es sich

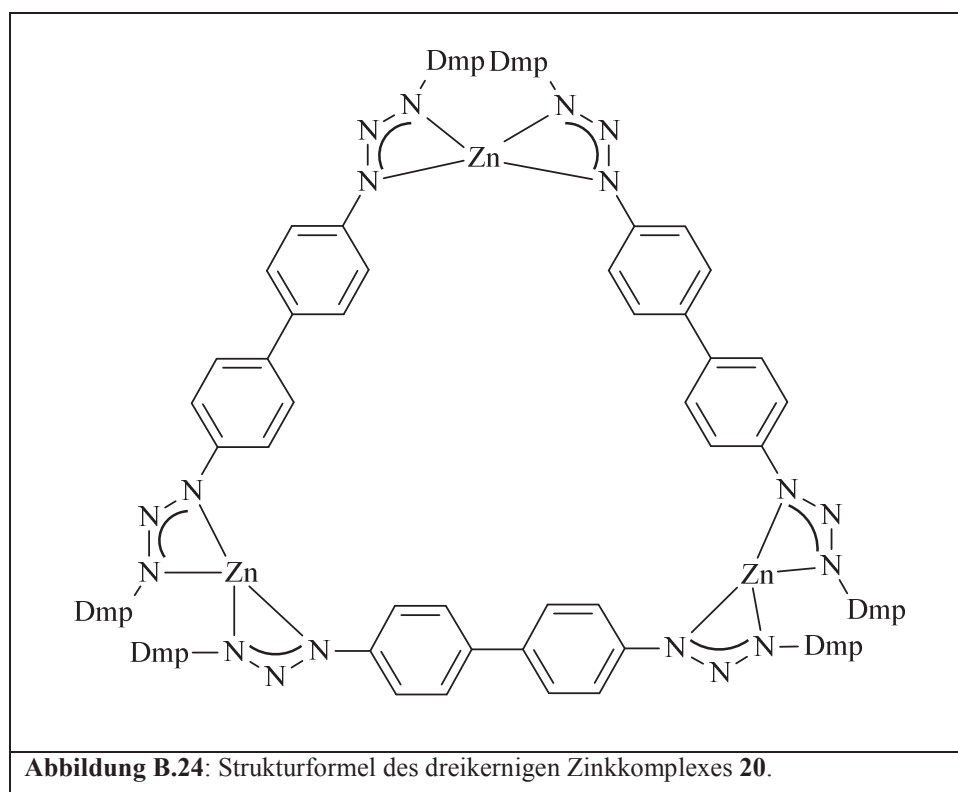
hier um interne Ligandenaustauschreaktionen handeln könnte, welche in Richtung des Produkts **18** und anderen mehrkernigen Komplexen verschoben werden, sobald am Ende durch Einengen der Reaktionslösung Dimethylzink aufgrund dessen niedrigen Siedepunktes von $46\text{ }^{\circ}\text{C}^{[136]}$ aus der Lösung entfernt wurde. Durch den Versuch **17** gezielt herzustellen, indem ein zehnfacher Überschuss von Dimethylzink mit Triazen **D** in *n*-Heptan zur Reaktion gebracht wurde und die Kristallisation des Produkts bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ stattfand, um das Verringern des Lösungsmittelvolumens zu umgehen, wurde die These der Ligandenumverteilung wahrscheinlich bestätigt. NMR-Spektroskopische Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass es sich bei der synthetisierten Verbindung ausschließlich um das Produkt **17** handelt.

Bei dem Versuch eine in situ hergestellte Zinkiodidverbindung ($\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnI}$) mit Hilfe von elementarem Kalium als Reaktionspartner zu reduzieren, um eine Zink(I)-Verbindung zu erhalten, in der eine Zink-Zink-Bindung ausgebildet wird, wurde die Verbindung **19** ($\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnI}_2\text{K}(\text{OEt}_2)_2$) erhalten. Es handelt sich hierbei um ein zweikerniges Produkt, bei dem ein durch ein Triazenid koordiniertes Zinkatom über zwei Iodatome mit einem Kaliumatom verbrückt ist, welches seinerseits noch von je einem Sauerstoffatom zweier Diethylethermoleküle koordiniert wird (**Schema B.19**).



Das Vorhandensein von Kaliumiodid in der Reaktionsmischung zeigt, dass die eingesetzte Zinkiodidverbindung teilweise durch das Kalium reduziert wurde. Das Kopplungsprodukt der angestrebten Reaktion (Kaliumiodid) reagierte anschließend mit dem Edukt zur Verbindung **19**. Ein letztendlicher Beweis für die Existenz dieses Zielprodukts mit einer Zink-Zink-Einfachbindung ist dies natürlich nicht. Allerdings zeigt es, dass die Reduktion solcher Moleküle mit elementarem Kalium offensichtlich möglich ist.

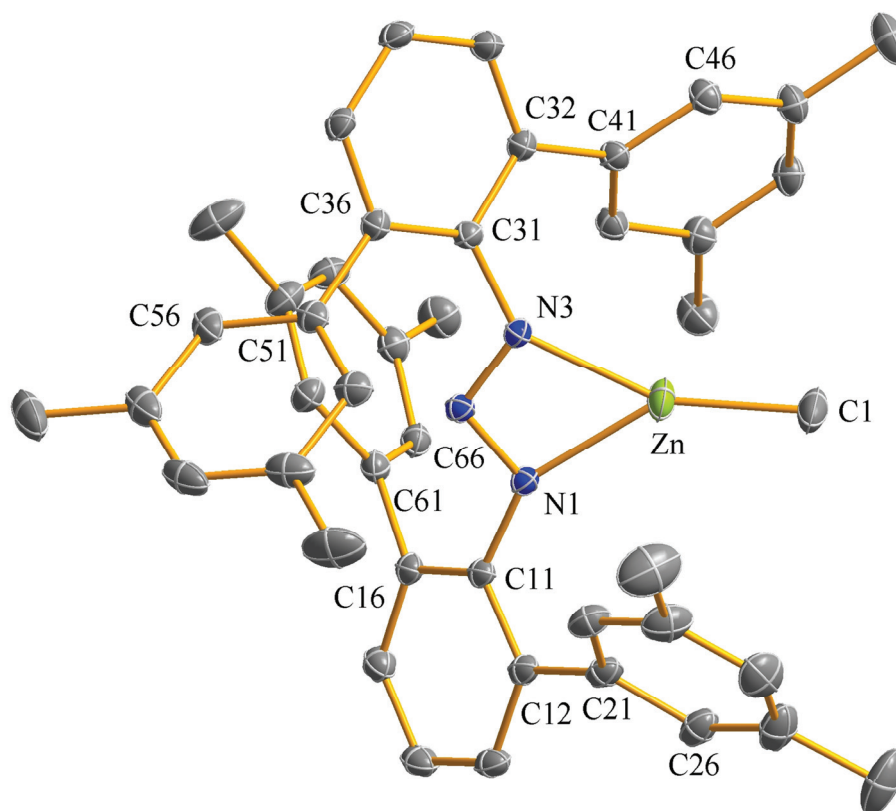
Setzt man ein Äquivalent des Triazens **E** in einer *n*-Heptan/Toluol-Mischung mit einem Äquivalent Dimethylzink um und lässt das Produkt in THF auskristallisieren, erhält man einen dreikernigen Zinkkomplex, bei dem jeweils zwei Zinkatome über einen Bis-Triazenidliganden verknüpft sind (**20**). Da hierbei relativ große Hohlräume innerhalb des Moleküls entstehen, kommt es zu einer Kokristallisation von 3 Toluolmolekülen, die zum Teil in der "dreieckigen Tasche" (s. **Abb. B.24**) des Moleküls angeordnet sind.



Bemerkenswert ist, dass sich gerade ein dreikerniges cyclisches System bildet. Es gibt zahlreiche weitere Anordnungsmöglichkeiten. Dass nur ein Molekül des Bis-Triazens mit einem Molekül Dimethylzink reagiert, ist sehr unwahrscheinlich, da die beiden Triazengruppen jeweils an der *para*-Position eines Biphenyls sitzen und sie dadurch räumlich sehr weit auseinanderliegen. Zusätzlich ist dieses Biphenylgerüst nicht in der Lage sich so

weit zu "verbiegen", dass dasselbe Zentralatom koordiniert werden kann. Somit ist das Bis-Triazen kein Chelatligand im eigentlichen Sinne. Denkbar ist ein zweikerniger Komplex, bei dem zwei Zinkatome durch zwei Bis-Triazenide verbrückt sind. Aber auch größere Komplexe mit drei und mehr Kernen sind denkbar. Diese sind dann z.B. cyclisch angeordnet. Möglich erscheinen aber auch lineare Oligo- und Polymere, bei denen dann Zinkmethylgruppen den Anfang und das Ende dieser Ketten bilden.

B.4.3 Kristallstruktur von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{ZnMe}$ (**14**)



Zn–C1	1,9291(17)	N1–Zn–N3	60,86(5)
Zn–N1	2,0819(13)	N1–Zn–C1	144,88(7)
Zn–N3	2,0442(12)	N3–Zn–C1	153,36(8)
N1–N2	1,2988(17)	N2–N1–C11–C16	54,16(18)
N2–N3	1,3050(17)	N2–N3–C31–C36	51,0(2)

Abbildung B.25: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **14**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

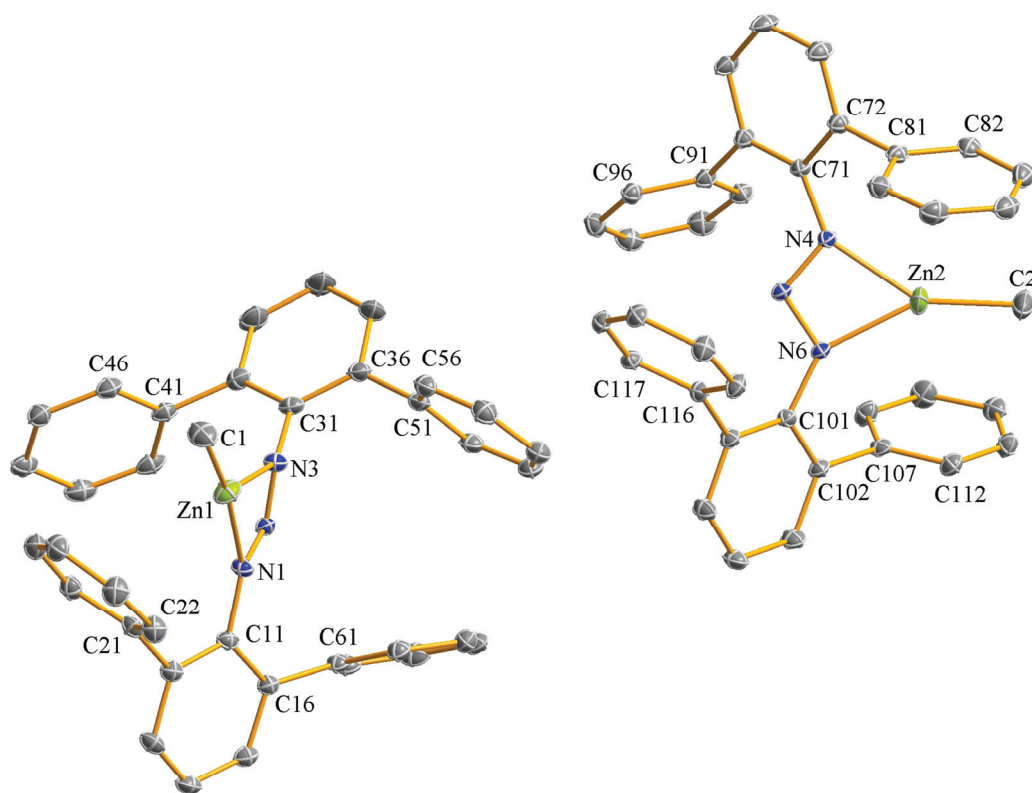
Verbindung **14** bildet in *n*-Heptan gelbe Kristalle. Diese Kristalle sind aus quasi monomeren Molekülen von **14** aufgebaut. Die nächste intermolekulare Wechselwirkung ist die des Zinkatoms mit dem Methylkohlenstoffatom C451 des Nachbarmoleküls, welches durch die Symmetrieoperation $-x + 2, -y + 2, -z + 1$ dargestellt wird ($Zn-C451' = 4,04 \text{ \AA}$). Die einzelnen Moleküle ordnen sich gemäß der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ an. Es handelt sich bei Verbindung **14** um eine einfache Organozinkverbindung, welche aus einem η^2 -koordinierenden Triazenidliganden, einem Zinkatom als Metallzentrum und einem Methylsubstituenten aufgebaut ist. Die Koordinationssphäre des Zinkatoms kann folglich als trigonal planar beschrieben werden. Der Bisswinkel des Triazenids ist mit $60,86(5)^\circ$ relativ klein. Die beiden übrigen Winkel, welche durch die Methylgruppe und jeweils ein terminales Stickstoffatom aufgespannt werden, unterscheiden sich um ca. $8,5^\circ$ ($N1-Zn-C1: 144,88(7)^\circ$, $N3-Zn-C1: 153,36(8)^\circ$), d.h. C1 unterliegt einer Abknickbewegung. Betrachtet man die von den Atomen Zn, N1 und N3 aufgespannte Ebene, so liegt die Methylgruppe um ca. $0,18 \text{ \AA}$ über- bzw. unterhalb dieser. Das Zinkatom selber ragt nur wenig aus der N_3 -Ebene heraus ($0,02 \text{ \AA}$). Das Ausweichen von C1 ist womöglich durch abstoßende Kräfte des Arylringes C41→46 erklärbar. Der Abstand des Schwerpunkts der Kohlenstoffatome C41→46 zum Methylkohlenstoffatom C1 ist mit $3,85 \text{ \AA}$ in dieser Struktur kürzer als der entsprechende Abstand zum Schwerpunkt der Atome C21→26 mit $3,91 \text{ \AA}$. Angenommen C1 führt keine Ausweichbewegung durch, dann wäre der Abstand zum Ring C41→46 noch kürzer und die abstoßenden Kräfte würden zunehmen. Die Koordination des Zinkatoms an das Triazenidrückgrat ist mit einem Bindungslängenunterschied zwischen N1 bzw. N3 und Zn von ca. $0,04 \text{ \AA}$ leicht asymmetrisch ($Zn-N1: 2,0819(13) \text{ \AA}$, $Zn-N3: 2,0442(12) \text{ \AA}$). Die Bindungslängen in der N_3 -Einheit sind allerdings innerhalb der Fehlergrenzen identisch, sodass man von einer vollständigen Delokalisierung der negativen Ladung ausgehen kann. Somit kann eine teilweise Lokalisierung der negativen Ladung nicht die Ursache der asymmetrischen Koordination von Zn sein. Die beiden Terphenylsubstituenten der terminalen Stickstoffatome sind so gegeneinander verdreht, dass sie sich am wenigsten gegenseitig behindern ($N2-N1-C11-C16: 54,16(18)^\circ$, $N2-N3-C31-C36: 51,0(2)^\circ$). An den Ausrichtungen der terminalen Arenringe der Terphenylsubstituenten gegenüber den zentralen Arenringen fällt auf, dass die Ringe, die in Richtung des Zentralatoms zeigen, einen geringeren Winkelⁱ gegenüber dem zentralen Ring einnehmen als die dem Zentralatom abgewandten ($C1x/C2x: 51,2^\circ$, $C3x/C4x: 45,1^\circ$, $C3x/C5x: 65,8^\circ$, $C1x/C6x: 69,9^\circ$). Dies müsste bedeuten, dass es zu zusätzlichen anziehenden Wechselwirkungen der

ⁱ Winkel der beiden Flächennormalen benachbarter Arenringe

π -Elektronensysteme der dem Zn zugewandten Ringe zum Zinkatom kommt. Dadurch wird dann folglich das Zentralatom besser abgeschirmt und zusätzlich koordinativ abgesättigt.

Tabelle B.23: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **14**.

Summenformel	C ₄₅ H ₄₅ N ₃ Zn	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	693,21	Daten / Parameter	9135 / 451
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,029
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0355 / 0,0973
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,1298 / 0,1053
Metrik [Å, °]			
a	36,148(2)	α	90,00
b	11,2254(6)	β	91,974(2)
c	18,7358(11)	γ	90,00

B.4.4 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnMe}$ (**15**)

Zn1–C1	1,9312(19)	N1–Zn1–N3	60,48(5)
Zn2–C2	1,927(2)	N1–Zn1–C1	168,19(8)
Zn1–N1	1,9909(13)	N3–Zn1–C1	131,29(8)
Zn1–N3	2,1692(14)	N4–Zn2–N6	61,18(5)
Zn2–N4	2,0838(13)	N4–Zn2–C2	147,66(8)
Zn2–N6	2,0419(13)	N6–Zn2–C2	151,15(8)
N1–N2	1,3159(19)	N2–N1–C11–C16	37,1(2)
N2–N3	1,2882(18)	N2–N3–C31–C32	70,6(2)
N4–N5	1,3061(18)	N5–N4–C71–C76	–44,6(2)
N5–N6	1,3167(17)	N5–N6–C101–C106	–38,8(2)

Abbildung B.26: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] der beiden unabhängigen Moleküle von **15**. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die Verbindung kristallisiert aus *n*-Heptan in kleinen hellgelben Kristallen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Festkörper kommen zwei voneinander unabhängige monomere Moleküle vor, zwischen denen keine signifikanten Wechselwirkungen herrschen. Am nächsten kommen sich die beiden Kohlenstoffatome C55 und C95 der beiden Moleküle. Die unabhängigen Moleküle sind in **Abbildung B.26** gezeigt. Es gibt mitunter starke Unterschiede zwischen

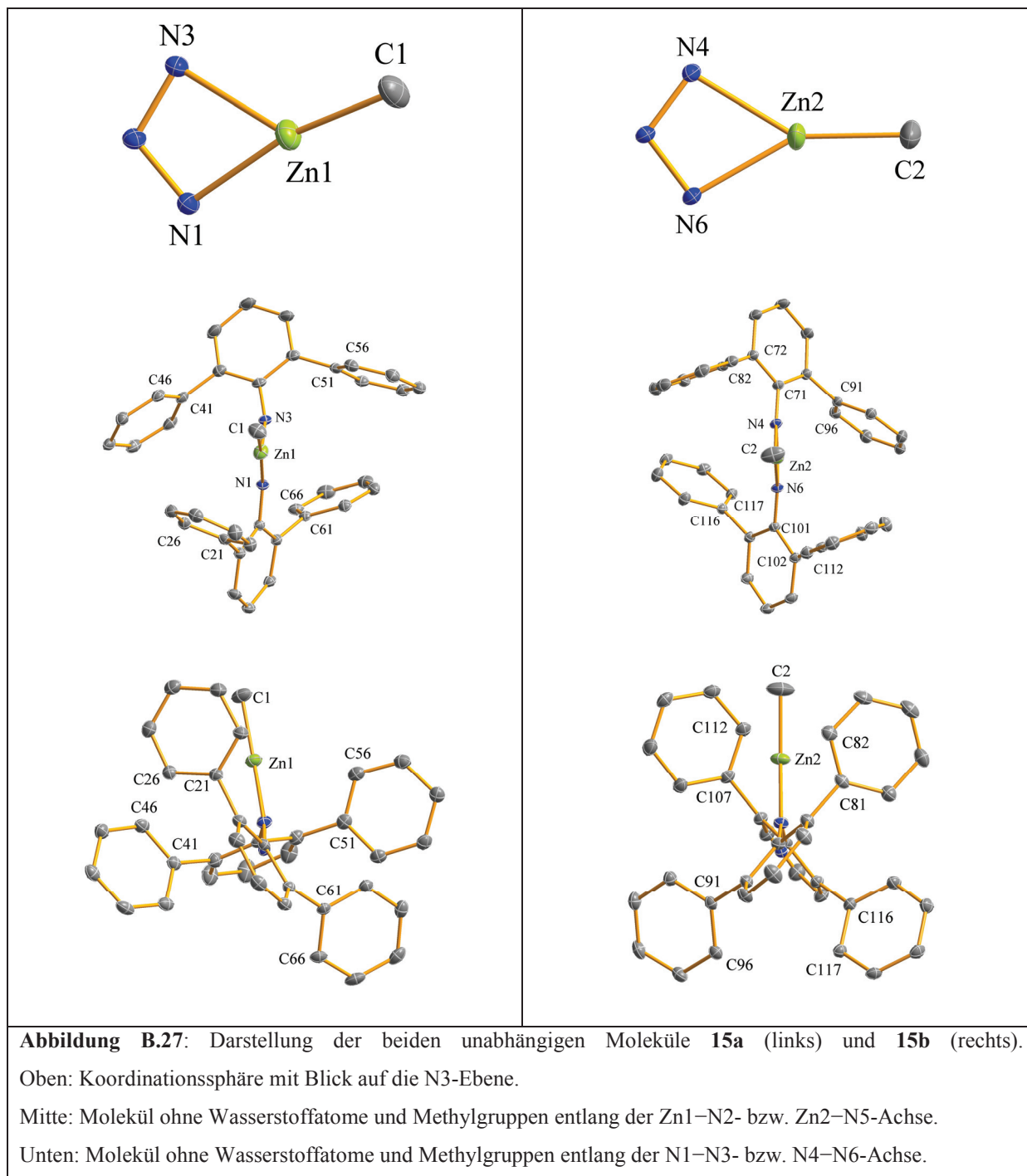
beiden Molekülen, weswegen hier beide diskutiert und verglichen werden sollen. Das Molekül mit Zn1 als Zentralatom wird im Folgenden als **15a** und das mit Zn2 als Zentralatom als **15b** bezeichnet. Zur besseren Übersicht sind beide gesondert in **Abbildung B.27** dargestellt. Die nächsten Nachbarmoleküle tauchen in einem Abstand von 4,0 und 4,8 Å auf (Zn1–C221(–x + 1, –y, –z + 1,); Zn2–C821(–x, –y + 1, –z + 2)). Beide Moleküle bestehen aus einem Zinkatom, welches durch einen Triazenidliganden η^2 -gebunden ist und zusätzlich eine Methylgruppe trägt. Somit tritt jeweils eine quasi trigonal planare Koordinationssphäre auf. Der Bisswinkel des Triazenids in **15a** beträgt $60,48(5)^\circ$ und bei **15b** $61,18(5)^\circ$. Die Methylgruppe nimmt bei **15b** eine mittige Stellung ein und spannt mit den beiden Stickstoffatomen zwei ähnliche Winkel auf (N4–Zn2–C2: $147,66(8)^\circ$, N6–Zn2–C2: $151,15(8)^\circ$). In **15a** ist ein Abknicken der Zn1–C1-Bindung zu erkennen, was zu zwei sehr unterschiedlichen Winkeln zwischen C1 und den terminalen Stickstoffatomen des Triazenids führt (N1–Zn1–C1: $168,19(8)^\circ$, N3–Zn1–C1: $131,29(8)^\circ$) (**Abb. B.27** oben). Dieses Phänomen liegt wohl darin begründet, dass der Mesitylrest C21→C26 näher an das Methylkohlenstoffatom C1 heranreicht als entsprechende Ringe an C2 (X1–C1: 3,52 Å, X2–C2: 3,87 Å, X3–C2: 4,07 Å)ⁱ. Zusätzlich hierzu wird das Kohlenstoffatom C2 von zwei Seiten durch einen Mesitylring flankiert und C1 nur von einer Seite, was dazu führt, dass diese Methylgruppe eine Ausweichbewegung vollziehen kann, die nicht durch Abstoßung aufgrund eines anderen Rings unterbunden wird (**Abb. B.27** Mitte). Dieselbe Tatsache führt auch dazu, dass Zn1 nicht in der N₃-Ebene des Liganden liegt und aus dieser ungefähr 0,3 Å herausragt. Bei Zn2 ist das nicht der Fall. Die Abstände der Zinkatome zu den Methylkohlenstoffatomen sind bei beiden Verbindungen ähnlich (Zn1–C1: 1,9312(19) Å, Zn2–C2: 1,927(2) Å), aber auch kürzer als bei vergleichbaren Verbindungen (s. **Tab. B.30**). Unterschiede zeigen sich ferner in der Koordination der Zentralatome durch die beiden Triazenide. Während die Koordination in **15b** nahezu symmetrisch ist (Zn2–N4: 2,0838(13) Å, Zn2–N6: 2,0419(13) Å), zeigt sich bei **15a** eine stärkere Asymmetrie (Zn1–N1: 1,9909(13) Å, Zn1–N3: 2,1692(14) Å). Die Bindungslängen innerhalb der beiden Triazenideinheiten sind bei **15a** (N1–N2: 1,3159(19) Å, N2–N3: 1,2882(18) Å) unterschiedlicher als bei **15b** (N4–N5: 1,3061(18) Å, N5–N6: 1,3167(17) Å). Beide Einheiten haben Anzeichen einer Delokalisation der Elektronen, allerdings kann man aufgrund der N–N-Bindungslängen auch Anzeichen einer geringen Lokalisation der negativen Ladung an den Stickstoffatomen N1 und N6 finden. Der Unterschied in den Abständen zwischen den Stickstoffatomen selber und zwischen diesen und den Zinkatomen sprechen ebenso für eine

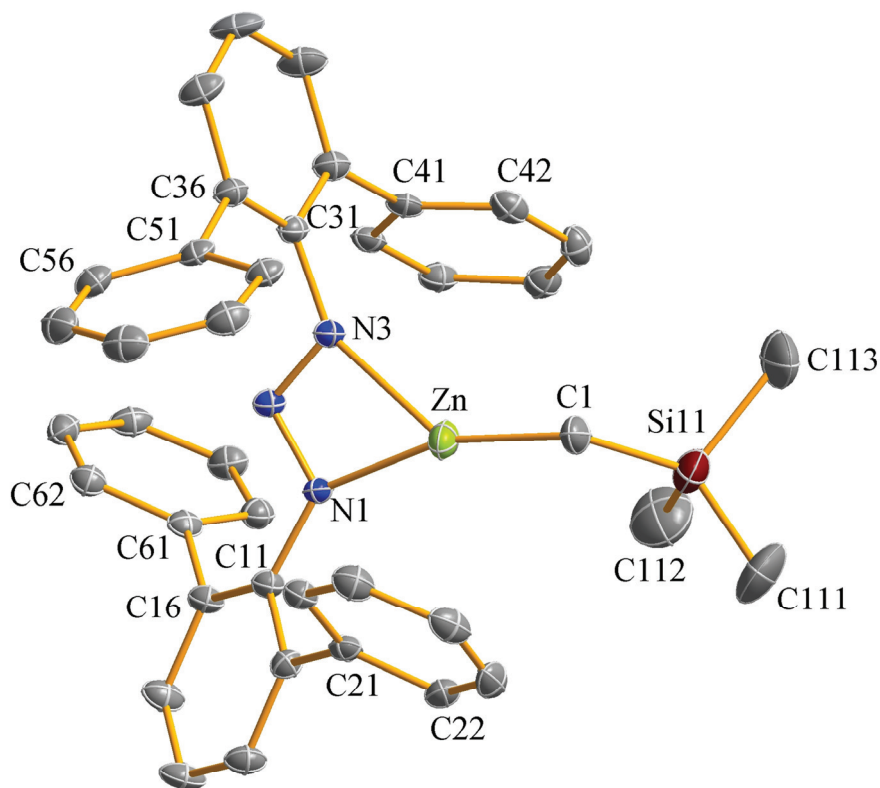
ⁱ X1, X2 bzw. X3 bezeichnen die Schwerpunkte der Ringatome C21→C26, C81→C86 bzw. C107→C112.

leichte Lokalisierung der Ladung. Der gravierendste Unterschied zwischen beiden Molekülen besteht wohl in der Anordnung der Terphenylsubstituenten an den Triazenrückgraten (**Abb. B.27** unten). In **15a** sind beide Substituenten so zueinander verdreht, dass nur ein Mesitylring in Richtung des Zentralatoms steht, in **15b** so, dass zwei Mesitylreste Richtung Zn2 gedreht sind. Dies ist an den entsprechenden Torsionswinkeln abzulesen (N2–N1–C11–C16: 37,1(2)° N2–N3–C31–C32: 70,6(2)°, N5–N4–C71–C76: –44,6(2)°, N5–N6–C101–C106: –38,8(2)°). Sowohl in **15a** als auch in **15b** weicht jeweils nur ein Mesitylring stark von der orthogonalen Stellung gegenüber dem zentralen C₆H₃-Ring des Terphenyls ab (**15a**: 66,1°, 81,4°, 87,7°, 89,4°, **15b**: 71,6°, 80,9°, 81,0°, 85,5°). Dies sind die Ringe C61→C66 und C91→C96. Zusammenfassend muss man sagen, dass es bemerkenswerte Unterschiede zwischen beiden Konformeren gibt. Trotz allem liegen beide gleichzeitig vor und bilden einen Mischkristall. Das bedeutet, dass **15a** und **15b** energetisch gesehen nicht weit auseinanderliegen, da sonst eine Konformation deutlich bevorzugt werden müsste.

Tabelle B.24: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **15**.

Summenformel	C ₉₈ H ₁₀₆ N ₆ Zn ₂	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1498,63	Daten / Parameter	23182 / 976
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,016
Kristallsystem	triklin	R1	0,0457 / 0,0701
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1298 / 0,1385
Metrik [Å, °]			
a	10,8620(3)	α	82,994(2)
b	16,4533(4)	β	89,083(2)
c	23,9100(7)	γ	80,056(2)



B.4.5 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3$ (**16**)

Zn–C1	1,939(2)	Zn–C1–Si11	119,15(14)
Zn–N1	1,9992(15)	C1–Si11–C111	109,53(17)
Zn–N3	2,1299(16)	C1–Si11–C112	112,58(15)
C1–Si11	1,847(2)	C1–Si11–C113	110,28(13)
N1–N2	1,318(2)	C111–Si11–C112	109,06(19)
N2–N3	1,290(2)	C111–Si11–C113	107,37(17)
N1–Zn–N3	60,95(6)	C112–Si11–C113	107,86(19)
N1–Zn–C1	162,39(8)	N2–N1–C11–C16	44,7(3)
N3–Zn–C1	136,67(8)	N2–N3–C31–C36	83,9(2)

Abbildung B.28: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **16**. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen an den Arenringen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

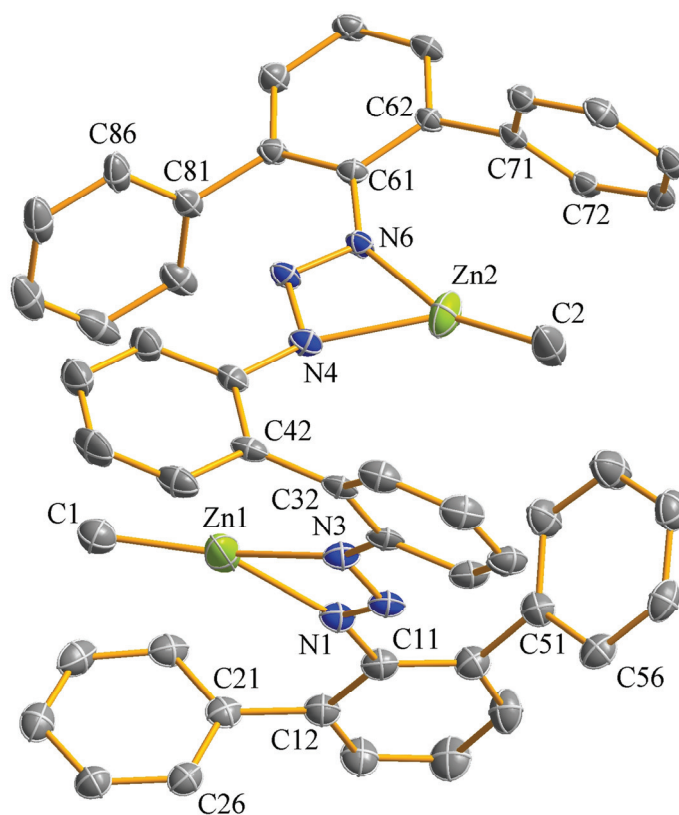
Die kleinen gelben Kristalle der Verbindung **16** bildeten sich in *n*-Heptan als Lösungsmittel. Die Anordnung der monomeren Moleküle im Festkörper folgt der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Es sind keine merklichen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen festzustellen. Das Zinkatom wird durch einen η^2 -gebundenen Triazenidliganden und einer Trimethylsilylmethylgruppe koordiniert. Daraus resultiert eine trigonal planare Umgebung des Metallatoms, wobei diese durch den kleinen Bisswinkel des Triazenids

verzerrt ist. Der Chelatisierungswinkel des Triazenids beträgt in dieser Verbindung $60,95(6)^\circ$, wodurch die beiden restlichen Interligandwinkel aufgeweitet sein müssen. Dies ist auch sichtbar der Fall (N1-Zn-C1 : $162,39(8)^\circ$, N3-Zn-C1 : $136,67(8)^\circ$). Auffällig ist der große Unterschied zwischen den beiden Winkeln. Dieser kommt durch das Ausweichen der Trimethylsilylmethylgruppe zustande. Aufgrund der Ausrichtung des Mesitylrings $\text{C21} \rightarrow \text{C26}$ kommt es zu sterisch bedingten Wechselwirkungen, die durch dieses Ausweichen minimiert werden sollen. Das Zentralatom liegt nicht genau in der N_3 -Ebene, sondern ragt um ca. $0,12 \text{ \AA}$ aus dieser heraus. Die Bindung zum Triazenidliganden ist als asymmetrisch anzusehen, dabei ist die Bindung zu N1 mit $1,9992(15) \text{ \AA}$ wesentlich kürzer als die zu N3 mit $2,1299(16) \text{ \AA}$. Wird die symmetrische Substitution des Triazenidrückgrats betrachtet, ist es verwunderlich, dass diese beiden Bindungen verschieden lang sind. Allerdings zeigen sich hier wieder stark unterschiedliche NNCC-Torsionswinkel, wodurch es, wie zuvor erwähnt, zu unterschiedlichen Wechselwirkungen der π -Elektronensysteme der *m*-Terphenylsubstituenten und des N_3 -Gerüsts kommt. Durch die nahezu orthogonale Stellung des Arylrings $\text{C31} \rightarrow \text{C36}$ zum N_3 -Rückgrat ergeben sich geringere Wechselwirkungen der beiden Systeme und das Stickstoffatom N3 zeigt verglichen mit N1 geringere Nukleophilie, sodass die Bindung Zn-N1 kürzer vorliegt als Zn-N3 . Zusätzlich sind die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen ebenfalls unterschiedlich N1-N2 : $1,318(2) \text{ \AA}$, N2-N3 : $1,290(2) \text{ \AA}$, was wiederum auf eine teilweise Lokalisation der negativen Ladung an N1 schließen lässt und die beobachtete verkürzte Bindung mit erklären würde. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den Abständen der Terphenylsubstituenten zu den terminalen Stickstoffatomen wider, die Bindung N1-C11 ist mit $1,412(2) \text{ \AA}$ durchaus kürzer als N3-C31 mit $1,439(2) \text{ \AA}$. Der Zink-Kohlenstoff-Abstand ist in dieser Verbindung mit $1,939(2) \text{ \AA}$ größer als bei **15**. Verglichen mit bereits veröffentlichten, ähnlichen Verbindungen ist dieser Wert vergleichbar. Das Zinkalkylamidinat $[\text{Zn}\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr})_2\}\text{Me}]_2$ zeigt mit $1,987(5) \text{ \AA}$ eine verlängerte Bindung, so auch die beiden Zinkalkyldiketimate $\text{HC}(\text{CMeNDipp})_2\text{ZnEt}$ (Zn-C : $1,963(5) \text{ \AA}$) und $\text{HC}(\text{CPhNSiMe}_3)_2\text{ZnEt}(\text{THF})$ (Zn-C : $1,984(3) \text{ \AA}$). Das Kohlenstoffatom C1 sollte sp^3 -hybridisiert sein, was sich aber in dem Wert von $119,15(14)^\circ$ des Winkels Zn-C1-Si11 nicht widerspiegelt. Abstoßung durch Atome von Nachbarmolekülen kann ausgeschlossen werden, da der nächste Kontakt eines Methylkohlenstoffatoms an Si11 zu einem Kohlenstoffatom eines benachbarten Moleküls über 4 \AA beträgt. Das Atom Si11 unterliegt ebenso einer sp^3 -Hybridisierung, wobei die von den gebunden Kohlenstoffatomen eingeschlossenen Winkel etwas variieren (C-Si11-C : $107,37(17)^\circ - 112,58(15)^\circ$). Die Trimethylsilylgruppe selbst ist in Richtung des zuvor erwähnten Mesitylrings ausgerichtet.

Dies scheint eher ungewöhnlich, denn eine Drehung um die C1–Zn-Achse hätte zur Folge, dass die Trimethylsilylgruppe durch die Mesitylringe C21→C26 und C41→C46 weniger eingengt werden würde. Wird die gesamte Elementarzelle betrachtet, ist zu erkennen, dass der Arylring C31→36, welcher durch die Symmetrieoperation $-x + 2, y - 0,5, -z + 0,5$ erzeugt wird, diesen Platz bereits ausfüllt und es zu starken Wechselwirkungen mit der SiMe₃-Gruppe kommen würde, weshalb die resultierende Konformation energetisch nicht günstiger wäre. Auch in dieser Verbindung weichen sich die beiden Terphenylsubstituenten so gut es geht aus, obwohl durch den sperrigen Trimethylsilylmethylrest keine maximale Ausweichbewegung möglich ist (N2–N1–C11–C16: 44,7(3)°, N2–N3–C31–C36: 83,9(2)°). Um den gegebenen Platz am besten auszunutzen, führen die Mesitylreste eine Drehbewegung durch, die an den Winkeln der Flächennormalen der benachbarten Arylringe abgelesen werden kann (71,7°, 74,8°, 80,4°, 85,7°).

Tabelle B.25: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **16**.

Summenformel	C ₅₂ H ₆₁ N ₃ SiZn	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	821,50	Daten / Parameter	12263 / 529
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,860
Kristallsystem	orthorhombisch	R1	0,0385 / 0,0737
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	wR2	0,0745 / 0,0807
Metrik [Å, °]			
a	11,2011(6)	α	90,00
b	15,7859(9)	β	90,00
c	26,8593(14)	γ	90,00

B.4.6 Kristallstruktur von *o,o*-(DmpN₃ZnMe)₂-biphenyl (**17**)

Zn1–C1	1,902(3)	N1–Zn1–C1	141,70(10)
Zn2–C2	1,903(3)	N3–Zn1–C1	157,27(11)
Zn1–N1	2,214(2)	N4–Zn2–N6	61,12(8)
Zn1–N3	2,006(2)	N4–Zn2–C2	136,26(11)
Zn2–N4	2,137(2)	N6–Zn2–C2	160,48(11)
Zn2–N6	2,0285(19)	N2–N1–C11–C16	–27,6(3)
N1–N2	1,304(3)	N2–N3–C31–C36	–2,3(3)
N2–N3	1,313(3)	N5–N4–C41–C46	–1,0(3)
N4–N5	1,307(2)	N5–N6–C61–C66	–21,5(3)
N5–N6	1,312(2)	C31–C32–C42–C41	–71,6(3)
N1–Zn1–N3	60,32(8)		

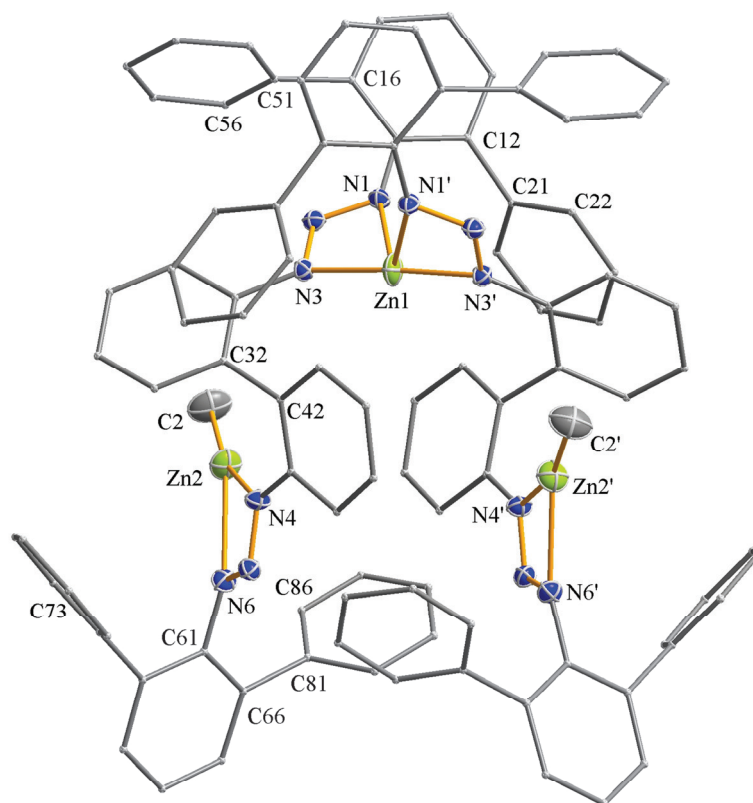
Abbildung B.29: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **17**. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Verbindung **17** kristallisiert aus *n*-Heptan heraus in kleinen gelben Kristallen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristalle sind aus in sich nicht symmetrischen monomeren Baueinheiten aufgebaut. Die nächsten Wechselwirkungen zu Nachbarmolekülen sind die von Zn1 mit dem Kohlenstoffatom C33' des Nachbarmoleküls, welches durch die Symmetrieoperation

$-x + 2$, $-y + 1$, $-z + 1$ gebildet wird (Zn1–C33': 4,21 Å). Der Bis-Triazenidligand koordiniert mit den beiden N₃-Gruppen jeweils ein Zinkatom in einem η^2 -Bindungsmodus. Die beiden Zinkatome binden jeweils noch eine Methylgruppe. Zn1 und Zn2 besitzen somit beide eine trigonal planare Umgebung. Diese ist allerdings aufgrund der kleinen Chelatisierungswinkel der Triazenidbaugruppen verzerrt (N1–Zn1–N3: 60,32(8)°, N4–Zn2–N6: 61,12(8)°). Dadurch entstehen vergrößerte N–Zn–C-Winkel. In beiden Fällen sind diese nicht gleich groß, da die Methylgruppen beide ausweichen. Der Unterschied besteht darin, dass C1 in die Richtung des Terphenyls ausweicht (N1–Zn1–C1: 141,70(10)°, N3–Zn1–C1: 157,27(11)°) und C2 in Richtung des Biphenylzentrums (N4–Zn2–C2: 136,26(11)°, N6–Zn2–C2: 160,48(11)°). Die Zinkatome liegen beide nicht exakt in den N₃-Ebenen. Zn1 ragt aus der koordinierenden Ebene um ca. 0,24 Å und Zn2 um ca. 0,33 Å heraus. Die Koordination von Zn1 und Zn2 zu den Stickstoffatomen des Triazenidliganden ist jeweils asymmetrisch. Verwunderlich ist allerdings die Tatsache, dass bei Zn1 die Bindung zum Stickstoffatom, welches den Terphenylsubstituenten trägt, und an Zn2 die Bindung zum Stickstoffatom, welches den Biphenylrest trägt, länger ist (Zn1–N1: 2,214(2) Å, Zn1–N3: 2,006(2) Å, Zn2–N4: 2,137(2) Å, Zn2–N6: 2,0285(19) Å). Die Stickstoff-Stickstoff-Abstände zeigen innerhalb der Fehlergrenze keine unterschiedlichen Werte (N1–N2: 1,304(3) Å, N2–N3: 1,313(3) Å, N4–N5: 1,307(2) Å, N5–N6: 1,312(2) Å). Sehr interessant ist, dass alle bisher vorgestellten Verbindungen durch starke Drehbewegungen der Terphenyl- bzw. Biphenylsubstituenten einer Coplanarität mit der N₃-Ebene ausweichen. In dieser Verbindung zeigen die beiden Terphenylreste nur eine geringe Abweichung von der Coplanarität zu den beiden N₃-Ebenen, obwohl es durchaus möglich erscheint, dass durch die Drehung beider Substituenten eine sterisch bessere Konformation zu erreichen wäre (N2–N1–C11–C16: –27,6(3)°, N5–N6–C61–C66: –21,5(3)°). Noch gravierender zeigt sich das an der Ausrichtung der N₃-Ebene gegenüber dem Biphenylrest. Beide liegen quasi in einer Ebene (N2–N3–C31–C36: –2,3(3)°, N5–N4–C41–C46: –1,0(3)°), was in Anbetracht der vorher besprochenen Verbindungen sehr ungewöhnlich erscheint. Die Arylringe der Biphenylbaugruppe stehen, wie der entsprechende Torsionswinkel zeigt, fast orthogonal zueinander, was sterisch wohl die beste Lösung ist (C31–C32–C42–C41: –71,6(3)°). Ähnliche Winkel nehmen auch die Flächennormalen der Mesitylreste gegenüber denen der zentralen Arylringe der Terphenyle ein (74,6°, 81,3°, 83,7°, 88,0°).

Tabelle B.26: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **17**.

Summenformel	$C_{62}H_{64}N_6Zn_2$	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1023,93	Daten / Parameter	14129 / 645
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,731
Kristallsystem	triklin	R1	0,0448 / 0,1358
Raumgruppe	$P\bar{1}$	wR2	0,0815 / 0,0967
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	12,8133(6)	α	77,174(3)
b	14,1133(6)	β	70,933(3)
c	18,0633(7)	γ	70,416(2)

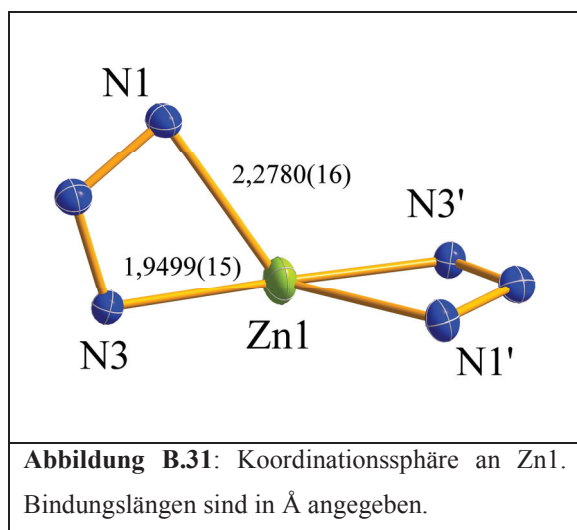
B.4.7 Kristallstruktur von $\text{Zn}[o,o\text{-(DmpN}_3)_2\text{ZnMe-biphenyl}]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (**18**)

Zn2–C2	1,928(3)	N1–Zn1–N1'	110,97(9)
Zn1–N1	2,2780(16)	N3–Zn1–N3'	176,58(10)
Zn1–N3	1,9499(15)	N4–Zn2–C2	163,28(11)
Zn2–N4	1,9618(16)	N4–Zn2–N6	59,99(6)
Zn2–N6	2,2270(17)	C2–Zn2–N6	135,65(11)
N1–N2	1,299(2)	N2–N1–C11–C16	40,3(3)
N2–N3	1,327(2)	N2–N3–C31–C36	–15,6(3)
N4–N5	1,318(2)	N5–N4–C41–C46	21,3(3)
N5–N6	1,302(2)	N5–N6–C61–C62	72,1(3)
N1–Zn1–N3	59,96(6)	C31–C32–C42–C43	59,3(3)
N1–Zn1–N3'	122,30(6)		

Abbildung B.30: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **18**. Die Wasserstoffatome und die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Atome, die mit einem Apostroph gekennzeichnet sind, wurden durch die Symmetrioperation $x, y, -z$ erhalten. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die Verbindung **18** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ in Form kleiner gelber Kristalle aus *n*-Heptan. Aufgebaut ist der Festkörper aus monomeren in sich symmetrischen Molekülen mit einer zweizähligen Drehachse durch Zn1, welche orthogonal zur kristallographischen *a,b*-Ebene steht. Es herrschen keine nennenswerten Wechselwirkungen

mit Nachbarmolekülen. Es handelt sich um einen dreikernigen Komplex, welcher aus zwei Bis-Triazeniden, drei Zinkatomen und zwei zusätzlichen Methylgruppen aufgebaut ist. Zn1 wird durch zwei Triazenidgruppen zweier verschiedener Bis-Triazenide koordiniert und Zn2 bzw. Zn2' werden durch die beiden übrigen Triazenidgruppen koordiniert. Zusätzlich ist an diesen beiden Zinkatomen eine Methylgruppe gebunden. Es ergeben sich somit zwei verschiedene Koordinationsgeometrien an den Zinkatomen. Zn2 und Zn2' besitzen eine trigonal planare oder, wenn man das N₃-Gerüst als einzelnen einzähnigen Liganden sieht, eine lineare Umgebung. Bei Zn1 ist es schwieriger ein passendes Geometrie-Konzept anzuwenden



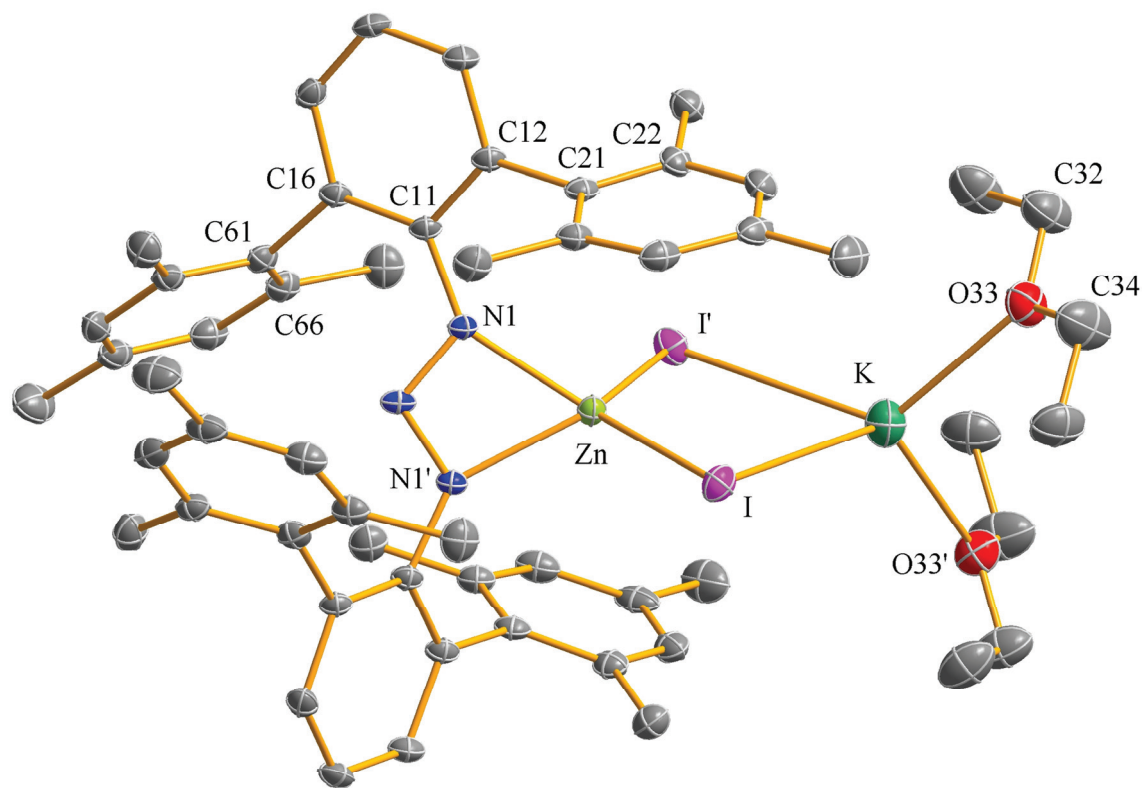
(s. **Abb. B.31**). Da die Koordinationskugel insgesamt aus vier Atomen aufgebaut ist, müsste man von einer tetraedrischen Umgebung ausgehen. Allerdings erkennt man, dass das Zentralatom quasi perfekt in der N3–N1'–N3'-Ebene liegt. Es ragt lediglich um 0,04 Å aus dieser Ebene heraus. Betrachtet man die beiden Triazenidgruppen als einzähnige Liganden kann man von einer linear gewinkelten Koordination ausgehen (N3···Zn1···N3': 141,6°). Am besten

ist es jedoch die Bindungslängen als Kriterium miteinzubeziehen, was dazu führt, dass die Zn1–N3- und die Zn1–N3'-Bindungen als echte Bindung und Zn1–N1 bzw. Zn1–N1' als rein koordinative Bindung angesehen werden kann (Zn1–N1/N1': 2,2780(16) Å, Zn1–N3/N3': 1,9499(15) Å). Dadurch ergibt sich dann eine lineare Geometrie mit N3–Zn1–N3' = 176,58(10)°. Unterstützt wird dieser Ansatz durch die Stickstoff-Stickstoff-Abstände, die sehr unterschiedlich sind und somit von einem erhöhten Doppelbindungs- bzw. Einfachbindungscharakter ausgegangen werden kann (N1–N2: 1,299(2) Å, N2–N3: 1,327(2) Å). Dies führt wiederum zu der Tatsache, dass die negative Ladung teilweise lokalisiert sein muss. Die Ladung findet sich also hauptsächlich an N3 bzw. N3'. An Zn2 und Zn2' stellt sich die Situation anders dar. Die Zinkatome sind beide asymmetrisch koordiniert, allerdings sind die Zn–N-Bindungsabstände nicht so stark unterschiedlich, wie das an Zn1 der Fall ist (Zn2–N4: 1,9618(16) Å, Zn2–N6: 2,2270(17) Å). Bei den N–N-Abständen zeigt sich ein größerer Unterschied (N4–N5/N4'–N5': 1,318(2) Å, N5–N6/N5'–N6': 1,302(2) Å). Offensichtlich ist die Lokalisierung der negativen Ladung an N4 bzw. N4' geringer als an N3 bzw. N3'. Durch den geringen Chelatisierungswinkel der Triazenidgruppen sind die beiden übrigen Interligandwinkel geweitet (N4–Zn2–C2: 163,28(11)°, C2–Zn2–N6: 135,65(11)°).

An den unterschiedlichen Werten ist erkennbar, dass die Methylgruppen nicht linear an das Zinkatom gebunden sind, sondern räumlich in Richtung des Terphenylrests ausweichen. Ferner liegen die CH₃-Gruppen nicht in einer Ebene mit den drei Stickstoffatomen, sondern ragen um 0,2 Å aus dieser Ebene heraus. Dies liegt an dem verfügbaren Platz, den es in dieser Raumrichtung gibt. Die ganze Umgebung von Zn1 und die Biphenylreste nehmen in dieser Raumrichtung bereits sehr viel Platz für sich in Anspruch, somit weichen die Methylgruppen in logischer Konsequenz in Richtung Terphenylsubstituent aus. Schaut man sich die Drehbewegungen der Terphenyl- und Biphenylreste an, ist erkennbar, dass verglichen mit Verbindung **17** die Triazenidreste gegenüber den Biphenylresten stärker verdreht sind. In **17** liegt der verknüpfte Arylring des Biphenylsubstituenten nahezu coplanar mit der N₃-Ebene vor, was hier nicht der Fall ist. Die entsprechenden Torsionswinkel N2–N3–C31–C36 = –15,6(3)° und N5–N4–C41–C46 = 21,3(3)° zeigen, dass hier stärkere Verdrehungen als bei **17** und ähnliche wie bei dem Aluminat **13** vorliegen. Die Stellung der beiden Arylringe der Biphenylgerüste zueinander ist durch den Diederwinkel C31–C32–C42–C43 = 59,3(3)° gegeben und hier kleiner als bei **17** und etwa gleich wie bei **13**. Nun können noch die Stellungen der Terphenylreste zu den N₃-Ebenen betrachtet werden und mit denen in **13** und **17** verglichen werden. Die beiden Torsionswinkel, die diese Stellung kennzeichnen, sind N2–N1–C11–C16 = 40,3(3)° und N5–N6–C61–C62 = 72,1(3)°. Die Werte sind stark verschieden, was allerdings an den sehr unterschiedlichen Umgebungen und den damit verbundenen Platzangeboten liegt. Den Terphenylresten, die näher an Zn2 liegen, steht mehr Platz zur Verfügung als denen, die näher an Zn1 liegen. In Verbindung **17** fallen die entsprechenden Torsionswinkel viel geringer aus (N2–N1–C11–C16: –27,599(7)°, N5–N6–C61–C66: –21,506(7)°). In Verbindung **13** sind beide Winkel, wie in **17** ebenfalls, etwa gleich groß und ähneln dem Winkel N2–N1–C11–C16 in **18** (N2–N1–C11–C16: –47,527(4)°, N5–N6–C61–C66: –43,043(4)°). Die große Diskrepanz zwischen diesen beiden Winkeln in dieser Verbindung ist ebenfalls durch das unterschiedliche Platzangebot zu erklären. Die Mesitylreste der Terphenylsubstituenten stehen in relativ ähnlichen Winkeln zu den zentralen Arenringen, dieser Substituenten. Am besten zeigt sich das in den Winkeln der Flächennormalen der benachbarten Arenringe (75,8°, 80,3°, 81,0°, 83,0°). Diese Werte sind vergleichbar mit denen in Verbindung **17** und etwas größer als bei **13**.

Tabelle B.27: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **18**.

Summenformel	$C_{68}H_{77}N_6Zn_{1,5}$	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	1076,41	Daten / Parameter	14281 / 696
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,965
Kristallsystem	tetragonal	R1	0,0369 / 0,0576
Raumgruppe	$P4_32_12$	wR2	0,0888 / 0,0944
Metrik [Å, °]			
a	16,5950(3)	α	90,00
b	16,5950(3)	β	90,00
c	44,0587(17)	γ	90,00

B.4.8 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnI}_2\text{K}(\text{OEt}_2)_2$ (**19**)

Zn-I	2,5817(6)	N1-Zn-N1'	59,89(16)
Zn-N1	2,110(3)	I-Zn-I'	114,04(4)
K-O33	2,684(4)	O33-K-I	108,47(8)
K-I	3,3761(14)	O33-K-I'	125,83(8)
N1-N2	1,324(4)	O33-K-O33'	107,95(17)
N1-Zn-I	126,39(8)	I-K-I'	79,81(4)
N1-Zn-I'	110,49(8)	N2-N1-C11-C16	-35,5(5)

Abbildung B.32: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **19**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Atome, die mit einem Apostroph gekennzeichnet sind, wurden durch die Symmetrieoperation $-x, y, -z + 0,5$ erhalten. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die Verbindung **19** bildet aus Diethylether heraus gelbe Kristalle, welche aus monomeren Molekülen aufgebaut sind. Innerhalb der Kristalle kommt es zu Fehlordnungen des Zinkatoms und der beiden Iodatome. In **Abbildung B.32** ist das Molekül mit dem größten Besetzungsfaktor gezeigtⁱ. Die Monomere ordnen sich gemäß der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ an und besitzen eine interne zweizählige Drehachse durch die Atome K, Zn und N2.

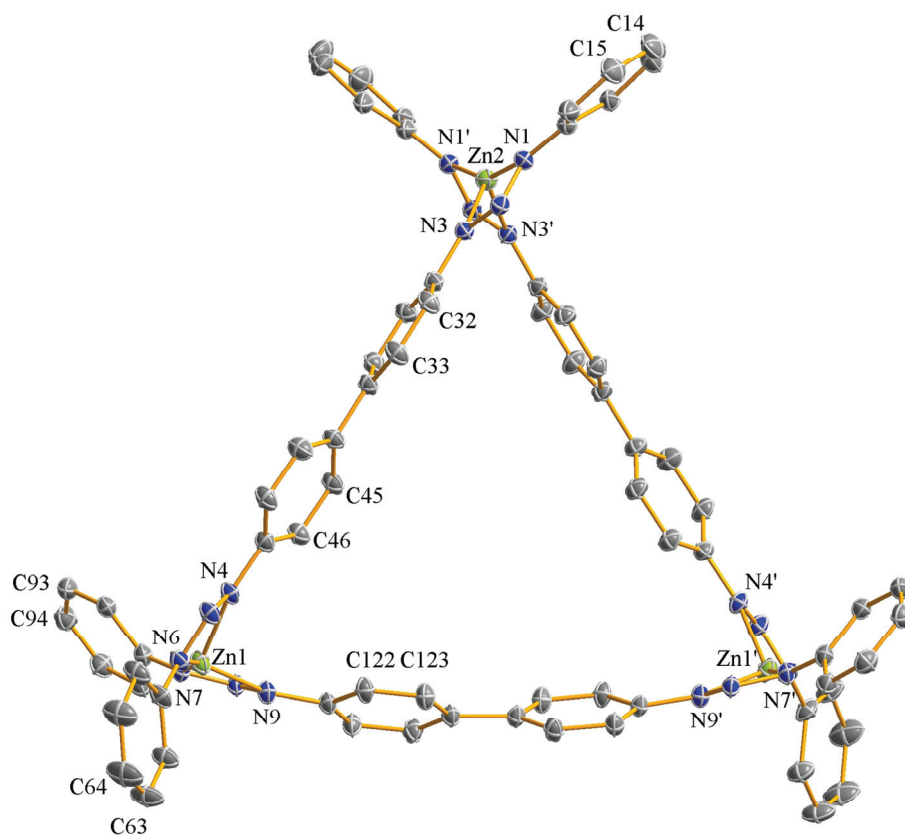
ⁱ Das Molekül mit fehlgeordneten Atomen ist in **Abbildung E.1** gezeigt.

Aufgebaut sind sie aus einem Triazenidliganden, welcher eine η^2 -Koordination zu einem Zinkatom eingeht. Dieses Zinkatom ist wiederum über zwei Iodatome μ -verbrückend mit einem Kaliumatom verbunden, welches zur Absättigung der Koordinationssphäre noch von zwei Sauerstoffatomen zweier Diethylethermoleküle koordiniert wird. Somit ergibt sich am Zinkatom sowie am Kaliumatom jeweils eine tetraedrische Umgebung. Eine alternative Beschreibung von **19** geht von den Kontaktionenpaaren $[\text{K}(\text{OEt}_2)_2]^+$ und $[\text{ZnI}_2\text{N}_3\text{Dmp}_2]^-$ aus. Durch die zweizählige Drehachse bedingt ergibt sich, dass sowohl das Zink- als auch das Kaliumatom in einer Ebene mit den drei Stickstoffatomen liegen. Der Triazenidligand koordiniert Zn völlig symmetrisch (Zn–N1: 2,110(3) Å). Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen sind demzufolge ebenfalls gleich groß und deuten auf ein komplett delokalisiertes System hin (N1–N2: 1,324(4) Å). Diese N–N-Abstände sind verglichen mit den Werten in den anderen Zinkverbindungen recht groß. Aufgrund des kleinen Bisswinkels des Triazenidliganden sind die anderen Winkel, die um das Zinkatom aufgespannt werden, gegenüber einem idealen Tetraeder vergrößert (N1–Zn–I: 126,39(8)°, N1–Zn–I': 110,49(8)°, I–Zn–I': 114,04(4)°). Die Zn–I-Abstände sind mit 2,5817(6) Å etwas kleiner als bei ähnlichen Komplexen, die zum Vergleich herangezogen wurden. Es gibt keine Beispiele für Komplexe die gleich aufgebaut sind. In der Literatur finden sich nur Komplexe, bei denen Lithiumatome über Iodbrücken an ein Zinkatom gebunden sind. In diesen Verbindungen sind die Zn–I-Bindungslängen natürlich aufgrund der höheren effektiven Kernladung eines Li^+ gegenüber einem K^+ länger als bei Verbindung **19** ($[\{\text{MeC}(\text{Ni-Pr})_2\}\text{ZnI}]_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$: 2,671(4) Å, 2,709(4) Å^[137]; (1,3-Trip₂C₆H₃ZnI₂Li(OEt₂)₂: 2,5910(5) Å, 2,5950(5) Å^[138]; NacNacZn(μ -I)₂Li(OEt₂)₂: 2,6142(8) Å, 2,6648(8) Å^[139]). Die Verbindungsachsen I–I' und N1–N1' stehen in einem Winkel von 73,1° zueinander. In einem idealen Tetraeder würden diese beiden Achsen orthogonal stehen. Die tetraedrische Umgebung des Kaliumatoms ist aus den zwei verbrückenden Iodatomen und zwei Sauerstoffatomen der Diethylethermoleküle aufgebaut. Die Winkel zwischen den Liganden weichen durch den verbrückenden Charakter der beiden Iodatome und dem daraus resultierenden kleinen Winkel von I–K–I' = 79,81(4)° deutlich von der idealen Tetraedergeometrie ab (O33–K–I: 108,47(8)°, O33–K–I': 125,83(8)°, O33–K–O33': 107,95(17)°). Die Achse durch die Sauerstoffatome O33 und O33' und die Achse durch I und I' stehen in einem Winkel von 75,0° zueinander, was wiederum eine starke Abweichung zu einem Tetraeder darstellt. Um die Platzverhältnisse gut auszunutzen, sind die beiden Terphenylsubstituenten gegeneinander verdreht (N2–N1–C11–C16: –35,5(5)°). Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Zinkverbindungen nehmen die Flächennormalen der Mesitylringe zu den der benachbarten Arenringe Werte an,

die nicht so nahe an 90° liegen ($74,4^\circ$, $74,5^\circ$). Dies ist nur noch bei Verbindung **14** ähnlich, wobei die Abweichungen hier noch stärker sind.

Tabelle B.28: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **19**.

Summenformel	$C_{56}H_{70}N_3ZnI_2KO_2$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	1175,42	Daten / Parameter	7717 / 321
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,012
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0506 / 0,0890
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,1385 / 0,1558
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	20,440(2)	α	90,00
b	16,2154(16)	β	114.386(2)
c	18,2467(17)	γ	90,00

B.4.9 Kristallstruktur von $[p,p\text{-}(\text{DmpN}_3)_2\text{Zn-biphenyl}]_3 \cdot 3 \text{C}_7\text{H}_8$ (**20**)

Zn1–N4	2,0545(19)	N6–Zn1–N7	154,48(8)
Zn1–N6	2,023(2)	N6–Zn1–N9	140,05(8)
Zn1–N7	2,0384(19)	N7–Zn1–N9	62,03(7)
Zn1–N9	2,0673(18)	N1–Zn2–N1'	157,54(11)
Zn2–N1	2,0370(19)	N1–Zn2–N3	61,28(7)
Zn2–N3	2,0648(19)	N1–Zn2–N3'	134,96(7)
N1–N2	1,315(3)	N3–Zn2–N3'	109,04(10)
N2–N3	1,295(3)	N2–N1–C11–C16	–32,3(3)
N4–N5	1,308(2)	N2–N3–C31–C32	12,8(3)
N5–N6	1,320(3)	C33–C34–C44–C43	33,9(4)
N7–N8	1,325(2)	N5–N4–C41–C42	–21,8(3)
N8–N9	1,295(3)	N5–N6–C61–C66	40,8(4)
N4–Zn1–N6	61,96(7)	N8–N7–C91–C96	43,3(3)
N4–Zn1–N7	131,45(7)	N8–N9–C121–C126	–21,1(3)
N4–Zn1–N9	109,71(7)	C123–C124–C124'–C125'	35,7(4)

Abbildung B.33: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **20**. Die Wasserstoffatome sowie die Mesitylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Atome, die mit einem Apostroph gekennzeichnet sind, wurden durch die Symmetrioperation $-x + 1, y, -z + 0,5$ erhalten. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Das vollständige Molekül ist in **Abbildung E.2** zu sehen.

Orange gelbe Kristalle der Verbindung **20** kristallisieren aus THF in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. **Abbildung B.33** zeigt das stark vereinfachte monomere Molekül. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der kompletten Mesitylgruppen verzichtet. Das Molekül besitzt eine interne zweizählige Drehachse durch Zn_2 parallel zur kristallographischen b -Achse. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Trimer, welches aus drei Zinkatomen aufgebaut ist, die jeweils über einen Bis-Triazenidliganden verbrückt sind. Jede Triazenidogruppe bindet dabei in einem η^2 -Bindungsmodus an ein Zinkatom, sodass ein cyclisches Molekül entsteht, bei dem jedes Zinkatom vierfach koordiniert wird. Anhand der raumerfüllenden Darstellung der Verbindung kann der Hohlraum in der Mitte des Moleküls sehr gut erkannt werden (**Abb. B.34**). Weiterhin ist zu sehen, dass die Metallzentren sehr effektiv gegenüber äußeren Einflüssen abgeschirmt werden. Der Hohlraum besitzt, wenn man von der raumerfüllenden Darstellung ausgeht, einen Inkreisdurchmesser von ca. 5,5 Å. Somit herrscht genügend Platz für Solvensmoleküle, die sich in die Struktur einbauen lassen. Dies ist hier auch der Fall. In dieser Struktur sind zusätzlich drei Toluolmoleküle zu finden, von denen zwei innerhalb des Hohlräumtes auftauchen und eines außerhalb. Zwei weitere n -Heptanmoleküle, die sich im Hohlraum befinden, wurden nicht verfeinert und durch eine SQUEEZE-Routine eliminiert^[80]. Alle drei Zinkatome werden durch die Stickstoffatome asymmetrisch koordiniert, wobei immer der Bindungsabstand zum terphenylsubstituierten Stickstoffatom der kürzere ist ($Zn1-N4$: 2,0545(19) Å, $Zn1-N6$: 2,023(2) Å, $Zn1-N7$: 2,0384(19) Å, $Zn1-N9$: 2,0673(18) Å, $Zn2-N1$: 2,0370(19) Å, $Zn2-N3$: 2,0648(19) Å). Die Bindungslängen liegen im Mittel der in dieser Arbeit beobachteten und literaturbekannten Werte (s. **Tab. B.30**). Interessant ist nun, ob die unterschiedlichen Werte sterischen oder elektronischen Ursprungs sind. Betrachtet man die Bindungsabstände der Stickstoffatome untereinander, so sind auch hier Asymmetrien zu erkennen ($N1-N2$: 1,315(3) Å, $N2-N3$: 1,295(3) Å, $N4-N5$: 1,308(2) Å, $N5-N6$: 1,320(3) Å, $N7-N8$: 1,325(2) Å, $N8-N9$: 1,295(3) Å). Bei diesen Bindungslängen lässt sich erkennen, dass jeweils die Bindung zum terphenylsubstituierten Stickstoffatom länger ist als die zum biphenylsubstituierten. Dies lässt vermuten, dass die längeren Bindungen höheren Einfachbindungscharakter besitzen und die kürzeren höheren Doppelbindungscharakter. Die negative Ladung ist somit innerhalb des $N3$ -Gerüsts eher an den Stickstoffatomen $N1$, $N6$ und $N7$ zu finden, also teilweise lokalisiert, was dann im Rückschluss der Grund für die verkürzten $Zn-N$ -Abstände zu den erwähnten Stickstoffatomen ist. Die Torsionswinkel, die zwischen den Arenringen innerhalb der Biphenylgerüste messbar sind, sind relativ klein ($C33-C34-C44-C43$: 33,9(4)°, $C123-C124-C124'-C121'$: 35,7(4)°). Allerdings findet man hier in der

Wasserstoffverbindung des Liganden einen Torsionswinkel von $0,6^\circ$, sodass hier eine stärkere Verdrillung der beiden Arenringe vorliegt als im Triazen **E**^[140]. Bemerkenswert ist die Biegung, welche der Biphenylteil (C121→C126, C121'→C126') beschreibt. Es scheint als ob dieser Teil vom Inneren des gebildeten Dreiecks nach außen hin verschoben wird. Das Ausmaß dieser Biegung ist gut an dem Abstand der Achse durch die beiden Stickstoffatome N9 und N9' von den Kohlenstoffatomen C124 bzw. C124' zu erkennen (ca. $0,5 \text{ \AA}$). Ein solches Verbiegen ist auch an den anderen beiden Biphenylgruppen zu erkennen, allerdings um einen geringeren Wert und aus der Ebene heraus bzw. hinein (Achse: N3/N4 bzw. N3'/N4', Punkt: C34 bzw. C34', $d = \text{ca. } 0,3 \text{ \AA}$). Die Terphenylsubstituenten neigen auch in diesem Molekül dazu sich möglichst wenig gegenseitig zu behindern. Dies wird wiederum durch Verdrehen der zentralen Arenringe gegenüber den direkt gebundenen N₃-Ebenen erreicht. Die entsprechenden Torsionswinkel fallen gegenüber denen vorher diskutierter Verbindungen ähnlich aus (N2–N1–C11–C16: $-32,3(3)^\circ$, N5–N6–C61–C66: $40,8(3)^\circ$, N8–N7–C91–C96: $43,3(3)^\circ$).

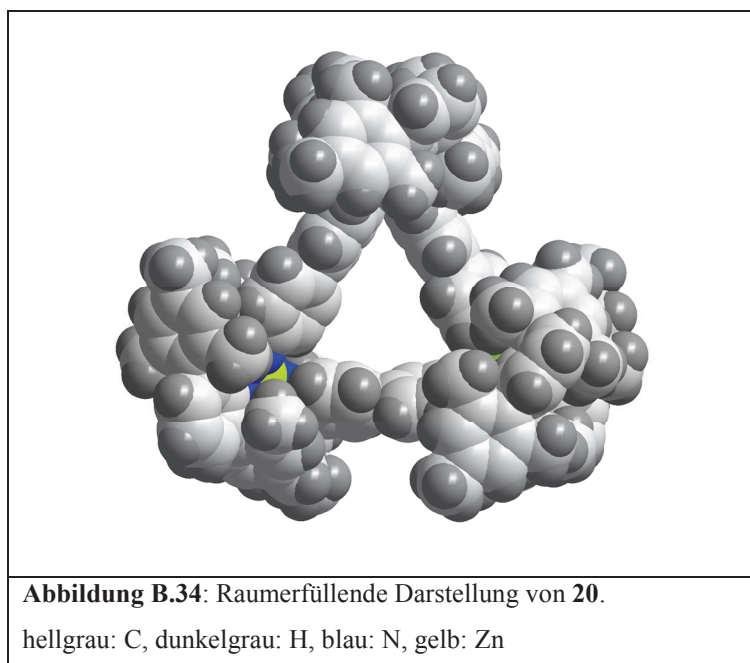


Tabelle B.29: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **20**.

Summenformel	C ₁₁₁ H ₁₁₁ N ₉ Zn _{1,5}	Formeleinheiten	8
Molmasse [g/mol]	1669,14	Daten / Parameter	22694 / 1179
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,860
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0534 / 0,0932
Raumgruppe	C2/c	wR2	0,1297 / 0,1406
Metrik [Å, °]			
a	28,2844(8)	α	90,00
b	34,0914(10)	β	103,715(2)
c	22,8928(7)	γ	90,00

Tabelle B.30: Ausgewählte Bindungslängen der synthetisierten Verbindungen **14** – **20** und Vergleichsverbindungen.

Verbindung	Zn–N [Å]	Zn–C [Å]	Literatur
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ ZnMe (14)	2,0819(13), 2,0442(12)	1,9291(17)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ ZnMe (15)	1,9909(13), 2,1692(14), 2,0838(13), 2,0419(13)	1,9312(19), 1,927(2)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ ZnCH ₂ SiMe ₃ (16)	1,9992(15), 2,1299(16)	1,939(2)	Diese Arbeit
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ ZnMe) ₂ -biphenyl (17)	2,214(2), 2,137(2), 2,006(2), 2,0285(19)	1,902(3), 1,903(3)	Diese Arbeit
Zn[<i>o,o</i> -(DmpN ₃) ₂ ZnMe-biphenyl] ₂ · C ₇ H ₁₆ (18)	2,2780(16), 2,2270(17), 1,9499(15), 1,9618(16),	1,928(3)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ ZnI ₂ K(OEt) ₂ (19)	2,110(3)	–	Diese Arbeit
[<i>p,p</i> -(DmpN ₃) ₂ Zn-biphenyl] ₃ (20)	2,0545(19), 2,023(2), 2,0384(19), 2,0673(18), 2,0370(19), 2,0648(19)	–	Diese Arbeit
(Dipp ₂ N ₃) ₂ Zn	2,033(5), 2,068(5), 2,019(5), 2,089(5)	–	[78]
[Zn{Me ₂ NC(NiPr) ₂ }Me] ₂	2,101(3), 2,063(3), 2,201(3)	1,987(5)	[141]
HC(CMeNDipp) ₂ ZnMe	1,9480(18), 1,9429(18)	1,941(3)	[142]
HC(CMeNMes) ₂ ZnMe	1,963(3), 1,954(3)	1,943(4)	[143]
{2-MeOC ₆ H ₄ NC(Me)C(H)C(Me)NDipp}- ZnEt	1,959(4), 1,954(4)	1,951(5)	[144]
HC(CMeNDipp) ₂ ZnEt	1,979(3), 1,943(3)	1,963(5)	[145]
HC(CPhNSiMe ₃) ₂ ZnEt(THF)	2,019(2), 2,021(2)	1,984(3)	[146]

B.4.10 Spektroskopische Untersuchungen der Zinktriazenide

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen die für die Methyl- bzw. Methylenprotonen der Alkylzinkverbindungen (**14** – **17**) erwarteten Singulettssignale, die starken Verschiebungen ins Hochfeld unterliegen. Wenn man die Signale der Methylprotonen der Verbindungen **14**, **15** und **17** vergleicht, ist zu erkennen, dass die Substituenten am Triazengerüst offensichtlich einen starken Einfluss auf die jeweilige chemische Verschiebung haben. Bei **14** liegt das Singulettssignal bei $\delta = -1,27$ ppm, bei Verbindung **15** bei $\delta = -0,87$ ppm und bei **17** bei $\delta = -1,40$ ppm. *Lee et al.* haben beobachtet, dass bei Aryltriazenidverbindungen die Lage der Resonanzsignale der Protonen der direkt an das Triazengerüst gebundenen Arylringe durch den Winkel beeinflusst werden, der von den Arylsubstituenten der Triazenide gegenüber der N_3 -Ebene eingenommen wird. Je größer der Winkel N-N-C-C im Feststoff ist, desto stärker hochfeldverschoben zeigen sich die entsprechenden Signale^[163]. Da Signale der Protonen an Carbanionen meist empfindlich auf innere elektronische Veränderungen reagieren, wurde untersucht, ob dies bei den hier besprochenen Verbindungen ebenfalls der Fall sein könnte. Vergleiche dieser Konformationsunterschiede zeigen, dass dies hier nicht der Grund für die Hochfeldverschiebung der Methylprotonen am Zinkatom sein kann. Im Festkörper weist die Verbindung **15** einen durchschnittlichen Torsionswinkel von $47,8^\circ$ auf, während **14** ein Winkel von $52,6^\circ$ aufweist. Die Verbindung **17** allerdings zeigt einen extrem geringen durchschnittlichen Torsionswinkel ($13,1^\circ$), obwohl das Signal der Protonen der carbanionischen Methylgruppen stark ins Hochfeld verschoben ist. Möglicherweise liegt das Auftauchen der Signale bei geringeren δ -Werten an der räumlichen Nähe der Methylgruppe zu den terminalen Arenringen der Terphenylsubstituenten (**14**, **15**) bzw. eines Rings des Biphenylgerüsts und wird durch eventuelle Ringstromeffekte beeinflusst. Vergleicht man die Festkörperstrukturen, ist zu erkennen, dass bei den Verbindungen **14** und **17** die den Methylgruppen zugewandten Arenringe stärker in deren Richtung ausgerichtet sind als bei **15**. Außerdem ist bei Verbindung **15** nur ein Arenring direkt auf die Methylgruppe ausgerichtet, jedoch werden die CH_3 -Gruppen bei **14** und **17** von jeweils zwei Arenringen flankiert. Die Winkel, die die gedachte Achse zwischen dem Zentroid der betreffenden Arenringe und dem Methylkohlenstoffatom zur betreffenden Ringebene einnehmen, könnte beispielsweise ein Maß dafür sein, wie stark die Ringe auf die CH_3 -Gruppe ausgerichtet sind. Es lässt sich dabei erkennen, dass diese Winkel in den Verbindungen **14** und **17** geringer sind als in **15** (**14**: $4,9^\circ$, $8,4^\circ$; **15**: $16,8^\circ$, $28,6^\circ$, $33,5^\circ$, $55,3^\circ$; **17**: $6,6^\circ$, $10,3^\circ$, $13,3^\circ$, $14,9^\circ$).

Ein Problem bei der Synthese der hier beschriebenen Alkylzinktriazenide ist die gezielte Darstellung der Verbindung **18**. Diese ist auch bis zur Fertigstellung dieser Arbeit nicht gelungen. Die Kristalle von **18** fielen zusätzlich bei der Synthese von **17** an (s. **B.4.2**). In mehreren Versuchen wurde versucht das Produkt **18** in reiner Form darzustellen. Dabei kam es allerdings immer wieder zu Produktgemischen, deren genaue Zusammensetzung nicht analysiert werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchungen unterstützen die in **B.4.2** aufgestellte These, dass die Verbindungen **17** und **18** sowie weitere denkbare, höher aggregierte Analoga durch Gleichgewichtsreaktionen miteinander verbunden sind und der dreikernige Komplex **18** nicht in reiner Form isoliert werden kann.

Der Ringstromeffekt^[147]

Die chemische Verschiebung eines Protons am Benzolring ist mit 7,27 ppm um ca. 2 ppm höher als die eines Ethenprotons. Diese Tatsache ist dem Ringstromeffekt geschuldet. In einem einfachen Modell lässt sich dieser Effekt folgendermaßen beschreiben. Benzol kann als elektrische Spule aufgefasst werden, innerhalb der die π -Elektronen entlang des σ -Gerüsts frei beweglich sind. Wenn nun ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, wird in dieser Spule ein diamagnetischer Ringstrom induziert, der wiederum ein Magnetfeld induziert. Dieses induzierte Magnetfeld ist dem äußeren entgegengesetzt und hat seinen Mittelpunkt im Zentrum des Rings. Protonen, die sich in der Ringebene, aber außerhalb des Ringes befinden erfahren nun ein verstärktes Magnetfeld und werden schließlich entschirmt. Protonen innerhalb über oder unter dem Ring erfahren ein geringeres Magnetfeld und werden so stärker abgeschirmt.

Nimmt man an, der Benzolring befände sich senkrecht zum angelegten äußeren Feld B_0 , dann bewegen sich die π -Elektronen σ -Gerüst mit der Larmor-Frequenz:

$$\omega = \frac{\mu_0 e B_0}{4\pi 2m_e}$$

e : Ladung des Elektrons; B_0 : Feldstärke des äußeren Magnetfeldes; m_e : Elektronenmasse; μ_0 : Vakuumpemreabilität

In einem Sechs-Elektronen-System ist die Stromstärke:

$$i = \frac{3e\omega}{\pi} = \frac{\mu_0 3e^2 B_0}{4\pi 2\pi m_e}$$

Näherungsweise betrachtet man nun die magnetischen Eigenschaften des Rings als die eines Dipols, der im Ringzentrum positioniert ist. Dessen Moment ist gegeben durch:

$$\mu = i\pi r^2$$

oder zusammengefasst:

$$\mu = \frac{\mu_0 3e^2 B_0 r^2}{4\pi 2m_e}$$

r : Ringradius;

Das sekundäre Magnetfeld dieses Dipols an einem Proton im Abstand R vom Ringzentrum ist μ/R^3 , was schließlich zu folgender Gleichung führt:

$$B' = -B_0\sigma = \frac{\mu_0 3e^2 B_0 r^2}{4\pi 2m_e R^3}$$

und der Beitrag zur Abschirmkonstanten ist gegeben durch:

$$\Delta\sigma = -\frac{\mu_0 e^2 r^2}{4\pi 2m_e R^3}$$

Für Benzol ergibt sich mit bekannten Werten: $\Delta\sigma = -1,77 \cdot 10^{-6}$ bzw. $\Delta\delta = +1,77$ ppm. Dieser Effekt wird umso stärker, je größer das aromatische System wird. Dadurch lassen sich nicht nur ungewöhnliche chemische Verschiebungen erklären, sondern auch Aufenthaltsorte von Protonen in unterschiedlichen Molekülen bestimmen. Je nachdem welche zusätzliche Abschirmung das Proton erfährt, lässt sich der Ort des Protons bestimmen. Außerdem kann der aromatische Charakter einer Verbindung bestimmt werden. Eine exaktere Deutung des Ringstroms berücksichtigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen, welche dort am größten ist, wo die $2p_z$ -Orbitale der Ringkohlenstoffatome am stärksten überlappen. Dies resultiert dann in zwei Stromschleifen, eine oberhalb und eine unterhalb des Rings während der Dipol im Ringzentrum verschwindet. Dies bedeutet, dass auch Protonen, die sich im Inneren eines großen aromatischen Systems befinden eine höhere Abschirmung erfahren. **Abbildung B.35** zeigt bekannte Beispiele für die Auswirkungen des Ringstroms auf Protonen.

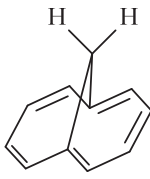
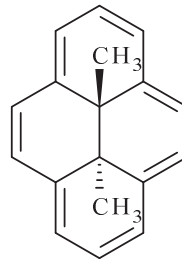
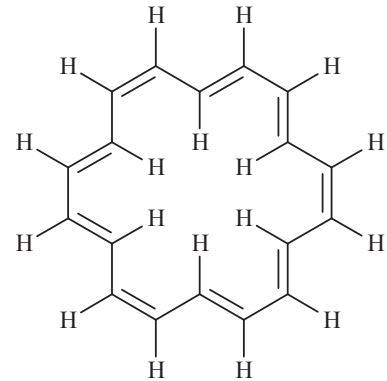

 $\delta(\text{Ring}) = 7,27, 6,95 \text{ ppm}$
 $\delta(\text{CH}_2) = -0,51 \text{ ppm}$

 $\delta(\text{Ring}) = 8,14 - 8,64 \text{ ppm}$
 $\delta(\text{CH}_3) = -4,25 \text{ ppm}$

 $\delta(\text{au\ss}en) = 9,28 \text{ ppm}$
 $\delta(\text{innen}) = -2,99 \text{ ppm}$

Abbildung B.35: Beispielverbindungen bei denen der Ringstromeffekt eine gro\ss e Rolle spielt.

Links: 1,6-Methano-[10]annulen; Mitte: *trans*-15,16-Dimethyl-15,16-dihydropyren; Rechts: [18]Annulen.

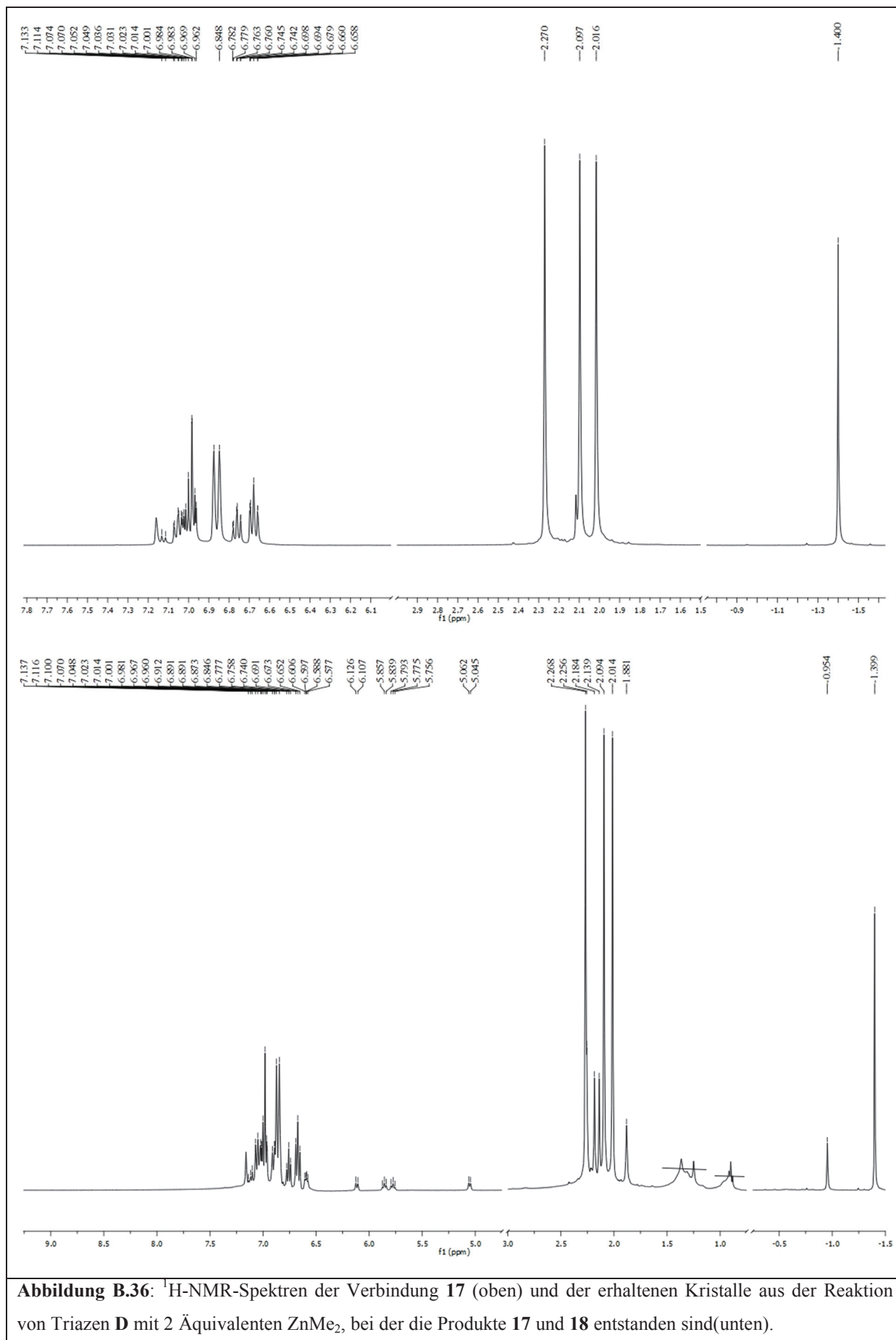
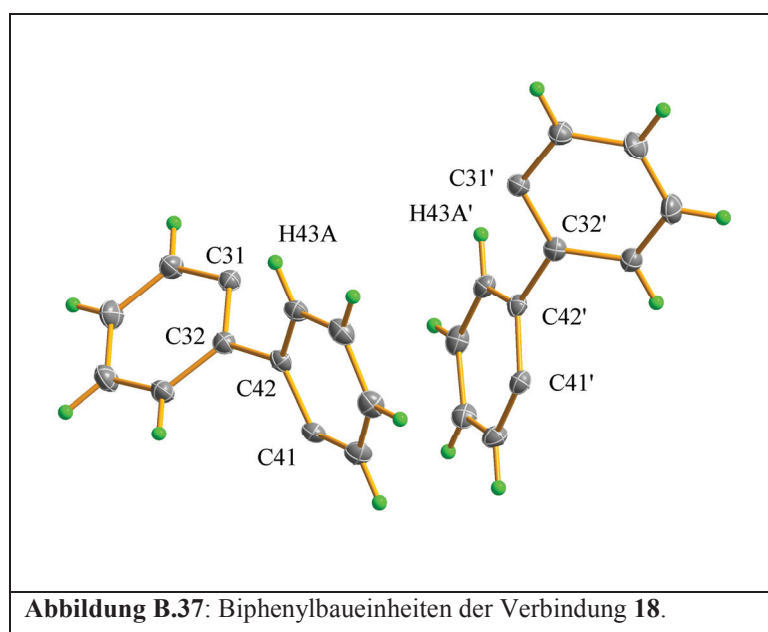


Abbildung B.36: ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **17** (oben) und der erhaltenen Kristalle aus der Reaktion von Triazen **D** mit 2 Äquivalenten ZnMe₂, bei der die Produkte **17** und **18** entstanden sind(unten).

In **Abbildung B.36** sind zwei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu sehen. Das obere Spektrum wurde aus der Reaktion von Triazen **D** mit 20 Äquivalenten ZnMe_2 erhalten, das untere bei der Reaktion von **D** mit exakt 2 Äquivalenten ZnMe_2 . Im unteren Bild sind zwei verschiedene Produkte zu erkennen. Bei diesen zwei Produkten handelt es sich um die Verbindungen **17** und **18**. Leider war es nicht möglich alle Signale dem jeweiligen Produkt zuzuordnen. Sicher ist, dass die drei stärkeren Signale im CH_3 -Bereich des Spektrums und das Signal bei $\delta = -1,40$ ppm zu Produkt **17** und die drei schwächeren Signale des CH_3 -Bereichs und das Signal bei $\delta = -0,95$ ppm zu Produkt **18** gehören. Vergleicht man die beiden Spektren müssen die stark hochfeldverschobenen Signale der Arylprotonen ebenfalls zu Verbindung **18** gehören. Ebenso die Signale bei $\delta = 6,89$ ppm und $\delta = 6,91$ ppm, welche den Protonen an den *m*-Positionen der Mesitylringe zugeordnet werden können. Versuche zur Darstellung des Produkts **18**, welche durch ein langsames Zutropfen einer Lösung von ZnMe_2 (1,5 Äquivalente) zu einer Lösung des Triazens **D** in Toluol versucht wurde, ergaben jeweils eine Mischung verschiedener Produkte in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Die **Abbildung B.38** zeigt zwei Beispielspektren der erhaltenen Feststoffmischungen. Es wurden noch weitere Versuche durchgeführt, die jedoch immer wieder zu Produktgemischen mit verschiedenen Verhältnissen führten. Anhand der gezeigten Spektren ist zu erkennen, dass bei dieser Durchführung mehr als ein Produkt entsteht. Außerdem kann man sicher davon ausgehen, dass Verbindung **17** nicht entstanden ist. Die Mischungen bestehen vermutlich aus dem dreikernigen Komplex (**18**) und einer Verbindung, bei der die zweite Triazengruppe nicht mit ZnMe_2 reagiert hat, da bei $\delta = 8,44$ ppm noch eine Resonanz eines Triazenprotons zu erkennen ist. Es ist allerdings auch denkbar, dass zusätzlich zu **18** zwei weitere Produkte entstanden sind. Dabei könnte es sich um das Bis-Triazen **D** selbst und ein weiteres unbekanntes Produkt, welches vielleicht vier- oder mehrkernig aufgebaut ist, handeln. Anhand der beiden Resonanzsignale bei $\delta = -0,95$ ppm und $\delta = -0,90$ ppm lassen sich zwei verschiedene Alkylzinktriazenide erkennen. So wie sich deren Integralverhältnis vom oberen zum unteren Spektrum ändert, so ändern sich auch die Intensitätsverhältnisse der aromatischen Protonensignale im stark hochfeldverschobenen Bereich von $\delta = 4,6$ ppm bis $\delta = 6,6$ ppm sowie der Methylprotonensignale im Bereich um $\delta = 2,0$ ppm. Bemerkenswert sind gerade die starken Hochfeldverschiebungen mancher Signale von aromatischen Protonen. Hier ist das Konzept des Ringstromeffekts hilfreich. **Abbildung B.37** zeigt einen Teil des Moleküls der Verbindung **18**. Es ist gut zu erkennen, dass die beiden Arenringe $\text{C41} \rightarrow \text{46}$ und $\text{C41}' \rightarrow \text{46}'$ fast exakt übereinander liegen. Um mithilfe der Festkörperstruktur Aussagen über die Lage der Resonanzsignale zu machen, muss vorausgesetzt werden, dass

das Molekül auch in Lösung in einer ähnlichen Konformation vorliegt wie in der festen Phase. Es zeigt sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und an der Tatsache, dass das Molekül großen sterischen Hinderungen unterliegt, dass dies hier auch der Fall sein sollte. Durch die Nähe der beiden erwähnten Ringe kommt es zu einem Einfluss des Ringstroms der Substituenten auf die daran gebundenen Wasserstoffatome. Die Protonen werden durch das induzierte Magnetfeld stärker von ihrer Umgebung abgeschirmt, woraus dann eine Tieffeldverschiebung der Signale resultiert. Die Entfernungen der Wasserstoffatome H43A bis H46A zu den jeweils nächsten Kohlenstoffatomen C41' bis C46' sind relativ kurz (H43A \cdots C43' = 4,5 Å, H44A \cdots C42' = 4,3 Å, H45A \cdots C41' = 3,6 Å, H46A \cdots C46' = 3,1 Å) und die Abstände dieser Wasserstoffatome zum Schwerpunkt des gegenüberliegenden Arenrings liegen zwischen 4,0 Å und 4,8 Å. Wenn kürzere H \cdots C-Abstände einen stärkeren Einfluss des Ringstroms bedeuten, dann kann sogar eine Aussage getroffen werden, welche Signale welchen Wasserstoffkernen zuzuordnen sind. Das Signal der Wasserstoffatome H43 und H43' zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Dublett bei 6,12 ppm, das Signal von H44 und H44' als Multipllett bei 5,86 ppm, H45 und H45' zeigen ein Multipllett bei 5,78 ppm und H46 und H46' schließlich ein Dublett bei 5,05 ppm. Zusätzlich stimmen die Integrale mit den zu erwartenden Intensitätsverhältnissen überein. Mithilfe des Ringstromeffekts kann außerdem eine Aussage über die Konformation der zweiten Komponente des Produktgemisches, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in **Abbildung B.38** gezeigt sind, getroffen werden. Dieses unbekannte Produkt muss zumindest ähnlich kurze, wenn nicht teilweise sogar kürzere C \cdots H-Kontakte in seiner Struktur aufweisen.



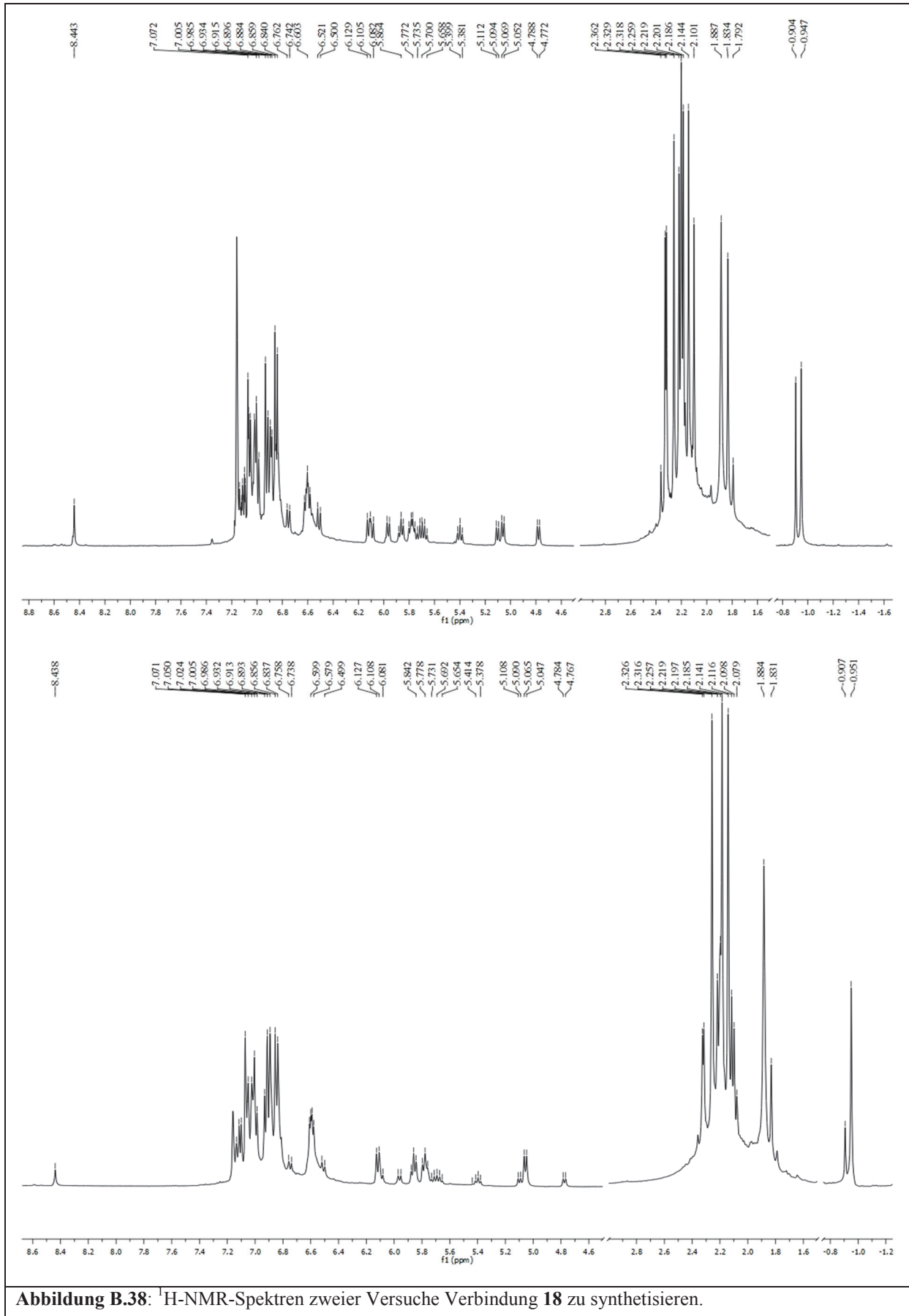


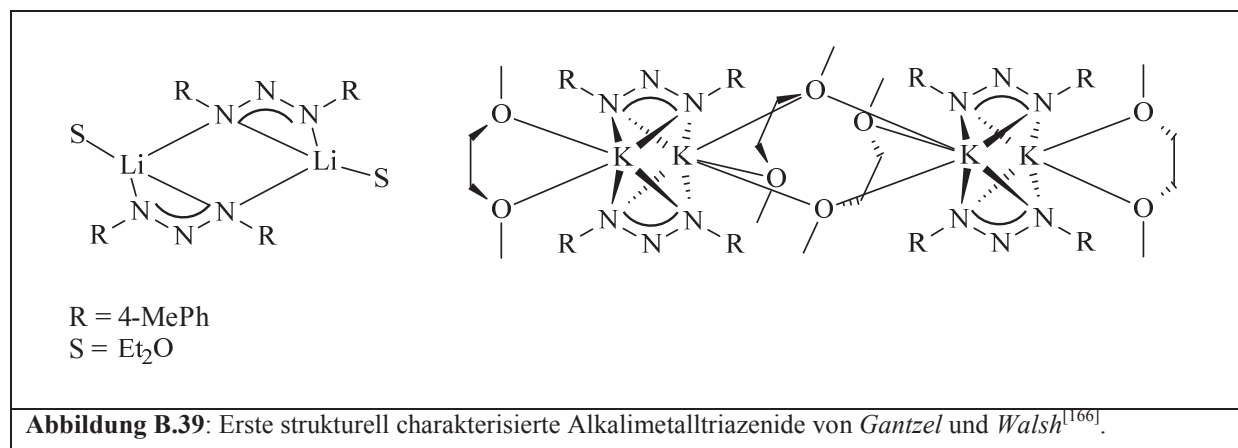
Tabelle B.31: Ausgewählte NMR-Resonanzen in ppm der Zinktriazenide und Vergleichsverbindungen.			
Verbindung	^1H : δ ZnCH ₂ R	^{13}C : δ ZnCH ₂ R	Literatur
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ ZnMe (14)	-1,27	-15,7	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ ZnMe (15)	-0,87	-12	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ ZnCH ₂ SiMe ₃ (16)	-1,05	-6,7	Diese Arbeit
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ ZnMe) ₂ -biphenyl (17)	-1,40	-13,2	Diese Arbeit
[Zn{Me ₂ NC(NiPr) ₂ }Me] ₂	-0,12	-11,2	[141]
HC(CMeNDipp) ₂ ZnMe	-1,24	nicht angegeben	[142]
HC(CMeNMes) ₂ ZnMe	-0,56	-18,7	[143]
{2-MeOC ₆ H ₄ NC(Me)C(H)C(Me)NDipp}- ZnEt	1,02 (CH ₃), 0,29 (CH ₂)	12,3 (CH ₃), -2,2 (CH ₂)	[144]
HC(CMeNDipp) ₂ ZnEt	0,89 (CH ₃), 0,24 (CH ₂)	11,7 (CH ₃), -1,5 (CH ₂)	[145]
HC(CPhNSiMe ₃) ₂ ZnEt(THF)	1,72 (CH ₃), 0,85(CH ₂)	13,4 (CH ₃), 5,7 (CH ₂)	[146]
ZnMe ₂	-0,68	-6,3	[148]
ZnEt ₂	1,12 (CH ₃), 0,10 (CH ₂)	10,4 (CH ₃), 6,8(CH ₂)	[149]

B.5 Alkalimetall- und Thalliumtriazenide

B.5.1 Einführung

Die erste Einkristallstrukturanalyse einer alkalimetallorganischen Verbindung war die des Ethyllithiums (EtLi), welche zuerst 1963 von *Dietrich* durchgeführt wurde^[150]. 1981 wurde diese Struktur noch einmal verfeinert^[151]. Lithiumorganische Verbindungen aggregieren in Lösung bevorzugt zu dimeren (PhLi in THF und Et₂O), tetrameren (MeLi in THF und Et₂O, *n*-BuLi in Et₂O, *t*-BuLi in Kohlenwasserstoffen) und hexameren (MeLi in Kohlenwasserstoffen, *n*-BuLi in Cyclohexan) Einheiten^[152]. Die Festkörperstruktur von EtLi besteht aus Ethyllithiumtetrameren (LiCH₂CH₃)₄. Dabei bilden die Lithiumatome ein Tetraeder und jede der Tetraederflächen wird von einer Ethylgruppe überkappt. Diese Elektronenmangelverbindung zeichnet sich durch zwei-Elektronen-vier-Zentren-Bindungen aus. Solche Organyle der höheren Homologe des Lithiums werden in der chemischen Synthese kaum eingesetzt. Die häufiger verwendeten Verbindungen sind Natrium- und Kaliumcyclopentadienid.

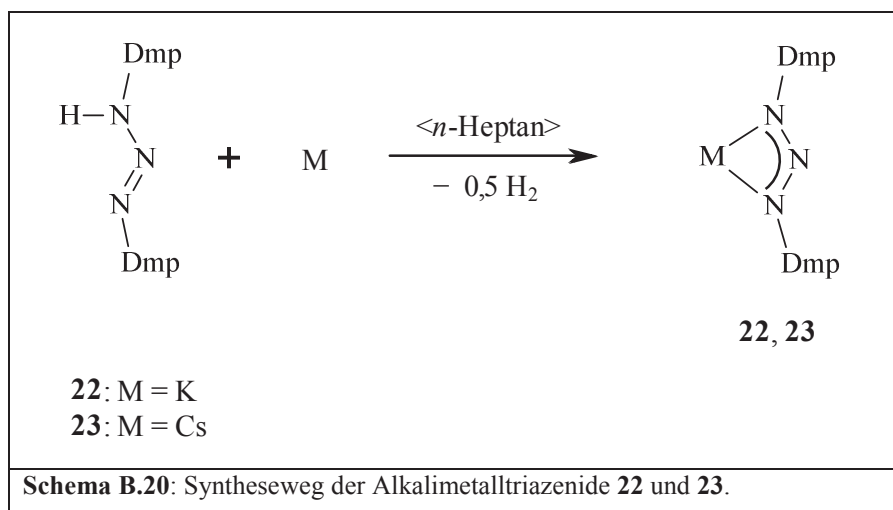
Bisher wurden relativ wenige Koordinationsverbindungen der Alkalimetalle mit Triazenidliganden strukturell charakterisiert. Die erste Veröffentlichung zweier solcher Komplexe fand 1998 statt^[166]. *Gantzel* und *Walsh* stellen hierin sowohl eine Lithium als auch eine Kaliumverbindung vor. Bei dem Lithiumkomplex $\{(p\text{-Tol})_2\text{N}_3\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2$ handelt es sich um eine dimere Verbindung mit einem zweifach *p*-Tolylsubstituierten Triazenidliganden und einem zur Stabilisierung koordinierten Diethylethermolekül. Die polymere homologe Kaliumverbindung $\{(p\text{-Tol})_2\text{N}_3\text{K}(\text{DME})\}_\infty$ beinhaltet als zusätzliches Solvensmolekül allerdings 1,2-Dimethoxyethan, welches verbrückend zwischen zwei dimeren Baueinheiten wirkt. Beide weisen sehr ungewöhnliche Bindungsmodi der Liganden auf (**Abb. B.39**).



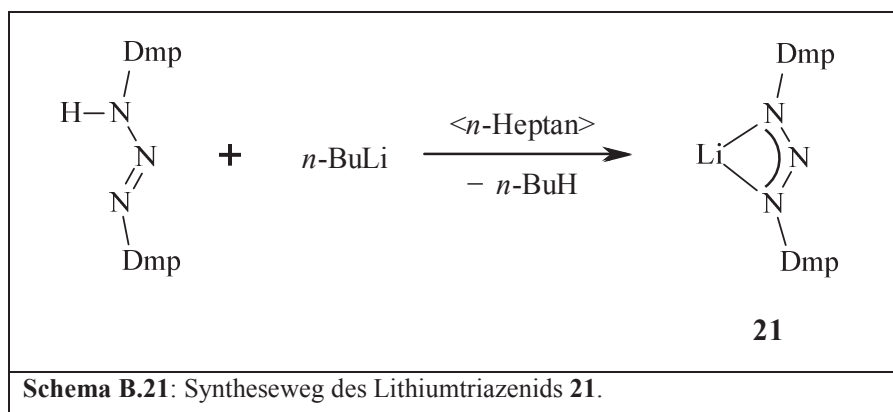
Weitere Alkalimetalltriazenide wurden erst später von *Lee* und *Niemeyer*^[162] und im darauffolgenden Jahr von *Hörner*^[164] veröffentlicht. *Lee* und *Niemeyer* stellen drei Alkalimetalltriazenidkomplexe vor, wobei eines den zweikernigen Lithiumkomplex $\{\text{Tph}_2\text{N}_3\text{Li}\}_2$ darstellt und die beiden anderen Monomere der Form $\text{Tph}_2\text{N}_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$). Bei dem von Hörner vorgestellten Komplex handelt es sich um das polymere Kaliumtriazenid $[\{(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{K}\}_2]_\infty$, welches über sekundäre $\text{K}\cdots\text{O}$ -Kontakte eine dreidimensionale Struktur ausbildet. Weitaus mehr Beispiele finden sich für Amidinatverbindungen der Alkalimetalle. Bis dato wurde eine ganze Reihe derartiger Komplexe veröffentlicht^[153]. Im Jahr 2008 erschien von *Lee et al.* eine längere Veröffentlichung, in der Kalium- und Thalliumtriazenide miteinander verglichen werden^[163]. Es werden eine Reihe homologer Verbindungen von K^+ und Tl^+ vorgestellt, welche die ersten Beispiele für molekulare Verbindungen dieser beiden Metalle darstellen, die isomorph kristallisieren. Aufgrund dieses ähnlichen Verhaltens der beiden Metalle in Verbindung mit Triazenidliganden werden in dieser Arbeit die Thalliumverbindungen im selben Kapitel wie die Alkalimetallverbindungen behandelt. Thallium zeigt in bestimmten Salzverbindungen (Hydroxide, Carbonate und Sulfate) ähnliches Verhalten wie Kalium. Ein Beispiel hierfür ist die gute Löslichkeit von Thalliumcarbonat in Wasser. Parallelen treten aber auch zu Silber z.B. bei den Halogeniden, Oxiden und Sulfiden auf. So sind Thalliumhalogenide wie die Silberhalogenide lichtempfindlich und unterliegen Disproportionierungsreaktionen^[154]. Das früheste Beispiel eines strukturell untersuchten Thallium(I)triazenids ist die Verbindung Bis[1,3-diphenyltriazenidothallium(I)], bei der die Triazenideinheit ein Thalliumatom chelatisiert und ein weiteres einzähnig bindet, von *Beck* und *Strähle* 1986^[155]. Ein weiteres strukturell charakterisiertes Thallium(I)triazenid wurde 2006 von *Hörner et al.* veröffentlicht. Dabei handelt es sich um das Homologe der Verbindung $[\{(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_3\text{K}\}_2]_\infty$ ^[165]. Beide Homologe bilden aus Dimeren aufgebaute polymere Strukturen und kristallisieren isomorph in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Desweiteren wurden zwei Tl(III)-Verbindungen von *Hörner* veröffentlicht, welche beide durch Luftoxidation aus Tl(I)-Verbindungen hervorgingen^[49,156]. Meist übertrifft die Anzahl der veröffentlichten Amidinatkomplexe eines Metalls die der Triazenidkomplexe. Bei Thallium ist dies allerdings nicht der Fall. Es wurde lediglich ein Thalliumamidinat strukturell charakterisiert, wobei dies eine Tl(III)-Spezies ist, die aus einem Trichloroamidinatohallat und einem zusätzlich protonierten Amidin aufgebaut ist^[157].

B.5.2 Synthese der Alkalimetall- und Thalliumtriazenide

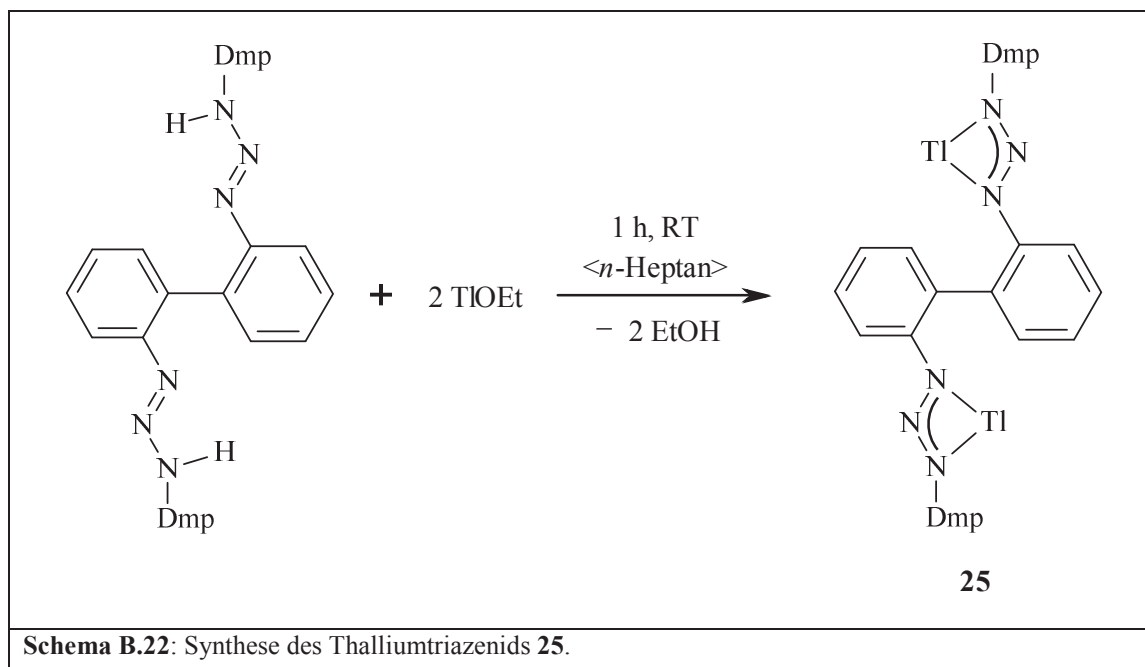
Die Alkalimetallverbindungen **22** – **24** wurden jeweils durch eine direkte Metallierungsmethode hergestellt. Dazu wurden Lösungen (**22**, **23**) bzw. Suspensionen (**24**) des Triazens vorgelegt und dann ein Überschuss des Alkalimetalls hinzugegeben. Je nach Reaktivität des Alkalimetalls wurde die resultierende Suspension entweder über Nacht (K) oder auch nur für wenige Minuten rühren gelassen (Cs). Bereits nach kurzer Zeit ist eine Intensivierung der Farbe zu erkennen. Da bei diesen Reaktionen nur Wasserstoff als Nebenprodukt entsteht, muss keine gesonderte Aufreinigung des Produkts durchgeführt werden. Überschüssiges Alkalimetall kann einfach durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Dekantieren abgetrennt werden.

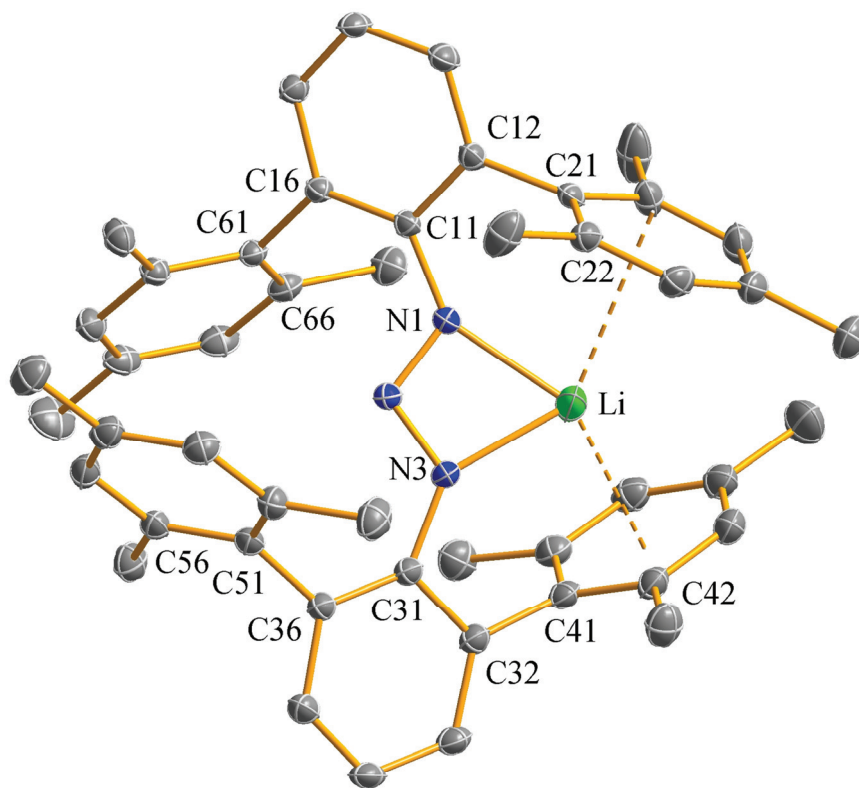


Um die Lithiumverbindung **21** herzustellen, wurde auf käufliche *n*-BuLi-Lösung (2,5 M in *n*-Hexan) zurückgegriffen, da dadurch eine äquimolare Umsetzung möglich ist. Außerdem ist bei der Umsetzung mit den Metallen schwer zu erkennen, wann die Reaktion beendet werden sollte, damit es zu keiner weiteren unerwünschten Reduktion kommt. Diese Gefahr besteht beim Einsetzen von *n*-BuLi nicht.



Die beiden Bis-Triazenide **24** und **25** sind ähnlich wie die vorherigen Verbindungen zugänglich. Verbindung **24** wird dargestellt, indem man einen Überschuss an elementarem Kalium mit dem Triazen **D** in *n*-Heptan umsetzt und die Reaktionssuspension über Nacht rühren lässt (vgl. **Schema B.20**). Die Thalliumverbindung **25** wird durch eine Säure-Base-Reaktion erhalten. Zu einer Suspension aus Triazen **D**, welches hier als Säure reagieren soll, in *n*-Heptan wird reines Thallium(I)ethoxid (Thallium(I)ethanolat) als basische Komponente zugegeben und für kurze Zeit rühren gelassen. Anschließendes Auflösen durch Erhitzen und langsames Abkühlen führt zu orangefarbenen Kristallen der Verbindung **25**.



B.5.3 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{Li}$ (**21**)

Li–N1	2,037(3)	Li···C45	2,999(3)
Li–N3	1,981(3)	Li···C46	2,896(3)
Li···C21	3,153(3)	Li···X5(C41→43,45,46)	2,444
Li···C25	3,217(3)	N1–N2	1,3068(14)
Li···C26	3,012(3)	N2–N3	1,3122(14)
Li···X3(C21,25,26)	2,950	N1–Li–N3	62,59(9)
Li···C41	2,703(3)	N2–N1–C11–C16	–44,53(18)
Li···C42	2,654(3)	N2–N3–C31–C36	–30,5(2)
Li···C43	2,783(3)		

Abbildung B.40: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **21**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

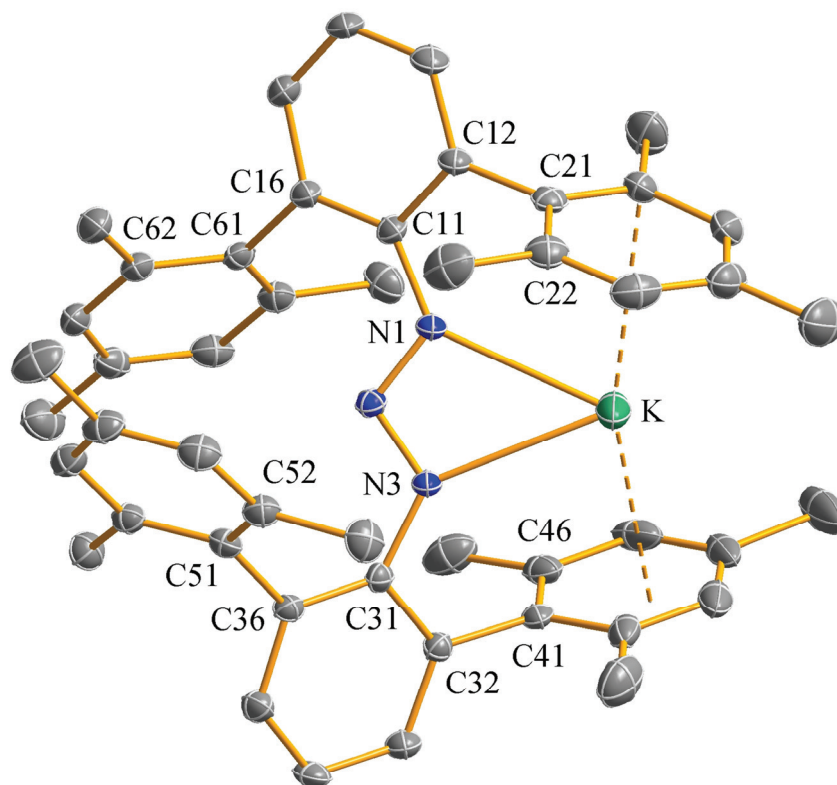
Die hellgelben Kristalle der Verbindung **21** wurden beim Abkühlen der Reaktionslösung aus *n*-Heptan erhalten. Es handelt sich um eine monomere Verbindung, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Es sind keine erkennbaren Wechselwirkungen zu Nachbarmolekülen festzustellen. Das Molekül ist aus einem Lithiumatom aufgebaut, das von einem Triazenidliganden koordiniert wird. Das Triazenidion ist an das Lithiumatom η^2 -gebunden, ragt aber um ca. 0,15 \AA aus der N_3 -Ebene heraus. Die Koordination ist leicht

asymmetrisch, was an den Längen der beiden N–Li-Bindungen zu erkennen ist (N1–Li: 2,037(3) Å, N3–Li: 1,981(3) Å). Außerdem sind die beiden N–N-Abstände verschieden groß (N1–N2: 1,3068(14) Å, N2–N3: 1,3122(14) Å), was zu der Annahme führt, dass die negative Ladungsdichte an Stickstoffatom N3 erhöht ist und es dadurch zu einer Verkürzung der N3–Li-Bindung sowie zu einem höheren Doppelbindungscharakter der Bindung zwischen N1 und N2 kommt. Zusätzlich zu der Koordination durch das Triazenidion werden zwei π -Aren-Wechselwirkungen zu den Mesitylringen der Dmp-Substituenten beobachtet. Es ist eine schwache η^3 - π -Aren-Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen C21, C25 und C26 zu erkennen, wobei der Abstand des Zentroids dieser Kohlenstoffatome zum Lithiumatom mit 2,95 Å relativ groß ist. Die Abstände der einzelnen Kohlenstoffatome zum Metallatom variieren von 3,012(3) Å bis 3,217(3) Å. Das Lithiumatom geht parallel dazu mit den Kohlenstoffatomen C41, C42, C43, C45 und C46 eine η^5 - π -Aren-Wechselwirkung ein. Die Einzelabstände zu den beteiligten Kohlenstoffatomen reichen hier von 2,654(3) Å bis zu 2,999(3) Å. Der Abstand des Lithiumatoms zum Schwerpunkt dieser Kohlenstoffatome beträgt 2,444 Å. Alle betroffenen Li–C-Abstände sind auf jeden Fall kleiner als die addierten Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome ($r_w(\text{Li}) = 1,82 \text{ \AA}^{[158]}$, $r_w(\text{C}) = 1,70 \text{ \AA}^{[158]}$). Die Wechselwirkungen sind also stark genug um beachtet zu werden. Somit ist das Zentralatom sterisch gesehen gesättigt und man kann anstatt von einer zweifachen nahezu von einer vierfachen Koordination sprechen. Durch diese zusätzlichen Wechselwirkungen mit dem Metallatom kommt es zu interessanten Auswirkungen auf die Terphenylsubstituenten. Da die Mesitylreste zu dem Lithiumatom gedreht sind und es zu Anziehungskräften zwischen den Arenringen und dem Metallatom kommt, sind die Winkel N1–C11–C12 mit 112,74(11)° und N1–C11–C16 mit 127,00(11)° merklich unterschiedlich. Der optimale Wert dieser Winkel ist 120°. An den entsprechenden Winkeln die N3 über C31 mit C32 und mit C36 einnimmt (N3–C31–C32: 111,23(11)°, N3–C31–C36: 129,02(11)°) ist ein noch größerer Unterschied zu erkennen. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass, wenn die beiden Mesitylreste C21→26 und C41→46 auf denselben Punkt ausgerichtet sind, sich auf der entgegengesetzten Seite die beiden Arenringe C51→56 und C61→66 aus sterischen Gründen abstoßen. Die beiden Terphenylsubstituenten sind dabei nicht ganz so stark gegeneinander verdreht, wie es bei den schon zuvor diskutierten Verbindungen der Fall ist. Die Winkel, die die Flächennormalen der Mesitylringe mit denen der zentralen Arenringe einnehmen, unterscheiden sich ebenfalls voneinander, je nachdem, ob es sich um die zum Lithiumatom zugewandten oder abgewandten Ringe handelt. Die dem Zentralatom zugewandten Ringe nehmen beide gegenüber den C₆H₃-Ring einen Wert nahe 90° an (84,1°, 86,1°), die beiden

abgewandten stören sich gegenseitig und weichen einander aus, sodass die beiden Werte deutlich von 90° abweichen ($65,5^\circ$, $72,9^\circ$).

Tabelle B.32: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **21**.

Summenformel	$C_{48}H_{50}N_3Li$	Formeleinheiten	4
Molmasse [g/mol]	675,86	Daten / Parameter	10454 / 481
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,038
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0492 / 0,0834
Raumgruppe	$P2_1/c$	wR2	0,1299 / 0,1463
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	10,6283(4)	α	90,00
b	22,3411(8)	β	92,138(2)
c	17,0130(6)	γ	90,00

B.5.4 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{K}$ (**22**)

K–N1	2,681(2)	K···C44	3,437(3)
K–N3	2,686(2)	K···X3(C21,25,26)	3,006
K···C21	3,267(2)	K···X4(C41→44)	2,993
K···C25	3,164(3)	N1–N2	1,311(3)
K···C26	3,106(3)	N2–N3	1,315(3)
K···C41	3,322(2)	N1–K–N3	46,51(6)
K···C42	3,072(3)	N2–N1–C11–C16	–30,6(3)
K···C43	3,136(3)	N2–N3–C31–C36	–34,1(3)

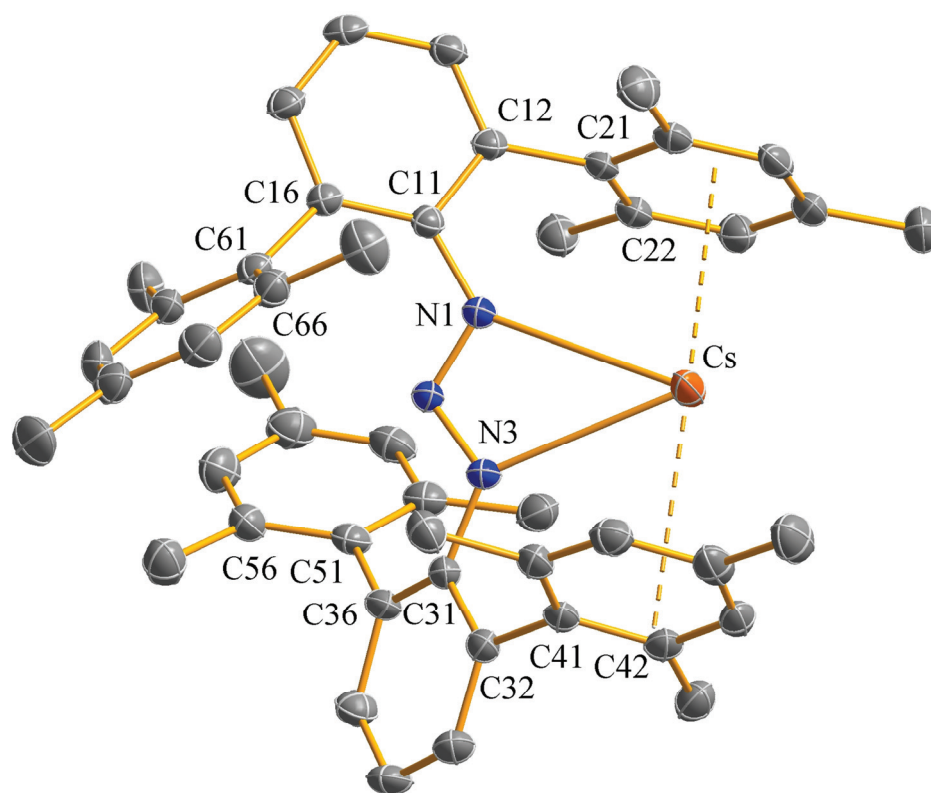
Abbildung B.41: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **22**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die monomeren Moleküle der Verbindung **22** bilden in *n*-Heptan gelbe Kristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Eines dieser Moleküle ist in **Abbildung B.41** dargestellt. Aufgebaut ist dieses Monomer aus einem Kaliumatom, welches durch ein Triazenidion η^2 -gebunden ist und fast perfekt in der N_3 -Ebene liegt ($d = 0,01 \text{ \AA}$). Der größere Ionenradius des Kaliumatoms von $1,38 \text{ \AA}$ (K^+ , $\text{CN} = 6$)^[61] verglichen mit dem des Lithiums von $0,76 \text{ \AA}$ (Li^+ , $\text{CN} = 6$)^[61] führt natürlich zu längeren M–N-Bindungen (**21**: $2,037(3) \text{ \AA}$, $1,981(3) \text{ \AA}$, **22**: $2,681(2) \text{ \AA}$, $2,686(2) \text{ \AA}$) und folglich zu einem kleineren Winkel N1–M–N3 von $46,51(6)^\circ$ für

Kalium und $62,69(9)^\circ$ für Lithium. Zusätzlich zu der Chelatisierung durch den Triazenidliganden sind Metall- π -Aren-Wechselwirkungen zu den beiden, dem Kaliumatom zugewandten, Mesitylringen zu beobachten. Interessant ist, dass das Kaliumatom, obwohl es durch denselben Liganden koordiniert wird, nicht asymmetrisch sondern innerhalb der Fehlergrenzen exakt symmetrisch gebunden wird. Das sollte auch Auswirkungen auf die N–N-Bindungslängen haben, welche folglich beide den gleichen Wert annehmen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, sodass man von einer komplett delokalisierten negativen Ladung ausgehen muss. Diese symmetrische Koordination ist, wie man **Tabelle B.37** entnehmen kann, nicht immer der Fall. Bei den beiden Vergleichsverbindungen (Dmp)MphN₃K: (N–K: 2,7657(13) Å, 2,6574(13) Å) und (Dmp)TphN₃K: (N–K: 2,7420(17) Å, 2,6704(16) Å) ist dies noch durch die asymmetrische Substitution des N₃-Gerüsts erklärbar. Bei der symmetrisch substituierten Verbindung (Tph)₂N₃K (N–K: 2,7093(14) Å, 2,7232(14) Å) ist allerdings ebenfalls eine Asymmetrie der Kaliumkoordination zu beobachten, die dann vermutlich allein durch sterische Besonderheiten und π -Aren-Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Die Wechselwirkungen des Kaliumkations mit den Elektronenwolken der beiden Mesitylringe C21→26 und C41→46, die bei Verbindung **22** zu beobachten sind, können als η^3 zu den Atomen C21, C25 und C26 und η^4 zu den Atomen C41→44 beschrieben werden. Beide Wechselwirkungen sind auf jeden Fall signifikant, da die Entfernungen der Schwerpunkte der beteiligten Kohlenstoffatome zum Kaliumatom weit unter dem Wert der addierten Van-der-Waals-Radien von Kohlenstoff und Kalium liegen (K···X3(C21,25,26): 3,006 Å, K···X4(C41→44): 2,993 Å, $r_w(\text{K}) = 2,75 \text{ \AA}^{[158]}$, $r_w(\text{C}) = 1,70 \text{ \AA}^{[158]}$). Beachtet man auch die beiden Metall- π -Aren-Wechselwirkungen, führt das zu einer vierfachen Koordination des Kaliums gegenüber der zweifachen, die vorher beschrieben wurde. Wie bei Verbindung **21** bereits erwähnt, kommt es durch die Ausrichtung der Mesitylgruppen zum Zentralatom hin zu einer sterischen Abstoßung der beiden anderen Mesitylringe untereinander. Dies führt zu einer Aufweitung der Winkel N1–C11–C16 = $127,7(2)^\circ$ und N3–C31–C36 = $128,0(2)^\circ$ sowie einer Stauchung der Winkel N1–C11–C12 = $112,5(2)^\circ$ und N3–C31–C32 = $112,64(19)^\circ$. Die vom Zentralatom abgewandten Arenringe der Terphenylgruppen stehen zu den zentralen Arenringen durch die sterische Abstoßung in Winkeln von $64,7^\circ$ und $64,0^\circ$ (Winkel der Flächennormalen). Die beiden dem Kaliumatom zugewandten Ringe nehmen gegenüber den zentralen Arenringen Winkel ein, die näher an 90° herankommen ($86,4^\circ$, $78,5^\circ$).

Tabelle B.33: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **22**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ N ₃ K	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	708,01	Daten / Parameter	8142 / 484
Temperatur [K]	172(2)	GOF	0,935
Kristallsystem	monoklin	R1	0,0480 / 0,0751
Raumgruppe	P2 ₁	wR2	0,1093 / 0,1186
Metrik [Å, °]			
a	10,6700(2)	α	90,00
b	15,7143(4)	β	92,8600(10)
c	12,4252(6)	γ	90,00

B.5.5 Kristallstruktur von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{Cs}$ (**23**)

Cs–N1	3,035(2)	Cs···X4(C21,24→26)	3,333
Cs–N3	2,964(2)	Cs···C41	3,586(3)
N1–N2	1,299(3)	Cs···C42	3,493(3)
N2–N3	1,319(3)	Cs···C43	3,578(3)
Cs···C21	3,705(3)	Cs···X3(C41→43)	3,397
Cs···C24	3,690(3)	N1–Cs–N3	41,64(7)
Cs···C25	3,415(3)	N2–N1–C11–C16	39,1(4)
Cs···C26	3,432(3)	N2–N3–C31–C36	33,5(4)

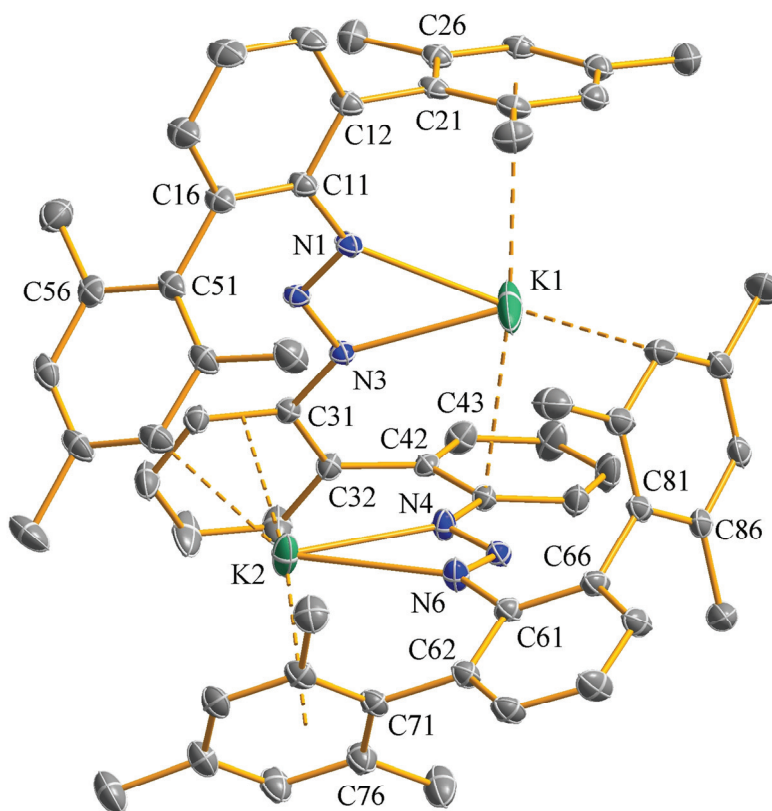
Abbildung B.42: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [\AA , $^\circ$] von **23**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die gelben Kristalle der Verbindung **23** wurden aus einer *n*-Heptanlösung heraus erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse ergab, dass **23** im Festkörper als monomere Verbindung vorliegt und hexagonale Kristalle der Raumgruppe $P6_1$ bildet. Das Cäsiumatom wird durch einen Triazenidliganden η^2 -gebunden und wechselwirkt zusätzlich mit der Elektronenwolke der Mesitylringe C21→26 und C41→46. Das Zentralatom ist leicht asymmetrisch zu den Stickstoffatomen N1 und N3 gebunden (Cs–N1: 3,035(2) \AA , Cs–N3: 2,964(2) \AA). Die leichte Asymmetrie spiegelt sich auch in den N–N-Bindungsabständen wider (N1–N2: 1,299(3) \AA ,

N2–N3: 1,319(3) Å). Aufgrund der kürzeren N1–N2-Bindung kann gesagt werden, dass der Doppelbindungscharakter zwischen den beiden Atomen höher ist als zwischen N2 und N3 und dass die negative Ladungsdichte an N3 höher ist als an N1. Aufgrund des größeren Ionenradius des Cäsiumkations von 1,67 Å (Cs^+ , CN = 6)^[61] gegenüber Lithium und Kalium kommt es zur Verlängerung der M–N-Bindungen (s.o.) und zur Verkleinerung des Winkels N1–M–N3 auf 41,64(7)° verglichen mit **21** und **22**. Um das durch die kleine Koordinationszahl hervorgerufene hohe Elektronendefizit am Cäsiumatom auszugleichen, kommt es zu einer η^4 -Wechselwirkung zu den Kohlenstoffatomen C21, C24, C25 und C26 sowie zu einer η^3 -Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen C41, C42 und C43. Der Abstand der Schwerpunkte der Kohlenstoffatome zum Cäsiumatom unterschreitet den Wert der addierten Van-der-Waals-Radien von Cäsium und Kohlenstoff stark ($\text{Cs}\cdots\text{X4}(\text{C21,24}\rightarrow\text{26})$: 3,333 Å, $\text{Cs}\cdots\text{X3}(\text{C41}\rightarrow\text{43})$: 3,397 Å, $r_w(\text{Cs}) = 3,43 \text{ Å}^{[159]}$, $r_w(\text{C}) = 1,70 \text{ Å}^{[158]}$). Durch die räumliche Anordnung der Substituenten des N₃-Gerüsts kommt es also durch zunehmenden Radius des Kations zu einer Annäherung an die Arenringe. Es ist dann eine stärkere Wechselwirkung des Kations mit den π -Elektronen der Arenringe anzunehmen. *Nicholas et al.* veröffentlichte 1999 eine Arbeit über Kationen- π -System-Wechselwirkungen, welche mithilfe der MO- und Dichtefunktionstheorien an einfachen Alkalimetallkation-Benzol-Systemen ab initio berechnet wurden^[160]. Die Berechnungen ergaben eine mit der Kationengröße sinkende Wechselwirkung mit den π -Elektronen. Allerdings sind die beiden Komponenten bei den Modellverbindungen auch frei beweglich, was auf das Kation und die beiden betreffenden Mesitylringe in Verbindung **23** nicht zutrifft. Wie zuvor bei **21** und **22** beschrieben, kann an den Winkeln N1–C11–C12 = 114,5(2)° und N1–C11–C16 = 126,5(3)° sowie an den Winkeln N3–C31–C32 = 113,8(3)° und N3–C31–C36 = 127,0(3)° erkannt werden, dass die Terphenylgruppen leicht zum Kation hin geneigt sind. An den Torsionswinkeln N2–N1–C11–C16 = 39,1(4)° und N2–N3–C31–C36 = 33,5(4)° ist wieder die typische Verdrehung der beiden Terphenylsubstituenten zueinander zu erkennen. Die Flächennormalen der benachbarten Arenringe nehmen typischerweise kleinere Winkel ein, wenn es sich um die dem Kation abgewandten Mesitylringe handelt (67,7°, 64,3°), und größere, wenn es sich um die dem Kation zugewandten Mesitylringe handelt (86,9°, 74,2°). Wie bereits erwähnt, ist dies den sterischen Abstoßungen der beiden Ringe C51→56 und C61→66 geschuldet.

Tabelle B.34: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **23**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ N ₃ Cs	Formeleinheiten	6
Molmasse [g/mol]	801,82	Daten / Parameter	14676 / 481
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,828
Kristallsystem	hexagonal	R1	0,0395 / 0,0877
Raumgruppe	P6 ₁	wR2	0,0715 / 0,0819
Metrik [Å, °]			
a	21,7885(2)	α	90,00
b	21,7885(2)	β	90,00
c	21,2013(4)	γ	120,00

B.5.6 Kristallstruktur von *o,o*-(DmpN₃K)₂-biphenyl (**24**)

K1–N1	2,775(2)	K1···C41	3,204(3)
K1–N3	2,656(2)	K1···C83	3,260(4)
K2–N4	2,724(2)	K2···X5(C71→73,75,76)	3,252
K2–N6	2,724(2)	K2···X2(C31,C36)	3,060
N1–N2	1,304(3)	K2···C53	3,219(3)
N2–N3	1,314(3)	N2–N1–C11–C16	33,3(4)
N4–N5	1,309(3)	N2–N3–C31–C36	–11,2(3)
N5–N6	1,312(3)	N5–N4–C41–C46	0,4(4)
N1–K1–N3	46,78(6)	N5–N6–C61–C66	37,9(4)
N4–K2–N6	46,61(7)	C31–C32–C42–C41	70,1(3)
K1···X5(C21→24,26)	3,508		

Abbildung B.43: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **24**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Aus einer Mischung von *n*-Heptan und Toluol kristallisiert Verbindung **24** bei Raumtemperatur in kleinen gelben Kristallen. Die monomeren Moleküle ordnen sich in der kondensierten Phase entsprechend der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ an. Die **Abbildung B.43** zeigt ein solches Molekül. Es gibt keine signifikanten Wechselwirkungen zu benachbarten

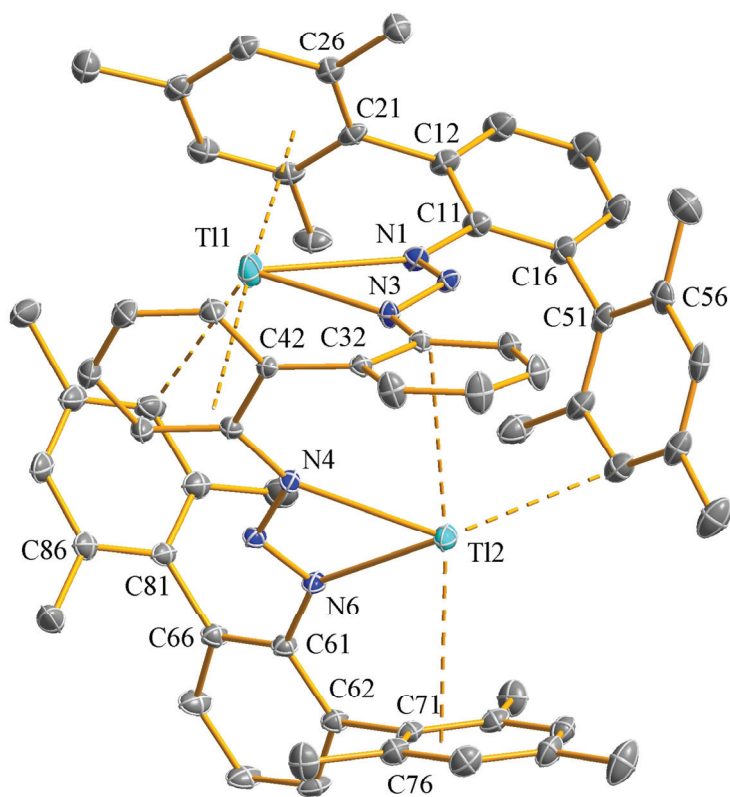
Molekülen. Die kürzesten Abstände der Metallatome zu Atomen benachbarter Moleküle sind die von K1 zu C33', das durch die Symmetrieoperation $1 - x, -y, -z$ dargestellt wird, mit 4,795 Å und von K2 zu C761', welches durch die Symmetrieoperation $1 - x, -y, 1 - z$ abgebildet wird, mit 4,322 Å. Die beiden Kaliumatome werden von jeweils einer der Triazenidogruppen eines Bis-Triazenids η^2 koordiniert. Zusätzlich zu dieser Koordination findet man innerhalb des Moleküls noch Metall- π -Aren-Wechselwirkungen, wodurch die Alkalimetallionen koordinativ abgesättigt werden. Das Atom K1 wird durch die Stickstoffatome N1 und N3 leicht asymmetrisch koordiniert (K1–N1: 2,775(2) Å, K1–N3: 2,656(2) Å). Im Gegensatz dazu weist K2 eine symmetrische Koordination auf (K2–N4: 2,724(2) Å, K2–N6: 2,724(2) Å). Beides mal ist die Bindung zu dem Stickstoffatom kürzer, welches an das zentrale Biphenylgerüst gebunden ist. Die Bindungsabstände der Stickstoffatome untereinander unterscheiden sich zwar innerhalb der Triazenidogruppe N1→N3, allerdings nicht innerhalb N4→N6. Die Werte liegen insgesamt alle im selben Bereich (N1–N2: 1,304(3) Å, N2–N3: 1,314(3) Å, N4–N5: 1,309(3) Å, N5–N6: 1,312(3) Å). Der kürzere Abstand ist für N1–N2–N3 auf der *m*-terphenylsubstituierten Seite zu finden, für N4–N5–N6 lässt sich keine Aussage treffen. Somit ist die asymmetrische Koordination des Kaliumatoms K1 nicht auf eine Lokalisierung der negativen Ladung innerhalb des N₃-Gerüsts zurückzuführen. Vermutlich wird die Asymmetrie durch sterische Gegebenheiten beeinflusst. Die zusätzlich bestehenden Metall- π -Aren-Wechselwirkungen sind in diesem Molekül sehr schwach und können, so wie in der **Abbildung B.43** zu sehen, dargestellt werden. Am Kaliumatom K1 kommt es in der zweiten Koordinationssphäre zu drei zusätzlichen Wechselwirkungen mit Atomen der räumlich nahe gelegenen Arenringe. Dies sind eine η^5 -Wechselwirkung mit den Atomen C21→24,26 und zwei η^1 -Wechselwirkungen mit den Atomen C41 und C83 (K1⋯X5(C21→24,26): 3,508 Å, K1⋯C41: 3,204(3) Å, K1⋯C83: 3,260(4) Å). Das zweite Kaliumatom wechselwirkt in einem η^5 -Bindungsmodus mit den Atomen C71→73,75,76, in einer η^2 -Koordination mit C31,36 und η^1 mit dem Atom C53 (K2⋯X5(C71→73,75,76): 3,252 Å, K2⋯X2(C31,C36): 3,060 Å, K2⋯C53: 3,219(3) Å). Interessant ist, dass beide N₃-Ebenen ebenso wie in der Verbindung **25** nahezu coplanar zum jeweiligen gebundenen Arenring des Biphenylgerüsts stehen (N2–N3–C31–C36: –11,2(3)°, N5–N4–C41–C46: 0,4(4)°). Die beiden Arenringe C31→36 und C41→46 sind wiederum stark gegeneinander verdreht (C31–C32–C42–C41: 70,1(3)°). Dies ist mit einem Torsionswinkel von ca. 61,5° auch im zugrundeliegenden Triazen D der Fall^[161]. Damit die Terphenylsubstituenten besser abschirmend wirken können, drehen sich die zentralen Arenringe nicht sehr stark aus der N₃-Ebene heraus (N2–N1–C11–C16: 33,3(4)°,

N5–N6–C61–C66: 37,9(4)°). Wie auch in Verbindung **25** richten sich die terminalen Arenringe der Terphenylsubstituenten zu den zentralen Ringen fast orthogonal aus (71,3°, 75,0°, 83,8°, 85,5°)ⁱ. Dies führt zur besseren Abschirmung des Zentralatoms und zu der Möglichkeit die oben diskutierten Metall- π -Aren-Wechselwirkungen auszubilden.

Tabelle B.35: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **24**.

Summenformel	C ₆₀ H ₅₈ N ₆ K ₂	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	941,32	Daten / Parameter	14617 / 625
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,094
Kristallsystem	triklin	R1	0,0871 / 0,2580
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,1290 / 0,2902
Metrik [Å, °]			
a	12,7151(17)	α	103,257(4)
b	14,507(2)	β	95,459(4)
c	14,990(2)	γ	104,754(4)

ⁱ Winkel der Flächennormalen benachbarter Arenringe.

B.5.7 Kristallstruktur von *o,o*-(DmpN₃Tl)₂-biphenyl (**25**)

Tl1–N1	2,705(2)	Tl1···X3(C41,45,46)	3,273
Tl1–N3	2,513(2)	Tl1···C83	3,641(3)
Tl2–N4	2,574(2)	Tl2···X3(C31,32,36)	3,148
Tl2–N6	2,604(2)	Tl2···X4(C71,72,75,76)	3,245
N1–N2	1,295(3)	Tl2···C53	3,485(3)
N2–N3	1,320(3)	N2–N1–C11–C16	33,5(3)
N4–N5	1,316(3)	N2–N3–C31–C36	–10,8(3)
N5–N6	1,294(3)	N5–N4–C41–C46	–0,7(4)
N1–Tl1–N3	48,66(6)	N5–N6–C61–C66	38,4(4)
N4–Tl2–N3	48,79(6)	C31–C32–C42–C41	68,6(3)
Tl1···X4(C21→23,26)	3,452		

Abbildung B.44: Molekülstruktur mit ausgewählten Strukturparametern [Å, °] von **25**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar.

Die Einkristallstrukturanalyse hat ergeben, dass Verbindung **25** isomorph zu Verbindung **24** in orangefarbenen Kristallen der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Sie bestehen aus monomeren Molekülen. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind die zwischen Tl1 und dem Kohlenstoffatom C33', welches durch die Symmetrieoperation $-x + 1, -y, -z$ abgebildet

wird, und Tl2 und dem Kohlenstoffatom C75', welches ebenfalls durch diese Symmetrieoperation erhalten werden kann (Tl1–C33(–x + 1, –y, –z): 4,141 Å, Tl2–C75(–x + 1, –y, –z): 4,193 Å). Das Molekül ist aus einem Bis-Triazenid aufgebaut, dessen zwei Triazenidgruppen jeweils ein Thalliumatom in einem η^2 -Bindungsmodus koordinieren. Die beiden Thalliumatome sind nicht symmetrisch an die Stickstoffatome gebunden, wobei die Asymmetrie an Tl1 stärker ausgeprägt ist als an Tl2 (Tl1–N1: 2,705(2) Å, Tl1–N3: 2,513(2) Å, Tl2–N4: 2,574(2) Å, Tl2–N6: 2,604(2) Å). Tl1 ragt aus der N3-Ebene um ca. 0,65 Å und Tl2 um ca. 0,51 Å heraus. Die N–N-Bindungsabstände sind ebenfalls asymmetrisch und variieren innerhalb der beiden N₃-Baupgruppen etwa gleich und nicht wie erwartet bei N1 – N3 mehr als bei N4 – N5 (N1–N2: 1,295(3) Å, N2–N3: 1,320(3) Å, N4–N5: 1,316(3) Å, N5–N6: 1,294(3) Å). Somit liegt zwischen N1 und N2 sowie zwischen N5 und N6 ein erhöhter Doppelbindungscharakter vor und die Konzentration der negativen Ladung ist an N3 und N4 höher als an N1 und N6. Weshalb das Phänomen der asymmetrischen Koordination auftritt, ist nicht direkt aus der Struktur ersichtlich, da die jeweiligen Substituenten an den betreffenden Stickstoffatomen dieselben sind. Möglicherweise hat es mit den zusätzlichen Wechselwirkungen des Kations mit den Arenringen zu tun. Wenn man sich diese allerdings genauer anschaut, können sie nicht direkt der Grund dafür sein. Die Kation- π -Aren-Wechselwirkungen sind relativ schwach in dieser Verbindung. An Tl1 kommt es in der zweiten Koordinationssphäre zu einer η^4 -Wechselwirkung mit den Atomen C21, C22, C23 und C26 (Tl1 \cdots X4(C21 \rightarrow 23,26): 3,452 Å) und zu einer η^3 -Wechselwirkung des Kations mit den Atomen C41, C45 und C46 (Tl1 \cdots X3(C41,45,46): 3,273 Å). Die Abstände der Kohlenstoffatome, die als bindend eingestuft werden, variieren zwischen 3,697 Å und 3,284 Å. Relativ nahe steht dem Thalliumatom in einem Abstand von 3,641(3) Å auch noch das Kohlenstoffatom C83. Das Thalliumatom Tl2 wechselwirkt ebenfalls mit den es umgebenden Arenringen. Es existiert eine η^3 -Wechselwirkung mit den Atomen C31, C32 und C36 (Tl2 \cdots X3(C31,32,36): 3,148 Å) sowie eine η^4 -Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen C71, C72, C75 und C76 (Tl2 \cdots X4(C71,72,75,76): 3,245 Å). Zusätzlich steht das Atom C53 mit einem Abstand von 3,485(3) Å dem Atom Tl2 nahe. Die als bindend eingestuften Kohlenstoffatome befinden sich in Entfernungen zwischen 3,175 Å und 3,566 Å zu Tl2. Die Triazenidebenen liegen gegenüber dem Biphenylsubstituenten fast coplanar vor (N2–N3–C31–C36: –10,8(3)°, N5–N4–C41–C46: –0,7(4)°). Die beiden Terphenylsubstituenten drehen sich um fast denselben Wert aus der N₃-Ebene heraus (N2–N1–C11–C16: 33,5(3)°, N5–N6–C61–C66: 38,4(4)°). Die beiden Arenringe des Biphenylsubstituenten stehen in einem ähnlichen Winkel

zueinander wie bei den bereits vorgestellten Bis-Triazenidkomplexen **13**, **17** und **18** (C31–C32–C42–C41: 68,6(3)°). Die Mesitylringe stehen zu den C₆H₃-Ringen der Terphenyle in Winkeln, die nahe an die Orthogonalität heranreichen (72,0°, 76,3°, 82,9°, 85,3°).

Tabelle B.36: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **25**.

Summenformel	C ₆₀ H ₅₈ N ₆ Tl ₂	Formeleinheiten	2
Molmasse [g/mol]	1271,86	Daten / Parameter	14486 / 625
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,063
Kristallsystem	triklin	R1	0,0281 / 0,0394
Raumgruppe	P $\bar{1}$	wR2	0,0704 / 0,0734
Metrik [Å, °]			
a	12,7225(3)	α	104,3080(10)
b	14,5875(3)	β	95,4580(10)
c	14,9916(3)	γ	104,4510(10)

Tabelle B.37: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **21** – **25** und Vergleichsverbindungen.

Verbindung	N–N [Å]	M–N [Å]	Literatur
Dmp ₂ N ₃ Li (21)	1,3068(14), 1,3122(14)	1,981(3), 2,037(3)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ K (22)	1,315(3), 1,311(3)	2,681(2), 2,686(2)	Diese Arbeit
Dmp ₂ N ₃ Cs (23)	1,319(3), 1,299(3)	3,035(2), 2,964(2)	Diese Arbeit
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ K) ₂ -biphenyl (24)	1,304(3), 1,314(3), 1,309(3), 1,312(3)	2,656(2), 2,775(2), 2,724(2), 2,724(2)	Diese Arbeit
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ Tl) ₂ -biphenyl (25)	1,295(3), 1,320(3), 1,316(3), 1,294(3)	2,705(2), 2,513(2), 2,574(2), 2,604(2)	Diese Arbeit
Tph ₂ N ₃ K	1,3016(18), 1,3086(17)	2,7093(14), 2,7232(14)	[162]
Tph ₂ N ₃ Cs	1,314(6), 1,307(6)	3,065(5), 3,071(4)	[162]
(Dmp)MphN ₃ K	1,3041(17), 1,3155(17)	2,7657(13), 2,6574(13)	[163]
(Dmp)TphN ₃ K	1,308(2), 1,316(2)	2,7420(17), 2,6704(16)	[163]
(Dmp)MphN ₃ Tl	1,311(7), 1,314(6)	2,669(5), 2,546(5)	[163]
(Dmp)TphN ₃ Tl	1,287(6), 1,312(6)	2,638(4), 2,525(4)	[163]
[{(NO ₂ C ₆ H ₄) ₂ N ₃ K} ₂] _∞	1,312(3), 1,318(3)	2,880(3), 3,038(3), 2,956(3)	[164]
[{(NO ₂ C ₆ H ₄) ₂ N ₃ Tl} ₂] _∞	1,311(14), 1,324(14)	2,834(10), 2,934(10), 2,934(11)	[165]
{(<i>p</i> -Tol) ₂ N ₃ Li(OEt ₂) ₂ }	1,292(10), 1,318(10)	2,070(17), 2,181(17), 2,139(15)	[166]
{(<i>p</i> -Tol) ₂ N ₃ K(DME) ₂] _∞	1,313(2), 1,315(2)	2,824(3), 2,978(2), 2,826(2), 2,916(2)	[166]

B.6 DFT-Berechnungen eines Modellions

Die Dichtefunktionaltheorie dient dazu den Grundzustand eines Vielelektronensystems zu berechnen und durch Minimierung der Gesamtenergie eine Geometrieoptimierung durchzuführen. Dabei können bestimmte geometrische Merkmale festgesetzt werden z.B. Winkel oder Bindungslängen. Um herauszufinden, wie sich die geometrische Anordnung der Substituenten eines zweifach biphenylsubstituierten Triazenidions auf die Verteilung der negativen Ladung und bestimmte Bindungslängen innerhalb des Systems auswirkt, wurde die Struktur des Modellanions Dph_2N_3^- (Dph = 2-Dimp- C_6H_4 ; Dimp = 2,6-Dimethylphenyl) mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unter verschiedenen geometrischen Voraussetzungen berechnet (**Abb. B.45**). Bei den ersten beiden Modellrechnungen wurden jeweils vier Torsionswinkel festgelegt. Beides mal stehen die Dimp-Substituenten orthogonal zum benachbarten Arenring. Bei Modell **A** wurden NNCC-Winkel von 0° und 45° angenommen und bei Modell **B** von 0° und 90° . Bei Modell **C** wurde lediglich eine C_2 -Symmetrie zugrunde gelegt und keine Torsionswinkel festgesetzt.

Wie sich an den berechneten relativen Energien (**A**: $+7,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; **B**: $+27,1 \text{ kJ mol}^{-1}$; **C**: 0 kJ mol^{-1}) ablesen lässt, sind für Änderungen der Konformation nur vergleichsweise geringe Energiebeträge notwendig, die durch intermolekulare Wechselwirkungen (Packungseffekte in der Kristallstruktur) oder sekundäre Metall-Ligand-Wechselwirkungen kompensiert werden können. In **Abbildung B.45** ist gut zu erkennen, dass die geometrische Anordnung der Biphenylsubstituenten einen wesentlichen Einfluss auf die Ladungsverteilung und auf die NC- sowie die NN-Bindungslängen hat. Durch eine coplanare Anordnung des benachbarten Arenrings zur N_3 -Ebene wird erreicht, dass die π -Elektronensysteme des aromatischen Rings und der N_3 -Baueinheit miteinander wechselwirken können und die negative Ladung zwischen beiden Systemen gut ausgetauscht werden kann. Dadurch wird die Nukleophilie des Stickstoffatoms, an dem der coplanar angeordnete Arenring gebunden ist, erhöht. Werden die beiden Modelle **A** und **B** miteinander verglichen, zeigt sich, welche Auswirkungen das auf die Ladungsverteilung und die entsprechenden Bindungslängen hat. Anhand der berechneten Modelle **A** und **B** ist gut zu erkennen, dass der Substituent, der coplanar zum N_3 -System steht, Elektronen mit diesem austauschen kann. In Modell **A** verteilt sich die negative Ladung zu 8,1% auf den in derselben Ebene liegenden Ring, während der im 45° -Winkel stehende Ring nur 4,4% der Ladung aufweist. In Modell **B** ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt und die Ladung verteilt sich zu 10,1% auf den coplanaren Ring, wobei der orthogonal stehende Arenring insgesamt sogar eine leicht positive Ladung trägt. Die höchste

Elektronendichte ist naturgemäß im N_3 -System selbst zu finden. Modell **A** zeigt eine Gesamtladung von $-0,828$ innerhalb der Triazenideinheit und Modell **B** $-0,852$. Dabei verteilt sich die negative Ladung inhomogen auf die drei Stickstoffatome, wobei das zentrale Atom nur einen geringen Anteil (**A**: $-0,084$; **B**: $-0,080$) trägt. Das dem coplanar gebundenen Ring zugewandte Stickstoffatom zeigt jeweils einen höheren Ladungsanteil als das dem gewinkelt angeordneten Ring zugewandte (**A**: $-0,387$ bzw. $-0,357$; **B**: $-0,412$ bzw. $-0,360$). Dies wirkt sich schließlich auf die NC- und NN-Bindungsängen aus. Das Stickstoffatom mit dem höheren Ladungsanteil zeigt einen verkürzten NC-Bindungsabstand und aufgrund des erhöhten Einfachbindungscharakters der NN-Bindung einen vergrößerten NN-Bindungsabstand. Modell **C** zeigt die Ladungsverteilung, Bindungsängen und Torsionswinkel für das Ion bei einer zugrunde gelegten C_2 -Symmetrie. Die energieminierte Struktur weist dann einen NNCC-Winkel von $12,7^\circ$ und einen CCCC-Winkel zum Dimp-Substituenten von $78,7^\circ$ auf.

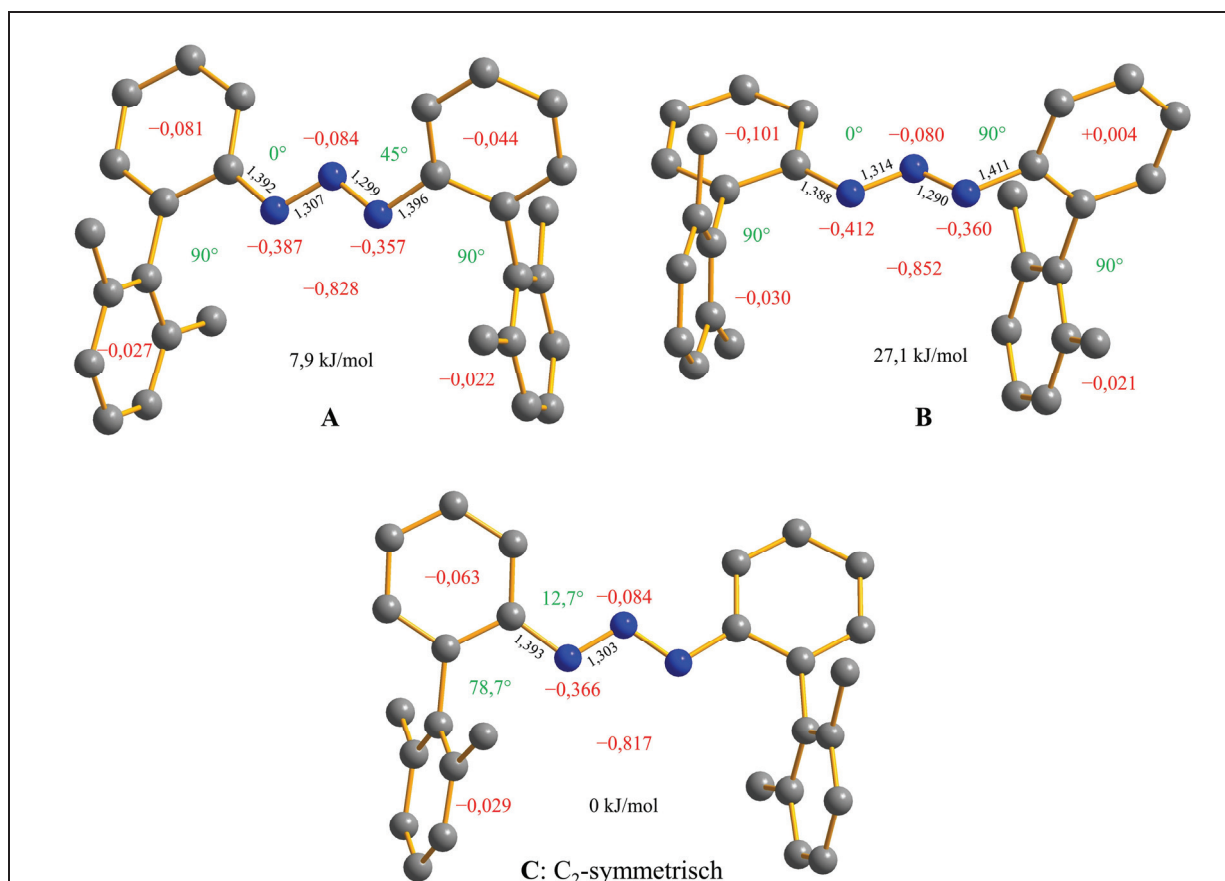


Abbildung B.45: Energieminimierte Strukturen, relative Energien, natürliche Atomladungen und Bindungsängen [Å] berechnet auf B3LYP/6-311+G*-Niveau für das Triazenid $Dph_2N_3^-$. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen und 0° -, 45° - und 90° -Winkel für **A** und **B** sowie die C_2 -Symmetrie für **C** wurden vorgegeben.

Die Rechnungen wurden für das freie Ion durchgeführt. Kommt nun noch die Koordination eines lewissauren Metallions dazu, werden diese Effekte noch verstärkt, da dem Metallzentrum Elektronendichte zur Verfügung gestellt wird. Da der coplanar angeordnete Ring mit dem N₃-System wechselwirken kann, wird von ihm weitere Elektronendichte nachgeliefert und die Nukleophilie des benachbarten Stickstoffatoms erhöht sich weiter. Dadurch wird das Kation durch den Liganden asymmetrisch koordiniert und weist eine verkürzte NM-Bindung zu diesem Stickstoffatom auf. Bei manchen der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen wurde dieser Effekt zur Erklärung der asymmetrischen Koordination des Kations herangezogen. Durch die Modellrechnung können diese Annahmen untermauert werden. Manche hier diskutierten Verbindungen lassen sich nicht nahtlos in dieses theoretische Modell einfügen. Der Grund hierfür ist, dass weitere, hauptsächlich sterische, Gründe für eine nicht symmetrische Koordination hinzukommen. Die experimentellen Ergebnisse für die Alkalimetallkomplexe zeigen, dass diese Theorie für diese Verbindungen alleine nicht sehr aussagekräftig ist, und immer alle Faktoren, wie in diesem Fall der Einfluss der Metall- π -Aren-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.

Tabelle B.38: Auswirkung des NNCC-Torsionswinkels auf die Koordination des Metallkations. Torsionswinkel als Beträge in ° und Bindungslängen in Å.

Verbindung	N'-N-C-C	N'-N''-C-C	M-N	M-N''
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlMe ₂ (5)	23,70(16)	42,01(16)	1,9660(11)	1,9822(11)
Dmp ₂ N ₃ AlMe ₂ (6)	39,1(3)	62,9(3)	1,957(2)	1,979(2)
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlEt ₂ (7)	24,18(16)	39,10(14)	1,9578(10)	1,9940(10)
Dmp ₂ N ₃ ZnMe (15a)	37,1(2)	70,6(2)	1,9909(13)	2,1692(14)
Dmp ₂ N ₃ ZnCH ₂ SiMe ₃ (16)	44,7(3)	83,9(2)	1,9992(15)	2,1299(16)
Zn[<i>o,o</i> -(DmpN ₃) ₂ ZnMe-biphenyl] ₂ · C ₇ H ₁₆ (18)	15,6(3)	40,3(3)	1,9499(15)	2,2780(16)
	21,3(3)	72,1(3)	1,9618(16)	2,2270(17)

C Experimenteller Teil

C.1 Allgemeines

Alle Experimente wurden in einer trockenen Argonatmosphäre in modifizierten Schlenk-Apparaturen in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden entweder mit den jeweils für das Lösungsmittel gängigen Trocknungsmitteln von Wasser befreit oder bereits getrocknet direkt aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma MBRAUN abgefüllt. Für spektroskopische Messungen wurden die Proben alternativ in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre präpariert. Schmelzpunkte wurden in Glaskapillaren (bei luftempfindlichen Substanzen unter Argon abgeschmolzen) mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur SMP10 der Firma Stuart Scientific nach Dr. Tottoli ermittelt. Schwerlösliche Niederschläge wurden mit einer kühlbaren Hettich Rotixa 50 RS Schlenk-Zentrifuge mit einer maximalen Drehzahl von 2000 U/min abgetrennt.

Spektroskopische Untersuchungen:

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mittels der Fourier-Transform-Methode an einem NMR-Spektrometer DRX 400 der Firma Biospin durchgeführt. Positive Vorzeichen stehen für Verschiebung zu tiefem Feld hin. Als Referenzen für die chemische Verschiebung in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Signale von perdeuteriertem Benzol C_6D_6 (^1H : $\delta = 7,16$ ppm, ^{13}C : $\delta = 128,39$ 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) verwendet. Zusätzlich zu den standardmäßigen eindimensionalen Messmethoden wurden zur besseren Zuordnung der Signale auch mehrdimensionale Techniken sowie Inkrementrechnung angewandt. Soweit nicht anders angegeben erfolgten die Messungen standardmäßig bei 25 °C (298,15 K).

Folgende Abkürzungen werden für die Multiplizität der Resonanzsignale verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sep = Septett, m = Multipllett; br kennzeichnet verbreiterte Signale. Kopplungskonstanten ($^nJ_{X,Y}$) werden in Hz angegeben.

Die UV-Vis-Spektroskopie wurde an einem UV-Vis-Spektrometer V-670 der Firma Jasco mit Quarzküvetten (QS) der Schichtdicke 1,000 cm bei 25 °C durchgeführt. Für die Charakterisierung der Absorptionsbanden wurden folgende Abkürzungen verwendet: max = Maximum, sh = Schulter.

Die IR-Spektroskopie wurde mit einem Varian 3100 FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden als Paraffinölverreibung (Nujol) von Feststoffen zwischen KBr-Platten in einer Glovebox vorbereitet. Schwingungsbanden der Proben, die von den Schwingungsbanden des Paraffinöls überlagert sind, wurden nicht angegeben (Bereiche von 2800 bis 3100 cm^{-1} und von 1300 bis 1500 cm^{-1}). Folgende Abkürzungen werden zur Charakterisierung der Bandenintensität verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breite Bande.

Einkristallstrukturanalyse:

Die Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus den Schlenk-Gefäßen genommen und sofort mit Paraffinöl (Paratone-N, Hampton Research) bedeckt. Ein geeigneter Kristall wurde dann in einen gekühlten Stickstoffstrom überführt. Die Messungen erfolgten an einem Bruker SMART CCD Drei-Kreis-Diffraktometer ausgerüstet mit einem CCD-Detektor des Typs Bruker SMART CCD 1k bzw. Bruker APEX II und Niedertemperatureinheit. Verwendet wurde Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 71,073$ nm. Die Sammlung und Auswertung der Reflexintensitäten wurde mit den Programmpaketen SMART^[167] und SAINT 6.1^[168] (CCD 1k) bzw. APEX II^[169] durchgeführt. Im Falle des APEX-Detektors wurden jeweils vier CCD-Elemente (zwei horizontal und zwei vertikal) zu einer virtuellen Zelle zusammengefasst, so dass Belichtungs- bzw. Messzeiten ohne signifikanten Verlust in der Ortsauflösung deutlich verkürzt werden konnten. Gelöst und verfeinert wurden die Kristallstrukturen nach Durchführung von Lorentz- und Polarisationskorrektur mit direkten Methoden bzw. Differenz-Fourier-Analysen und Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter gegen F_0^2 (SHELXTL-Programmpaket^[170]). Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm MULABS durchgeführt.

Die Gütefaktoren berechnen sich wie folgt:

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum (w \cdot F_o^2)^2}}$$

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

a und b wurden verfeinert.

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_o - N_p}} \quad N_o: \text{Anzahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe}$$

N_p : Anzahl Parameter

In dieser Arbeit wurden jeweils die $R1$ - und $wR2$ -Werte für alle Reflexe und für Reflexe, die dem Kriterium $F_o > 4\sigma(F_o)$ genügen, angegeben. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert, während Wasserstoffatome isotrop und reitend behandelt wurden. Die verwendeten anisotropen Auslenkungsparameter beziehen sich auf den Ausdruck $\exp(-2\pi(U_{11} \cdot h^2 + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*))$. Der in den Tabellen angegebene äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Auf die Auflistung der anisotropen Temperaturfaktoren wurde aus Platzgründen verzichtet. In den Zeichnungen wurden zumeist die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

C.2 Synthesen und spektroskopische Daten:

C.2.1 Darstellung der Liganden

Allgemeine Darstellung der Iodbiphenyle:

Die Darstellung der Biphenyle erfolgt nach einem ähnlichen Verfahren wie in den Vorschriften von *Buchwald* ^[38] bzw. *Hartmann* und *Niemeyer* ^[37]. In einem 1 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter werden zuvor durch Mörsern aktivierte Magnesiumspäne (10,2 g, 420 mmol) vorgelegt. Im Tropftrichter wird das entsprechende Arylbromid (217 mmol) in 350 ml THF gelöst. Diese Lösung wird so lange langsam unter Rühren zugetropft bis die Magnesiumspäne bedeckt sind. Nach wenigen Minuten beginnt die Reaktionslösung zu sieden und die Lösung verfärbt sich dunkel. Jetzt wird der Rest der THF-Mischung langsam hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nun wird 2-Bromchlorbenzol (34,6 g, 181 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter starkem Rühren Iod (46g, 181 mmol) zugesetzt. Anschließend lässt man die Lösung 16 h rühren. Nun wird die Lösung mit 100 ml Wasser versetzt und zur Eliminierung des überschüssigen Iods solange Natriumsulfit zugegeben bis die typische Iodfärbung verschwindet. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 100 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck im Rotationsverdampfer entfernt und der kristalline Rückstand in Ethanol bei 78 °C aufgeschlämmt. Die Suspension wird auf 5 °C abgekühlt. Nach wenigen Stunden scheidet sich das Produkt als feinkristalliner, farbloser Feststoff ab. Dieser wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

2-Iodo-2',4',6'-triisopropylbiphenyl:

$C_{21}H_{27}I$ (406,3 g/mol)

(54,8 g, 136 mmol, 75%)

Smp.: 150 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,08, 1,25, 1,35 (3 × d, 3 × 6H, *o/p*-CH(CH₃)₂), 2,62 (sep, 2H, *o*-CH(CH₃)₂), 2,85 (sep, 1H, *p*-CH(CH₃)₂), 6,56 (ddd, 1H, 4-C₆H₄I), 6,97 (ddd, 1H, 5-C₆H₄I), 7,08 (dd, 1H, 6-C₆H₄I), 7,22 (s, 2H, *m*-Trip), 7,76 (dd, 1H, 3-C₆H₄I) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 23,8, 24,3, 25,1 (*o/p*-CH(CH₃)₂), 31,1 (*o*-CH(CH₃)₂), 34,8 (*p*-CH(CH₃)₂), 102,7 (2-C₆H₄I), 121,2 (3'/5'-Trip), 127,9, 128,5, 130,8 (4/5/6-C₆H₄I), 139,3 (3-C₆H₄I), 139,9 (1'-Trip), 146,3 (2'/6'-Trip), 146,4 (1-C₆H₄I), 149,2 (4'-Trip) ppm.

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 62,20 (62,07); H 6,67 (6,70).

2-Iodo-2',4',6'-trimethylbiphenyl:

C₁₅H₁₅I (322,2 g/mol)

(44,3 g, 109 mmol, 60%)

Smp.: 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), 7,0 (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, 130,0 (4/5/6-C₆H₄I), 128,6 (3'/5'-Mes), 135,4 (2'/6'-Mes), 137,3 (4'-Mes), 139,4 (3-C₆H₄I), 141,6 (1'-Mes), 146,7 (1-C₆H₄I) ppm.

Allgemeine Darstellung der Iodterphenyle:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden mit einem Mörser behandelte Magnesiumspäne (6,15 g, 253 mmol) vorgelegt und unter Rühren eine Lösung des entsprechenden Arylbromids (230 mmol) in 200 ml THF langsam zugetropft bis die Magnesiumspäne vollständig bedeckt sind. Nach wenigen Minuten beginnt die Reaktionsmischung zu sieden. Die restliche Arylbromid/THF-Mischung wird jetzt langsam über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach vollständigem Zutropfen wird die Lösung zum Sieden erhitzt und 2 h unter Rückfluss gerührt. In einem weiteren 1 l Dreihalskolben wird 1,3-Dichlorbenzol (14,7g, 11,4 ml, 100 mmol) in 200 ml THF vorgelegt. Diese Lösung wird

in einem Ethanolbad mit Trockeneis auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Anschließend wird eine 2,5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (44 ml, 110 mmol) über einen Zeitraum von 1,5 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird dann für eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wird die zuvor hergestellte Grignardlösung über einen Zeitraum von 2 h langsam zugetropft. Man erwärmt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und erhitzt sie anschließend unter Rühren zum Sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man die dunkle Lösung über Nacht rühren. Die Reaktionsmischung wird im Eisbad auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und unter Rühren bis zu einer bleibenden Braunfärbung der Lösung mit Iod (27,9 g, 110 mmol) versetzt. Der Mischung werden nun 150 ml demineralisiertes Wasser zugegeben und überschüssiges Iod wird durch Zugabe von Natriumsulfit zerstört. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Nebenprodukte wurden durch eine Destillation bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 0,1 mmHg entfernt. Der nahezu weiße Feststoff wird in Ethanol aufgeschlämmt und bei $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Suspension auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und man erhält nach Filtration einen weißen Feststoff. Bei starker Verunreinigung des Produkts wird eine Sublimation im Hochvakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$) angeschlossen und das Produkt als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

2'-Iodo-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl:

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{I}$ (440,4 g/mol)

(24,2 g, 55 mmol, 55%)

Smp.: 210 – 212 $^{\circ}\text{C}$

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2,07$ (s, 12H, *o*- CH_3), 2,21 (s, 6H, *p*- CH_3), 6,86 (d, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz, 2H, 4/6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$), 6,89 (s, 4H, *m*-Mes), 7,10 (t, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 20,9$ (*o*- CH_3) 21,6 (*p*- CH_3), 108,6 (2- $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$), 128,4 (4/6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$), 129,0 (*m*-Mes), 129,4 (5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$), 135,7 (*o*-Mes), 148,3 (1/3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$), 137,5, 142,9 (C) ppm.

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 65,66 (65,46); H 5,67 (7,72).

2'-Iodo-3,3'',5,5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl:

$C_{22}H_{21}I$ (412,3 g/mol)

(20,6 g, 50 mmol, 50%)

Smp.: 126 °C

1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ = 2,18 (s, 12H, $C_6H_3(CH_3)_2$), 6,85 (s, 2H, $p-C_6H_3(CH_3)_2$), 7,02 (s, 4H, $o-C_6H_3(CH_3)_2$), 7,02 – 7,08 (dd, 1H, $5-C_6H_3I$), 7,14 (d, 2H, $4/6-C_6H_3I$) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): δ = 21,7 ($C_6H_3(CH_3)_2$), 104,8 ($2-C_6H_3I$), 128,0 ($5-C_6H_3I$), 128,1 ($o-C_6H_3(CH_3)_2$), 129,1 ($4/6-C_6H_3I$), 129,7 ($p-C_6H_3(CH_3)_2$), 137,8 ($m-C_6H_3(CH_3)_2$), 146,5 ($i-C_6H_3(CH_3)_2$), 149,4 ($1/3-C_6H_3I$) ppm.

Allgemeine Darstellung der Terphenylazide^[171]:

Zu der Suspension eines Iodterphenyls (45 mmol) in 400 ml Heptan wird bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 min eine 2,5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (20 ml, 49 mmol) zuge tropft. Diese Lösung lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Man kühlt die Lösung wieder auf 0 °C ab, löst *p*-Toluolsulfonsäureazid^[44] (9,1 g, 46 mmol) in 120 ml Diethylether und tropft diese Lösung zu. Nach zweistündigem Rühren werden 200 ml demineralisiertes Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, einmal mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei reduziertem Druck mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 78 °C heißem Ethanol aufgeschlämmt. Bei 5 °C kristallisiert ein leicht gelber Feststoff aus, der dann abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

2'-Azido-2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl:

$C_{24}H_{25}N_3$ (355,5 g/mol)

(14,2 g, 40 mmol, 89%)

Smp.: 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-C₆H₃N₃), 6,98 (t, 1H, 5-C₆H₃N₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 20,9 (*o*-CH₃), 21,5 (*p*-CH₃), 126,2 (5-C₆H₃N₃), 128,9 (*m*-Mes), 130,6 (4/6-C₆H₃N₃), 136,7, (2-C₆H₃N₃), 136,8 (*o*-Mes), 135,7, 135,7, 137,9 (C) ppm.

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 80,69 (81,09); H 7,17 (7,09); N 10,60 (11,82).

2'-Azido-3,3'',5,5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl:

C₂₂H₂₁N₃ (327,4 g/mol)

(12,4 g, 38 mmol, 84%)

Smp.: 114 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,18 (s, 12H, C₆H₃(CH₃)₂), 6,83(s, 2H, *p*-C₆H₃(CH₃)₂), 7,01 (t, 1H, 5-C₆H₃N₃), 7,14 (s, 4H, *o*-C₆H₃(CH₃)₂), 7,20 (d, 2H, 4/6-C₆H₃N₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,9 (C₆H₃(CH₃)₂), 125,9 (5-C₆H₃N₃), 128,0 (*o*-C₆H₃(CH₃)₂), 129,9 (*p*-C₆H₃(CH₃)₂), 131,0 (4/6-C₆H₃N₃), 135,6 (2-C₆H₃N₃), 138,3 (*m*-C₆H₃(CH₃)₂), 137,9, 139,4 (C) ppm.

Allgemeine Darstellung der Triazene A – C^[47]:

In einem 1 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter werden 51 mmol Aryliodid vorgelegt und in 250 ml Diethylether gelöst. Unter Eiskühlung wird zu dieser Lösung langsam eine 2,5 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (20,4 ml, 51 mmol) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wird der Reaktionslösung in kleinen Portionen Arylazid (51 mmol) zugesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur lässt man die Reaktionslösung für weitere 12 h rühren. Nun werden 100 ml demineralisiertes Wasser zugesetzt, die wässrige Phase anschließend abgetrennt und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Man vereint die organischen Phasen und wäscht diese mehrmals mit je 100 ml Wasser. Die organische Phase wird dann über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer bei reduziertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wird nun in heißem Aceton aufgeschlämmt. Nach Abkühlen auf 5 °C fallen die Triazene als gelbe (**A**, **B**) bzw. fahlgelbe (**C**) Feststoffe aus. Diese werden dann im Hochvakuum getrocknet.

Dmp(Tph)N₃H (A):C₄₅H₅₃N₃ (635,9 g/mol)(19,1 g, 30 mmol, 59%) Lit.: 89%^[47]**Smp.:** 172 – 174 °C Lit.: 174 – 176 °C^[47]

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 0,88, 1,02 (2 × d, ³J_{H,H} = 6,8 Hz, 2 × 6H, *o*-CH(CH₃)₂), 1,13 (d, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 6H, *p*-CH(CH₃)₂), 2,07 (s, 12H, *o*-CH₃), 2,20 (s, 6H, *p*-CH₃), 2,57 (sep, ³J_{H,H} = 6,8 Hz, 2H, *o*-CH(CH₃)₂), 2,70 (sep, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 1H, *p*-CH(CH₃)₂), 6,80 (s, 4H, *m*-Mes), 6,86 – 7,13 (m, 7H, Aryl-H), 7,02 (s, 2H, *m*-Trip) 8,67 (s, 1H, NH) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,3 (*o*-CH₃), 21,5 (*p*-CH₃), 24,1, 24,9 (*o*-CH(CH₃)₂), 24,4 (*p*-CH(CH₃)₂), 31,1 (*o*-CH(CH₃)₂), 34,9 (*p*-CH(CH₃)₂), 115,2, 121,6, 123,7, 126,6, 128,6, 128,7, 130,2, 131,2 (arom. CH), 128,3, 128,5, 132,2, 134,4, 136,2, 136,2, 136,6, 137,5, 147,8, 149,4 (arom. C) ppm.

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 84,96 (84,99), H 8,32 (8,40), N 6,55 (6,61).

IR-Spektroskopie (ohne Nujol, cm^{-1}): 3310 (m), 3297 (m), 3058 (w), 2956 (s), 2921 (m), 2866 (m), 2729 (w), 2163 (w), 1981 (8w), 1613 (m), 1582 (s), 1550 (w), 1506 (m), 1471 (s), 1433 (s), 1375 (m), 1360 (m), 1321 (w), 1284 (w), 1241 (w), 1224 (m), 1190 (m), 1168 (s), 1092 (m), 1070 (m), 1055 (w), 1032 (m), 1005 (m), 935 (m), 877 (s), 847 (vs), 789 (m), 780 (s), 766 (m), 751 (vs), 738 (sh), 720 (m), 676 (w), 652 (m), 638 (w), 588 (sh), 576 (s), 551 (sh), 505 (w), 459 (m).

UV-Vis-Spektroskopie (Et_2O): 357 nm (max, $\epsilon = 4627 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 254 nm ($\epsilon = 3407 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 228 nm ($\epsilon = 2161 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Dmp₂N₃H (B):

$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_3$ (669,9 g/mol)

(28,8 g, 43 mmol, 84%)

Smp.: 165 °C (Zers.)

¹H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,87$ (s, 24H, *o*- CH_3), 2,17 (s, 12H, *p*- CH_3), 6,78 (s, 8H, *m*-Mes), 6,79 (d, 4H, 4/6- C_6H_3), 6,87 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6 \text{ Hz}$, 8,4 Hz, 2H, 5- C_6H_3), 8,63 (s, 1H, NH) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 21,3$ (*o*- CH_3), 21,6 (*p*- CH_3), 125,3 (5- C_6H_3), 128,9 (*m*-Mes), 130,4 (4/6- C_6H_3), 129,0 (2- C_6H_3), 136,3 (*o*-Mes), 132,6, 136,6, 136,8 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3285 (br), 1736 (br), 1612 (s), 1584 (s), 1494 (m), 1457 (s), 1436 (m), 1261 (m), 1230 (m), 1201 (s), 1140 (s, br), 1090 (s), 1075 (m), 1031 (m), 1013 (w), 936 (w), 877 (s), 849 (s), 831 (sh), 799 (m), 787 (m), 766 (s), 752 (s), 739 (s), 651 (br), 601 (m), 575 (s), 563 (m), 550 (s), 503 (s), 460 (sh), 421 (m).

UV-Vis-Spektroskopie (Et_2O): 344 nm (sh, $\epsilon = 6076 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 301 nm (max, $\epsilon = 11392 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

(Me₄Ter)₂N₃H (C):C₄₄H₄₃N₃ (613,8 g/mol)

(23,2 g, 38 mmol, 74%)

Smp.: 159 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,10 (s, 24H; *m*-CH₃), 6,68 (s, 4H; *p*-C₆H₃(CH₃)₂), 6,91 (s, 8H; *o*-C₆H₃(CH₃)₂), 7,00 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7,5 Hz; 5-C₆H₃N), 7,24 (d, 4H, ³J_{H,H} = 7,5 Hz; 4/6-C₆H₃N), 8,81 (s, 1H; NH) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,7 (C₆H₃(CH₃)₂), 125,3 (5-C₆H₃N), 128,9 (*o*-C₆H₃(CH₃)₂), 129,2 (*p*-C₆H₃(CH₃)₂), 130,7 (4/6-C₆H₃N), 137,4 (*m*-C₆H₃(CH₃)₂), 135,9, 140,5 (C) ppm. Das Signal eines quartären C-Atoms konnte nicht detektiert werden.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 3288 (w), 1930 (w), 1920 (w), 1872 (w), 1818 (w), 1774 (w), 1758 (w), 1745 (w), 1601 (s), 1578 (sh), 1488 (s), 1394 (s), 1313 (w), 1261 (w), 1211 (w), 1196 (w), 1175 (m), 1149 (m), 1113 (m), 1074 (sh), 1035 (m), 1005 (w) 966 (w), 949 (sh), 938 (w), 911 (m), 888 (m), 844 (s), 806 (m), 790 (m), 758 (m), 746 (m), 703 (s), 676 (w), 624 (s), 588 (m), 576 (sh), 542 (m), 517 (sh), 505 (m), 464 (w), 448 (w), 383 (m), 366 (sh), 330 (w), 313 (w), 288 (sh), 258 (s).

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 85,90 (86,09); H 7,24 (7,06); N 6,78 (6,85).

UV-Vis-Spektroskopie (Et₂O): 326 nm (max, ε = 5118 l mol⁻¹ cm⁻¹), 254 nm (ε = 4114 l mol⁻¹ cm⁻¹).

Darstellung von 2,2'-Dibrombiphenyl^[56]:

Zu einer Lösung von *o*-Dibrombenzol (23,6 g, 100 mmol) in 250 ml Diethylether werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 ml einer 2,5 M *n*-Buthyllithiumlösung in *n*-Hexan zugetropft. Die Lösung wird auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend werden 50 ml einer 5%igen HCl-Lösung zugegeben, um eventuelle *n*-Buthyllithiumreste zu neutralisieren. Die entstehenden Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit wenig Diethylether gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die organischen Phasen werden anschließend vereint und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Ethanol aufgeschlämmt und bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Aus dieser Lösung fällt 2,2'-Dibrombiphenyl als weißer Feststoff aus.

Darstellung der bifunktionellen Triazene D und E:

Die Darstellung der bifunktionellen Triazene erfolgt im Großen und Ganzen wie die der monofunktionellen Triazene. Allerdings wird die doppelte stöchiometrische Menge des entsprechenden Azids benötigt und die Metallierung des 2,2'-Dibrombiphenyls nicht mit *n*-Buthyllithium, sondern in einer Reaktion mit der vierfachen stöchiometrischen Menge an elementarem Lithium durchgeführt. Dazu tropft man eine Lösung von 2,2'-Dibrombiphenyl (6,3 g, 20,2 mmol) in Diethylether (70 ml) bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu elementarem Lithium (0,63 g, 90,9 mmol) hinzu. Zuerst wird nur so viel Lösung hinzugetropft, dass das Lithium gerade bedeckt ist. Sobald die Reaktion beginnt (erkennbar am Dunkelwerden der Lösung), wird der Rest der Lösung zugegeben und bei Raumtemperatur 2 h lang rühren gelassen. Das restliche, nicht abreagierte Lithium wird mit Hilfe einer Schutzgasfilterfritte abgetrennt. Nun kann man wie oben beschrieben fortfahren.

***o,o*-(DmpN₃H)₂-biphenyl (D):**

C₆₀H₆₀N₆ (865,2 g/mol)

(16,6 g, 19,2 mmol, 64%)

Smp.: 178 – 179 °C (Zers.)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): $\delta = 2,05$ (s, 24H, *o*-CH₃), 2,21 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,60 (d, 2H, C₆H₄), 6,66 (d, 2H, C₆H₄), 6,74 (t, 2H, C₆H₄), 6,80 (s, 8H, *m*-Mes), 6,94 – 7,07 (m, 8H, CH), 8,58 (s, 2H, NH) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 21,1$, (*o*- CH_3), 21,5 (*p*- CH_3), 118,3 (C_6H_4), 124,7 (C_6H_4), 128,8 (*m*-Mes), 130,3 (4/6- C_6H_3), 131,6 (C_6H_4), 126,1, 128,5 (CH), 136,3 (*o*-Mes), 133,7, 136,8, 137,3, 142,1 (vbr), 143,1 (vbr) (C) ppm. Das Signal eines quartären C-Atoms konnte nicht detektiert werden.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3315 (m), 3297 (m), 2407 (w), 1929 (w), 1874 (w), 1822 (w), 1775 (w), 1739 (m), 1610 (m), 1584 (s), 1506 (s), 1297 (m), 1259 (s), 1222 (s), 1174 (s), 1090 (m), 1074 (m), 1031 (m), 1007 (m) 968 (w), 939 (w), 888 (w), 853 (s), 828 (w), 802 (s), 787 (s), 764 (s), 744 (s), 677 (w), 640 (s), 618, (w), 588 (w), 550 (s), 499 (sh), 465 (m), 412 (w).

UV-Vis-Spektroskopie (Et_2O): 339 nm ($\epsilon = 22254 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 245 nm (max, $\epsilon = 27889 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 217 nm ($\epsilon = 18908 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

***p,p*-(DmpN₃H)₂-biphenyl (E):**

$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_6$ (865,2 g/mol)

(ca. 60%)

Smp.: 208 °C

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2,15$ (s, 24H, *o*- CH_3), 2,20 (s, 12H, *p*- CH_3), 6,71 (br, 4H, C_6H_4), 6,89 (s, 8H, *m*-Mes), 6,99 – 7,07 (m, 6H, C_6H_3), 7,25 (d, 4H, C_6H_4), 9,04 (s, 2H, NH) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 21,1$ (*o*- CH_3), 21,5 (*p*- CH_3), 120,5 (br, C_6H_4), 125,4 (br, 5- C_6H_3), 127,7 (C_6H_4), 129,1 (*m*-Mes), 130,6 (4/6- C_6H_3), 136,3 (*o*-Mes), 132,0 (br), 137,2, 137,4, 138,6 (br), 146,5 (br) (C) ppm. Das Signal eines quartären C-Atoms konnte nicht detektiert werden.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3289 (m), 2405 (w), 2346 (w), 2084 (w), 1730 (w), 1664 (w), 1611 (m), 1584 (m), 1528 (m), 1320 (m), 1258 (m), 1228 (m), 1212 (s), 1167 (s), 1096 (m), 1032 (w), 847 (s), 823 (s), 799 (m), 782 (w), 753 (m), 739 (m), 722 (m), 682 (w), 657 (w), 636 (w), 562 (m), 528 (m), 450 (m).

UV-Vis-Spektroskopie (Et_2O): 374 nm (max, $\epsilon = 35138 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

C.2.2 Darstellung der Magnesiumtriazenide **1** – **4**

Darstellung von $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg} \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (**1**):

Zu einer Lösung des Triazens $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$ (0,61 g, 1 mmol) in 40 ml *n*-Heptan werden bei Raumtemperatur 0,5 ml einer Di-*n*-butylmagnesiumlösung (1 M in *n*-Heptan) zugegeben und über Nacht rühren gelassen. Man entfernt im Vakuum nun so viel Lösungsmittel bis das Produkt als feiner Niederschlag ausfällt. Nach anschließendem Erhitzen und langsamem Abkühlen bilden sich fahlgelbe Kristalle der Verbindung **1**.

$\text{C}_{95}\text{H}_{100}\text{N}_6\text{Mg}$ (1350,2 g/mol)

(0,5 g, 0,37 mmol, 74%)

Smp.: > 300 °C

$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, C_6D_6 , 333 K): $\delta = 1,96$ (s, 48H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 6,10 (s, vbr, 16H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 6,68 (s, 8H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 6,96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$ Hz, 4H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 7,10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,1$ Hz, 8H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 22,3$ (vbr, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 123,9 (*5*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 129,1 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 131,1 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 132,5 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 142,2 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 144,7 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 136,4, 138,2 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2729 (w), 2672 (w), 1917 (w), 1748 (w), 1600 (s), 1400 (m), 1321 (s), 1282 (s), 1171 (w), 1125 (m), 1076 (w), 1038 (m), 905 (w), 850 (s), 816 (m), 797 (s), 764 (s), 705 (s), 672 (m), 652 (m), 605 (w), 520 (w), 507 (w), 483 (w), 444 (m).

Darstellung von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{MgI}(\text{OEt}_2)$ (**2**):

Zu einer Lösung von $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$ (0,61 g, 1 mmol) in 40 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur 1 ml einer Di-*n*-butylmagnesiumlösung (1 M in *n*-Heptan) zugegeben und ca. 30 min rühren gelassen. Anschließend gibt man elementares Iod (0,25 g, 1 mmol) hinzu und lässt bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Man entfernt nun im Vakuum so viel Lösungsmittel bis das Produkt als feiner Niederschlag ausfällt. Nach anschließendem Erhitzen und langsamem Abkühlen bilden sich fahlgelbe Kristalle der Verbindung **2**.

$C_{44}H_{42}N_3MgI(C_4H_{10}O)$ (838,2 g/mol)

(0,74 g, 0,88 mmol, 88%)

Smp.: 170 °C (Zers.)

1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ = 0,51 (s, br, 6H, $(CH_3CH_2)_2O$), 2,27 (s, 24H, *m*- CH_3), 2,95 (q, $^3J_{H,H}$ = 6,74 Hz, 4H, $(CH_3CH_2)_2O$), 6,70 (s, 4H, *p*- $C_6H_3(CH_3)_2$), 6,86 (t, $^3J_{H,H}$ = 7,6 Hz, 2H, *p*- C_6H_3N), 6,98 (s, 8H, *o*- $C_6H_3(CH_3)_2$), 7,10 (d, $^3J_{H,H}$ = 7,6 Hz, 4H, *o*- C_6H_3N) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): δ = 14,0 ($(CH_3CH_2)_2O$), 21,8 (*m*- CH_3), 66,0 ($(CH_3CH_2)_2O$), 123,4 (*p*- C_6H_3N), 128,0 (*o*- $C_6H_3(CH_3)_2$), 128,5 (*p*- $C_6H_3(CH_3)_2$), 130,5 (*m*- C_6H_3N), 136,0 (*o*- C_6H_3N), 137,4 (*m*- $C_6H_3(CH_3)_2$), 142,3 (*i*- $C_6H_3(CH_3)_2$), 143,1 (*i*- C_6H_3N) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3733 (s), 3648 (m), 3627 (s), 3595 (s), 3566 (m), 3399 (vs), 2359 (vs), 2341 (vs), 1734 (w), 1716 (w), 1699 (w), 1684 (w), 1602 (s), 1558 (m), 1541 (m), 1490 (s), 1398 (m), 1280 (m), 1176 (m), 1036 (m), 849 (s), 795 (m), 761 (m), 704 (s), 681 (s), 668 (s).

Allgemeine Darstellung der Salzeinschlussverbindungen 3 und 4:

Zu einer Lösung der Triazene $(Me_4ter)_2N_3H$ (1,22 g, 2 mmol) bzw. $Dmp(Tph)N_3H$ (1,27 g, 2 mmol) in 60 ml *n*-Heptan werden bei Raumtemperatur 2 ml einer Di-*n*-butylmagnesiumlösung (1 M in *n*-Heptan) zugegeben und ca. 30 min rühren gelassen. Anschließend gibt man elementares Iod (0,51 g, 2mmol) hinzu und lässt bei Raumtemperatur über Nacht rühren. Man entfernt nun im Vakuum so viel Lösungsmittel bis das Produkt als feiner Niederschlag ausfällt. Nach anschließendem Erhitzen und langsamem Abkühlen bilden sich sehr wenige gelbe Kristalle der Verbindung 3 bzw. 4.

{(Me₄ter)₂N₃}₂Mg₃I₄ (3):C₈₈H₈₄N₆Mg₃I₄ (1806,2 g/mol)

< 10%

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2729 (w), 1925 (w), 1779 (w), 1746 (w), 1601 (s), 1557 (sh), 1403 (m), 1284 (sh), 1255 (s), 1215 (m), 1200 (m), 1171 (w), 1127 (w), 1037 (m), 1008 (w), 893 (m), 851 (s), 795 (m), 763 (m), 757 (sh), 706 (s), 683 (m), 669 (w), 602 (w), 529 (w), 472 (w), 417 (m).

{Dmp(Tph)N₃}₂Mg₃I₄ (4):C₉₀H₁₀₄N₆Mg₃I₄ (1850,4 g/mol)

< 10%

Smp.: 200 °C (Zers.)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,03 (d, ³J_{H,H} = 6,7 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1,11 (d, ³J_{H,H} = 6,7 Hz, 12H, *o*-CH(CH₃)₂), 1,21 (d, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 12H, *p*-CH(CH₃)₂), 2,17 (s, 12H, *p*-Mes), 2,36 (s, 24H, *o*-Mes), 2,65 (sep, ³J_{H,H} = 6,7 Hz, 4H, *o*-CH(CH₃)₂), 2,76 (sep, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 2H, *p*-CH(CH₃)₂), 6,51 (d, ³J_{H,H} = 8,2 Hz, 2H, 6-C₆H₄), 6,78 – 7,11 (m, 24H, CH) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,2 (*p*-CH₃), 22,6 (*o*-CH₃), 23,9, 24,2, 25,6 (*o*+*p*-CH(CH₃)₂), 30,7 (*o*-CH(CH₃)₂), 34,4 (*p*-CH(CH₃)₂), 120,8 (*m*-Trip), 128,5 (*m*-Mes), 130,5 (*m*-C₆H₃), 123,2, 123,5, 125,6, 127,6, 132,6 (CH), 121,5, 131,5, 135,7, 136,2, 136,8, 137,1, 139,5, 145,5, 147,2, 147,7, 149,3 (C) ppm.

C.2.3 Darstellung der Aluminiumtriazenide **5** – **13**

Allgemeine Darstellung der Triazenidoaluminiumalkyle **5** – **10**:

Zu einer Lösung von 2 mmol des betreffenden Triazens (**B**, **C**) in 50 ml *n*-Heptan wird eine äquimolare Menge des Trialkylaluminiums (AlMe₃: 2 M in *n*-Heptan, AlEt₃: 1 M in *n*-Heptan, Al-*i*-Bu₃: 1 M in *n*-Hexan) bzw. des Triphenylaluminiums (0,52 g, 2 mmol) gegeben und über Nacht rühren gelassen. Die Lösungen werden so lange unter reduziertem Druck eingengt bis eine Trübung durch die Produkte entsteht. Nach dem anschließenden Erhitzen und langsamen Abkühlen der Lösungen bilden sich leuchtend gelbe Kristalle der Verbindungen **5** – **10**.

(Me₄ter)₂N₃AlMe₂ (**5**):

C₄₆H₄₈N₃Al (669,9 g/mol)

(1,27 g, 1,9 mmol, 95%)

Smp.: 256 – 258 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -1,13 (s, 6H, Al(CH₃)₂), 2,23 (s, 24H, C₆H₃(CH₃)₂), 6,71 (s, 4H, *p*-C₆H₃(CH₃)₂), 6,83 (t, ³J_{H,H} = 7,5 Hz, 2H, 5-C₆H₃N), 6,86 (s, 8H, *o*-C₆H₃(CH₃)₂), 7,07 (d, ³J_{H,H} = 7,5 Hz, 4H, 4/6-C₆H₃N) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = -12,6 (Al(CH₃)₂), 21,8 (C₆H₃(CH₃)₂), 124,9 (5-C₆H₃N), 128,0 (*o*-C₆H₃(CH₃)₂), 129,0 (*p*-C₆H₃(CH₃)₂), 130,8 (4/6-C₆H₃N), 138,0 (*m*-C₆H₃(CH₃)₂), 140,5 (2-C₆H₃N), 136,5, 141,8 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2684 (w), 1931 (w), 1879 (w), 1603 (s), 1408 (s), 1301 (s), 1282 (s), 1256 (s), 1215 (m), 1197 (s), 1128 (w), 1039 (w), 996 (w), 888 (w), 849 (s), 815 (w), 798 (s), 762 (s), 696 (s), 684 (s), 661 (m), 594 (m), 542 (w), 514 (w), 467 (w).

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 82,22 (82,48); H 7,19 (7,22); N 6,28 (6,27).

UV-Vis-Spektroskopie (Et₂O): 226 nm (sh, ε = 3949 M⁻¹ cm⁻¹), 256 (sh, ε = 5367 M⁻¹ cm⁻¹), 314 (max, ε = 6135 M⁻¹ cm⁻¹), 390 (sh, ε = 2919 M⁻¹ cm⁻¹).

Dmp₂N₃AlMe₂ (6):C₅₀H₅₆N₃Al (726,0 g/mol)

(1,37g, 1,9 mmol, 95%)

Smp.: 225 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -1,28 (s, 6H, Al(CH₃)₂), 1,94 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,19 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,71 (d, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 4H, 4/6-C₆H₃), 6,84 (t, ³J_{H,H} = 7,5 Hz, 2H, 5-C₆H₃), 6,84 (s, 8H, *m*-Mes) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = -9,8 (Al(CH₃)₂), 21,5 (*p*-CH₃), 22,0 (*o*-CH₃), 126,2 (5-C₆H₃), 129,3 (*m*-Mes), 131,3 (4/6-C₆H₃), 136,5 (*o*-Mes), 134,6, 137,0, 137,5, 140,5 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2731 (w), 2675 (w), 1936 (w), 1875 (w), 1727 (w), 1611 (m), 1574 (w), 1279 (sh), 1261 (s), 1230 (s), 1177 (s), 1093 (w), 1032 (m), 1014 (m), 880 (w), 848 (s), 804 (m), 780 (m), 765 (s), 720 (m), 695 (s), 609 (m), 590 (w), 560 (w), 531 (w), 512 (w), 444 (w).

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 82,39 (82,72); H 7,75 (7,77); N 6,71 (5,79).

UV-Vis-Spektroskopie (Et₂O): 225 nm (sh, ε = 7425 M⁻¹ cm⁻¹), 255 nm (sh, ε = 10188 M⁻¹ cm⁻¹), 314 nm (max, ε = 11724 M⁻¹ cm⁻¹), 386 (sh, ε = 5782 M⁻¹ cm⁻¹).

(Me₄ter)₂N₃AlEt₂ (7):C₄₈H₅₂N₃Al (697,9 g/mol)

(1,2 g, 1,7 mmol, 85%)

Smp.: 247 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -0,57 (q, ³J_{H,H} = 8,1 Hz, 4H, CH₂CH₃), 0,93 (t, ³J_{H,H} = 8,1 Hz, 6H, CH₂CH₃), 2,26 (s, 24H, CH₃), 6,74 (s, 4H, *p*-C₆H₃(CH₃)₂), 6,82 (t, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, 2H, 5-C₆H₃N), 6,90 (s, 8H, *o*-C₆H₃(CH₃)₂), 7,06 (d, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, 4H, 4/6-C₆H₃N) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = -2,1$ (CH_2CH_3), 9,9 (CH_2CH_3), 21,9 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 124,8 ($5\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}$) 128,1 ($p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 129,1 ($o\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 131,1 ($4/6\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}$), 136,4, 137,8, 140,8, 141,9 ppm (C).

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2729 (w), 1932 (w), 1878 (w), 1826 (w), 1666 (w), 1602 (s), 1407 (m), 1298 (m), 1280 (m), 1253 (m), 1214 (m), 1194 (m), 1127 (w), 1036 (w), 997 (m), 972 (w), 948 (w), 916 (w), 887 (w), 850 (s), 814 (w), 797 (s), 761 (s), 703 (s), 684 (m), 659 (s), 636 (s), 586 (m), 541 (w), 523 (w), 468 (w), 411 (m).

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 82,32 (82,60); H 7,60 (7,51); N 6,03 (6,02).

UV-Vis-Spektroskopie (Et_2O): 226 nm (sh, $\epsilon = 2226 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 253 nm (sh, $\epsilon = 2923 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 317 nm (max, $\epsilon = 3346 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 382 (max, $\epsilon = 2725 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Dmp₂N₃AlEt₂ (8):

$\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{Al}$ (754,1 g/mol)

(1,25 g, 1,7 mmol, 83%)

Smp.: 244 – 248 °C

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,64$ (q, $^3J_{\text{H,H}} = 8,1$ Hz, 4H, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8,1$ Hz, 6H, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,93 (s, 24H, $o\text{-CH}_3$), 2,22 (s, 12H, $p\text{-CH}_3$), 6,71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,4$ Hz, 4H, $4/6\text{-C}_6\text{H}_3$), 6,84 (t, 2H, $5\text{-C}_6\text{H}_3$), 6,87 (s, 8H, $m\text{-Mes}$) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,9$ ($\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 11,05 ($\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 21,5 ($p\text{-CH}_3$), 22,0 ($o\text{-CH}_3$), 126,1 ($5\text{-C}_6\text{H}_3$), 129,3 ($m\text{-Mes}$), 131,5 ($4/6\text{-C}_6\text{H}_3$), 136,5 ($o\text{-Mes}$), 134,7, 137,0, 137,6, 140,7 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2730 (w), 2406 (w), 1940 (w), 1884 (w), 1731 (w), 1611 (m), 1570 (w), 1406 (m), 1280 (m), 1260 (s), 1228 (s), 1192 (m), 1171 (s), 1091 (w), 1029 (w), 953 (w), 851 (m), 804 (m), 780 (w), 764 (m), 742 (w), 723 (w), 683 (w), 647 (w), 607 (m), 582 (w), 533 (w), 512 (w), 457 (w).

CHN-Analyse: gef. (ber.) [%]: C 82,48 (82,83); H 7,94 (8,02); N 5,56 (5,57).

UV-Vis-Spektroskopie (Et_2O): 224 nm (sh, $\epsilon = 3482 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 251 nm (sh, $\epsilon = 4919 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 309 nm (max, $\epsilon = 5929 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 406 (sh, $\epsilon = 5164 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Dmp₂N₃Al*i*-Bu₂ · C₇H₁₆(9):C₅₆H₆₈N₃Al · C₇H₁₆ (910,34 g/mol)

(1,49 g, 1,6 mmol, 82%)

Smp.: 295 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -0,78 (d, ³J_{H,H} = 6,7 Hz, 4H, CH₂CH(CH₃)₂), 0,94 (d, ³J_{H,H} = 6,4 Hz, 12H, CH₂CH(CH₃)₂), 1,54 (m, 2H, CH₂CH(CH₃)₂), 1,93 (s, 24H, *o*-Mes), 2,24 (s, 12H, *p*-Mes), 6,70 (d, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, 4H, 4/6-C₆H₃), 6,85 (t, ³J_{H,H} = 8,0 Hz, 2H, 5-C₆H₃), 6,86 (s, 8H, *m*-Mes) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,4 (CH₂CH(CH₃)₂), 21,6 (*p*-Mes), 22,3 (*o*-Mes), 26,2 (CH₂CH(CH₃)₂), 29,1 (CH₂CH(CH₃)₂), 126,4 (5-C₆H₃), 129,3 (*m*-Mes), 131,7 (4/6-C₆H₃), 135,5, 136,9, 137,8, 141,3 (2-C₆H₃) ppm. Ein ¹³C-Signal konnte nicht detektiert werden.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2731 (w), 2484 (w), 2405 (w), 1941 (w), 1884 (w), 1764 (w), 1721 (w), 1610 (m), 1571 (w), 1410 (m), 1317 (m), 1251 (s), 1226 (s), 1172 (s), 1093 (w), 1067 (w), 1030 (m), 1013 (m), 883 (w), 849 (s), 820 (w), 805 (m), 780 (m), 763 (s), 742 (m), 723 (m), 686 (s), 629 (w), 608 (w), 586 (w), 559 (w), 532 (w), 522 (w), 464 (w), 432 (w).

UV-Vis-Spektroskopie (Et₂O): 224 nm (sh, ε = 1796 M⁻¹ cm⁻¹), 251 nm (sh, ε = 2614 M⁻¹ cm⁻¹), 309 nm (max, ε = 3107 M⁻¹ cm⁻¹), 408 (max, ε = 2864 M⁻¹ cm⁻¹).

Dmp₂N₃AlPh₂ (10):C₆₀H₆₀N₃Al (850,1 g/mol)

(1,02 g, 1,2 mmol, 60%)

Smp.: 296 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,83 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,09 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,65 – 7,27 (m, ArylH) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,6 (*p*-CH₃), 22,4 (*o*-CH₃), 129,4 (*m*-Mes), 126,7, 128,3, 128,6, 129,1, 131,8, 139,7 (CH), 136,8 (*o*-Mes), 135,5, 136,3, 137,1, 137,3, 140,8 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2730 (w), 2673 (w), 2405 (w), 1941 (w), 1886 (w), 1833 (w), 1733 (w), 1611 (m), 1582 (w), 1406 (m), 1281 (m), 1261 (s), 1225 (m), 1191 (m), 1164 (s), 1030 (m), 945 (w), 916 (w), 879 (w), 847 (s), 803 (m), 777 (m), 762 (s), 727 (s), 606 (w), 585 (w), 530 (m), 511 (w), 470 (s), 444 (w).

UV-Vis-Spektroskopie (Et_2O): 224 nm (sh, $\epsilon = 3721 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 251 nm (sh, $\epsilon = 5390 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 312 nm (max, $\epsilon = 6699 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 351 (sh, $\epsilon = 6045 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Darstellung von $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlH}_2$ (**11**):

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0,124 g, 3,27 mmol) in 40 ml Diethylether wird bei 0 °C eine Lösung des Triazens **B** (1,8 g, 2,7 mmol) in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Zugabe sollte langsam durchgeführt werden, da sich die Lösung sonst zu stark erhitzt. Die sofortige Farbintensivierung der Lösung von schwach gelb zu stark gelb und das Entweichen von Wasserstoffgas zeigt an, dass die Reaktion abläuft. Nach der Zugabe des Triazens wird die Lösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren gelassen. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird abdekantiert. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ca. 15 ml THF zugegeben. Lagerung bei -25 °C lässt das Produkt **11** in gelben Blöcken auskristallisieren.

$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{Al}$ (697,9 g/mol)

(1,03 g, 1,48 mmol, 74%)

Smp.: 255 – 265 °C

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,96$ (s, 24H, *o*- CH_3), 2,15 (s, 12H, *p*- CH_3), 2,99 (s, br, 2H, AlH_2), 6,76 (d, 4H, 4/6- C_6H_3), 6,84 (s, 8H, *m*-Mes), 6,85 (t, 2H, 5- C_6H_3) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): $\delta = 21,7$ (*o*- CH_3), 21,6 (*p*- CH_3), 126,3 (5- C_6H_3), 129,5 (*m*-Mes), 130,6 (4/6- C_6H_3), 134,0, 136,3, 136,8, 137,2, 139,7 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 3151 (w), 2727 (w), 2673 (w), 2407 (w), 2345 (w), 1934 (w), 1868 (m), 1763 (w), 1726 (w), 1610 (m), 1572 (w), 1396 (m), 1291 (m), 1268 (m), 1250 (m), 1213 (m), 1190 (m), 1171 (m), 1074 (m), 1050 (m), 1034 (m), 966 (w), 923 (w), 923 (w), 888 (w), 848 (m), 802 (w), 777 (w), 757 (m), 739 (m), 723 (m), 693 (w), 659 (w), 638 (w), 609 (w), 585 (w), 571 (w), 560 (w), 548 (w), 497 (w).

Darstellung von $\text{Li}(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}(\mathbf{12})$:

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0,074 g, 1,93 mmol) in 40 ml Diethylether wird bei 0 °C eine Lösung des Triazens **C** (0,98 g, 1,6 mmol) in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Zugabe sollte langsam durchgeführt werden, da sich die Lösung sonst zu stark erhitzt. Die sofortige Farbintensivierung der Lösung von schwach gelb zu stark gelb und das Entweichen von Wasserstoffgas zeigt an, dass die Reaktion abläuft. Nach der Zugabe des Triazens wird die Lösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren gelassen. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird abdekantiert. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ca. 15 ml THF zugegeben. Lagerung bei -60 °C lässt das Produkt **12** in gelben Blöcken auskristallisieren.

$\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{AlLiO}$ (721,85 g/mol)

(0,75 g, 1,04 mmol, 65%)

^1H NMR (400,13 MHz, C_6D_6): δ = 1,34 (m, 4H, 3/4-THF), 2,09 (s, 24H, *m*- C_6H_3), 3,39 (m, 4H, 2/5-THF), 6,72 (s, 4H, *p*- C_6H_3), 6,94 (s, 8H, *o*- C_6H_3), 7,12 (t, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 7,35 (d, 4H, 4/6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$) ppm.

^{13}C NMR (100,62 MHz, C_6D_6): δ = 21,8 (*m*- C_6H_3), 26,0 (3/4-THF), 68,4 (2/5-THF), 124,7 (5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 129,1 (*p*- C_6H_3), 130,0 (*o*- C_6H_3), 131,2 (4/6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 137,2 (*m*- C_6H_3), 147,1 (2- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$), 138,6, 141,3 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2728 (w), 1920 (w), 1820 (br), 1743 (br), 1678 (w), 1602 (s), 1492 (m), 1400 (m), 1264 (m), 1244 (m), 1189 (w), 1152 (m), 1115 (m), 1074 (m), 1050 (m), 888 (m), 847 (m), 793 (m), 759 (m), 704 (m), 625 (w), 589 (w), 542 (w), 505 (w).

Darstellung von [Li(thf)₄][*o,o*-(DmpN₃)₂AlH₂-biphenyl] · 3 THF (13**):**

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0,1 g, 2,6 mmol) in 40 ml Diethylether wird bei 0 °C eine Lösung des Triazens **D** (1,9 g, 2,2 mmol) in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Zugabe sollte langsam durchgeführt werden, da sich die Lösung sonst zu stark erhitzt. Die sofortige Farbintensivierung der Lösung von schwach gelb zu stark gelb und das Entweichen von Wasserstoffgas zeigt an, dass die Reaktion abläuft. Nach der Zugabe des Triazens wird die Lösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren gelassen. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird abdekantiert. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ca. 15 ml THF zugegeben. Lagerung bei -25 °C lässt das Produkt **13** in gelben Blöcken auskristallisieren.

C₈₈H₁₁₆N₆O₇AlLi (1403,79 g/mol)

(2,1 g, 1,5 mmol, 68%)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,36 (m, 28H, 3/4-THF), 2,00 (s, 12H, *p*-CH₃), 2,26, 2,30 (2×s, 2×12H, *o*-CH₃), 2,71 (s, br, 2H, AlH₂), 3,43 (m, 28H, 2/5-THF), 5,62 (s, br, 2H, 3-C₆H₄), 6,74 (t, 2H, 5-C₆H₄), 6,82 (t, 2H, 4-C₆H₄), 6,87 (s, br, 2H, 6-C₆H₄), 6,97 (s, 8H, *m*-Mes), 6,97 (d, 4H, 4/6-C₆H₃), 7,04 (t, 2H, 5-C₆H₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,2 (*p*-CH₃), 21,7 (*o*-CH₃), 26,0 (3/4-THF), 68,1 (2/5-THF), 128,7, 129,1 (br), 130,8 (br), 132,2 (CH), 132,5 (br), 136,0 (br), 137,1 (br), 139,7, 145,3 (br), 147,8 (br) (C) ppm. Aufgrund starker Signalverbreiterungen konnten drei Signale von tertiären Kohlenstoffatomen und ein Signal eines quartären Kohlenstoffatoms nicht detektiert werden.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2728 (w), 2679 (w), 2423 (w), 1921 (w), 1859 (m), 1698 (m), 1609 (m), 1567 (m), 1416 (m), 1346 (s), 1309 (m), 1275 (m), 1251 (s), 1214 (s), 1194 (s), 1179 (s), 1099 (w), 1074 (m), 1045 (m), 1006 (w), 980 (m), 913 (m), 860 (m), 845 (m), 788 (m), 761 (s), 741 (m), 712 (s), 666 (m), 651 (m), 602 (m), 546 (m), 519 (m), 482 (m).

C.2.4 Darstellung der Zinktriazenide **14 – 20****Allgemeine Darstellung der Zinktriazenidalkyle **14 – 16**:**

Zu einer Lösung des betreffenden Triazens **C** bzw. **B** (2,0 mmol) in 50 ml *n*-Heptan werden bei Raumtemperatur 1,22 ml einer Dimethylzinklösung (1,64 M in Toluol; **14**, **15**) bzw. 0,44 ml (0,48 g, 2,0 mmol) reines Bis(trimethylsilylmethylen)zink zugegeben. Die Farbe der Lösung intensiviert sich sofort zu einem dunklen Gelb und eine Gasentwicklung ist zu beobachten (**14**, **15**). Anschließend lässt man 1 h (**14**, **15**) bzw. über Nacht (**16**) rühren. Der gebildete Feststoff wird durch Erhitzen der Suspension in Lösung gebracht. Während des langsamen Abkühlens über Nacht bilden sich gelbe Kristalle der Verbindungen **14 – 16** in guter Ausbeute.

(Me₄ter)₂N₃ZnMe (14**):**

C₄₅H₄₅N₃Zn (693,2 g/mol)

(1,30 g, 1,88 mmol, 94%)

Smp.: 215 – 217 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -1,27 (s, 3H, ZnCH₃), 2,16 (s, 24H, C₆H₃(CH₃)₂), 6,66 (s, 4H, *p*-C₆H₃(CH₃)₂), 6,94 (s, 8H, *o*-C₆H₃(CH₃)₂), 6,95 (t, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 2H, 5-C₆H₃N), 7,23 (d, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, 4H, 4/6-C₆H₃N) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = -15,7 (ZnCH₃), 21,8 (C₆H₃(CH₃)₂), 128,5 (*o*-C₆H₃(CH₃)₂), 124,6, , 129,1, 130,5 (CH), 136,5 (*i*-C₆H₃(CH₃)₂), 137,7 (*m*-C₆H₃(CH₃)₂), 141,8 (1/3-C₆H₃N), 142,5 (2-C₆H₃N) ppm.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2430 (w), 2325 (w), 1936 (w), 1878 (w), 1789 (w), 1748 (w), 1707 (w), 1598 (s), 1399 (s), 1291 (s), 1215 (w), 1194 (w), 1036 (m), 949 (w), 909 (m), 850 (s), 811 (m), 796 (s), 755 (s), 706 (s), 680 (s), 632 (m), 599 (m), 563 (s), 541 (m), 514 (w), 474 (m).

Dmp₂N₃ZnMe (15):C₄₉H₅₃N₃Zn (749,4 g/mol)

(1,24 g, 1,66 mmol, 83%)

Smp.: 200 – 207 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -0,87 (s, 3H, ZnCH₃), 1,89 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,17 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,77 (d, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 4H, 4/6-C₆H₃), 6,85 (s, 8H, *m*-Mes), 6,85 (t, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 2H, 5-C₆H₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = -12,0 (ZnCH₃), 21,5 (*p*-CH₃), 21,8 (*o*-CH₃), 125,3 (5-C₆H₃), 129,1 (*m*-Mes), 130,5 (4/6-C₆H₃), 136,1 (*o*-Mes), 142,2 (2-C₆H₃), 134,5, 136,5, 138,0 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2404 (w), 2347 (w), 2188 (w), 1930 (w), 1871 (w), 1816 (w), 1731 (m), 1611 (s), 1571 (m), 1416 (s), 1292 (s), 1267 (s), 1215 (m), 1192 (m), 1175 (s), 1091 (w), 1032 (s), 1012 (s), 966 (w), 910 (8w), 852 (vs), 802 (s), 781 (s), 765 (s), 758 (s), 741 (s), 673 (m), 611 (m), 588 (m), 566 (m), 530 (w), 512 (w).

Dmp₂N₃ZnCH₂SiMe₃ (16):C₅₂H₆₁N₃ZnSi (821,5 g/mol)

(1,25 g, 1,52 mmol, 76%)

Smp.: 225 °C (Zers.)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -1,05 (s, 2H, ZnCH₂Si(CH₃)₃), 0,07 (s, 9H, ZnCH₂Si(CH₃)₃), 1,90 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,22 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,73 (d, 4H, 4/6-C₆H₃), 6,85 (dd, 2H, 5-C₆H₃), 6,87 (s, 8H, *m*-Mes) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = -6,9 (ZnCH₂Si(CH₃)₃), 4,2 (ZnCH₂(CH₃)₃), 21,6 (*p*-CH₃), 21,9 (*o*-CH₃), 125,5 (5-C₆H₃), 129,2 (*m*-Mes), 130,8 (4/6-C₆H₃), 136,2 (*o*-Mes), 142,6 (2-C₆H₃), 136,2 (*o*-C₆H₂), 136,6 (*p*-C₆H₂), 135,1, 138,1 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2730 (w), 2675 (w), 2403 (w), 1927 (w), 1879 (w), 1726 (w), 1611 (m), 1578 (w), 1346 (w), 1281 (sh), 1264 (s), 1243 (s), 1173 (s), 1092 (w), 1030 (m), 1013 (m), 948 (m), 850 (s), 823 (s), 803 (m), 780 (m), 765 (s), 741 (s), 671 (m), 609 (m), 588 (w), 561 (m), 527 (w), 511 (w), 443 (w).

Allgemeine Darstellung der Zinktriazenidalkyle **17** und **18**:

Variante 1:

Die Produkte **17** und **18** bilden sich bei dieser Methode beide gleichzeitig und können nicht voneinander getrennt werden. Zu einer Lösung des Bis-Triazens **D** (0,865 g, 1 mmol) in 60 ml *n*-Heptan werden 1,25 ml einer 1,6 molaren Dimethylzinklösung in Toluol (2 mmol) zugegeben. Die Farbe der Lösung intensiviert sich zu einem kräftigen Gelb. Die Lösung wird über Nacht rühren gelassen. Nach dem Auflösen des ausgefallenen Feststoffs in der Hitze werden beim Abkühlen zwei verschiedene gelbe Kristalle erhalten. Es handelt sich hierbei um die Produkte **17** und **18** in einer nicht bestimmaren Ausbeute (^1H NMR: **Abb. B.36** unten).

Variante 2: Versuch des gezielten Darstellens des Produkts **17**

Es wird eine Lösung aus 30 ml *n*-Heptan und 0,865 g des Bis-Triazens **D** (1 mmol) hergestellt. Zu dieser Lösung werden im Überschuss 16,7 ml einer 1,2 M Dimethylzinklösung in Toluol zugetropft. Die Lösung intensiviert ihre Farbe unter starker Gasentwicklung zu einem kräftigen Gelb. Da ZnMe_2 einen geringen Siedepunkt von 46 °C besitzt, wird die resultierende Lösung nicht unter erniedrigtem Druck eingeeengt. Bei mehrtägiger Lagerung bei -60 °C bildet sich ein gelber Feststoff, der laut NMR-spektroskopischer Daten identisch mit Verbindung **17** ist (^1H NMR: **Abb. B.36** oben).

Variante 3: Versuch des gezielten Darstellens des Produkts **18**

Zu einer Lösung des Bis-Triazens **D** (1,73 g, 2 mmol) in 50 ml Toluol werden sehr langsam (3 h) 1,88 ml einer 1,6 molaren Dimethylzinklösung in Toluol (3 mmol) zugetropft. Die Lösung wird über Nacht rühren gelassen. Die Suspension wird erhitzt, um den bereits ausgefallenen Feststoff zu lösen, worauf sich beim langsamen Abkühlen nur pulverförmiger Feststoff bildet, der nicht röntgenografisch vermessen werden kann (^1H NMR: **Abb. B.38**).

***o,o*-(DmpN₃ZnMe)₂-biphenyl (17):**C₆₂H₆₄N₆Zn₂ (1024,0 g/mol)

Smp.: 110 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = -1,40 (s, 6H, ZnCH₃), 2,02 (s, 12H, *p*-CH₃), 2,10, 2,27 (2×s, 2×12H, *o*-CH₃), 6,67 (d, 2H, 3-C₆H₄), 6,68 (dd, 2H, 4-C₆H₄), 6,76 (dd, 2H, 5-C₆H₄), 6,85, 6,88 (2×s, 8H, *m*-Mes), 7,05 (d, 2H, 6-C₆H₄), 6,96 – 7,01 (m, 6H, 4/5/6-C₆H₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = -13,2 (ZnCH₃), 21,1 (*p*-CH₃), 21,4, 21,5 (*o*-CH₃), 119,8 (3-C₆H₄), 124,3 (4-C₆H₄), 125,4 (5-C₆H₃), 128,8 (6-C₆H₄), 129,1, 129,3 (2×*m*-Mes), 130,3 (4/6-C₆H₃), 131,1 (5-C₆H₄), 130,0, 134,2, 135,8, 136,5, 137,0, 138,2, 143,0, 145,6 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2729 (w), 2672 (w), 2361 (w), 1923 (w), 1869 (w), 1811 (w), 1724 (w), 1612 (m), 1581 (m), 1351 (s), 1276 (vs), 1199 (s), 1180 (s), 1096 (m), 1079 (m), 1032 (m), 1006 (m), 940 (w), 849 (s), 806 (w), 786 (m), 749 (s), 742 (m), 728 (m), 694 (w), 656 (w), 592 (w), 564 (w), 473 (w), 411 (w).

Zn[*o,o*-(DmpN₃)₂ZnMe-biphenyl]₂ · C₇H₁₆ (18):C₁₂₉H₁₄₀N₁₂Zn₃ (1954,5 g/mol)

Die Ausbeute und der Schmelzpunkt waren nicht bestimmbar, da das Produkt nicht isoliert werden konnte.

¹H-NMR: siehe **Abschnitt B.4.10**

Darstellung des Kaliumdiiodozinkats 19:

Zu einer Lösung des Triazens **B** (0,67 g, 1 mmol) in 40 ml Diethylether werden 0,6 ml einer 1,6 molaren Dimethylzinklösung in Toluol (1 mmol) zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung zu einem kräftigen Gelb verändert. Nun wird für eine Stunde rühren gelassen. Anschließend wird elementares Iod hinzugegeben und über Nacht rühren gelassen. Die am Anfang noch bestehende typische Iodfarbe verblasst über Nacht. Ein ca. erbsengroßes Stück Kalium wird zur Lösung hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 6 h gerührt. Nun trennt man das überschüssige Kalium und das entstandene Kaliumiodid durch Abdekantieren oder Filtrieren durch eine G4 Filterfritte ab. Nach vorsichtigem Erhitzen und langsamem Abkühlen bis auf 10 °C entstehen kleine hellgelbe Kristalle der Verbindung **19** in geringer Ausbeute.

Dmp₂N₃ZnI₂K(OEt)₂ (19):

C₅₆H₇₀N₃ZnI₂KO₂ (1175,4 g/mol)

(ca. 10%)

Smp.: 220-225 °C (Zers.)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,11 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 12H, (CH₃CH₂)₂O), 1,81, 1,93, 2,17 (3×s, 3×12H, *o*+*p*-CH₃), 3,26 (q, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 8H, (CH₃CH₂)₂O), 6,78 (s, 8H, *m*-Mes), 6,74 – 6,95 (m, 6H, arom. CH) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 15,9 ((CH₃CH₂)₂O), 21,0 (*p*-CH₃), 21,6 (br, *o*-CH₃), 66,2 ((CH₃CH₂)₂O), 125,5 (5-C₆H₃), 129,1 (*m*-Mes), 130,7 (4/6-C₆H₃), 136,4 (*o*-Mes), 142,1 (2-C₆H₃), 131,2, 136,3 (C) ppm. Zwei ¹³C-Signale konnten nicht detektiert werden.

Darstellung des trimeren Zinktriazenids 20:

Zu einer Suspension des Bis-Triazens **E** (0,86 g, 1 mmol) in 60 ml einer 1:3 Mischung aus Toluol und *n*-Heptan werden 0,63 ml einer 1,6 molaren Dimethylzinklösung in Toluol (1 mmol) zugegeben. Die Farbe der Reaktionssuspension ändert sich von gelb zu orange. Diese Suspension wird über Nacht rühren gelassen. Nun wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 20 ml THF zugegeben. Nach dem Erhitzen und langsamen Abkühlen kristallisiert die Verbindung **20** bei Raumtemperatur in moderater Ausbeute als orangefarbene Kristalle.

[*p,p*-(DmpN₃)₂-biphenylZn]₃ (20):

Smp.: >300 °C

¹H NMR: Konnte aufgrund der geringen Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden.

C.2.5 Darstellung der Alkalimetall- und Thalliumtriazenide 21 – 25**Darstellung des Lithiumtriazenids 21:**

Zu einer Lösung des Triazens **B** (0,67 g, 1 mmol) in 30 ml *n*-Heptan wird bei -78 °C eine 2,5 M *n*-Buthyllithiumlösung in *n*-Heptan (0,4 ml, 1 mmol) zugetropft. Die leicht gelbe Lösung intensiviert sofort ihre Farbe. Die Lösung lässt man solange rühren bis sie Raumtemperatur erreicht hat. Erhitzen und anschließendes Abkühlen lässt die Verbindung **21** in guter Ausbeute als gelbe Nadeln kristallisieren.

Dmp₂N₃Li (21):

C₄₈H₅₀N₃Li (675,9 g/mol):

(0,55 g, 0,82 mmol, 82%)

Smp.: 206 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,89 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,17 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,72 (s, 8H, *m*-Mes), 6,89 (s, 6H, C₆H₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,4 (*o*-CH₃), 21,5 (*p*-CH₃), 122,4 (5-C₆H₃), 128,4 (*m*-Mes), 129,8 (4/6-C₆H₃), 132,8, 135,5, 136,3 (*o*-Mes), 140,5, 146,1 (5-C₆H₃) ppm.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2730 (w), 2516 (w), 2364 (w), 1920 (w), 1720 (w), 1610 (m), 1583 (m), 1401 (s), 1293 (ms), 1278 (s), 1260 (ms), 1225 (s), 1191 (ms), 1174 (s), 1098 (w), 1077 (w), 1030 (m), 1013 (m), 961 (w), 903 (w), 847 (s), 803 (m), 788 (m), 765 (s), 735 (s), 666 (w), 602 (w), 575 (w), 545 (w), 511 (m), 450 (m).

Allgemeine Darstellung der Kalium- und Cäsiumtriazenide **22** – **24**:

Zu einer Lösung des Triazens **B** (**22** und **24**: 1,34 g, 2 mmol) bzw. des Bis-Triazens **D** (**23**: 1,88 g, 2 mmol) in 50 ml *n*-Heptan wird ein Überschuss Alkalimetall zugegeben (**22**, **24**: K; **23**: Cs). Die Ansätze mit elementarem Kalium werden über Nacht gerührt, der Ansatz mit elementarem Cäsium nur für eine Stunde. Das überschüssige Alkalimetall wird nun abgetrennt, indem man die überstehende Lösung abdekantiert oder den Reaktionsansatz mittels einer G4 Filterfritte filtriert. Die Produkte **22** – **24** kristallisieren beim Abkühlen auf ca. 5 °C als gelbe Blöcke.

Dmp₂N₃K (22):

C₄₈H₅₀N₃K (708,0 g/mol)

(1,34 g, 1,88 mmol, 94 %)

Smp.: 250 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 1,97 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,15 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,73 (s, 8H, *m*-Mes), 6,83 – 6,88 (m, 6H, C₆H₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,5 (*p*-CH₃), 21,9 (*o*-CH₃), 121,0 (5-C₆H₃), 128,3 (*m*-Mes), 130,1 (4/6-C₆H₃), 149,9 (2-C₆H₃), 132,4, 134,8, 136,4, 142,2 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2728 (w), 2494 (w), 2400 (w), 1911 (w), 1862 (w), 1814 (w), 1778 (w), 1747 (w), 1722 (w), 1668 (w), 1607 (m), 1579 (m), 1277 (s), 1259 (s), 1214 (s), 1192 (s), 1097 (m), 1078 (m), 1030 (m), 1013 (m), 953 (w), 878 (w), 848 (s), 800 (m), 783 (s), 755 (s), 739 (s), 659 (m), 617 (w), 575 (w), 562 (w), 537 (w), 510 (m), 427 (w).

Dmp₂N₃Cs (23):

Smp.: 295 °C (Zers.)

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,00 (s, 24H, *o*-CH₃), 2,16 (s, 12H, *p*-CH₃), 6,76 (s, 8H, *m*-Mes), 6,78 – 6,89 (m, 6H, C₆H₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,5 (*p*-CH₃), 22,2 (*o*-CH₃), 120,5 (5-C₆H₃), 128,4 (*m*-Mes), 130,2 (4/6-C₆H₃), 136,5 (*o*-Mes), 150,4 (2-C₆H₃), 131,8, 134,6, 142,6 (C) ppm.

***o,o*-(DmpN₃K)₂-biphenyl (24):**

C₆₀H₅₈N₆K₂ (941,3 g/mol)

(1,82g, 1,94 mmol, 97%)

Smp.: >300 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,00 (s, 12H, *p*-CH₃), 2,16, 2,34 (2×s, 2×12H, *o*-CH₃), 6,05 (d, 2H, 3-C₆H₄), 6,61 (t, 2H, 5-C₆H₄), 6,87 (s, 8H, *m*-Mes), 6,89 (t, 2H, 4-C₆H₄), 6,96 (d, 2H, 6-C₆H₄), 7,02 (m, 6H, C₆H₃) ppm.

¹³C NMR (100,62 MHz, C₆D₆): δ = 21,4 (*p*-CH₃), 21,5 (*o*-CH₃), 116,0 (3-C₆H₄), 120,4 (5-C₆H₄), 122,0 (5-C₆H₃), 127,7 (4-C₆H₄), 128,5 (*m*-Mes), 129,7 (4/6-C₆H₃), 130,6 (6-C₆H₄), 132,6, 135,2, 135,8, 136,1, 137,4, 142,6, 150,6, 154,2 (C) ppm.

IR-Spektroskopie (cm^{-1}): 2727 (w), 2674 (w), 2360 (w), 1606 (w), 1581 (m), 1506 (m), 1413 (m), 1337 (m), 1291 (m), 1257 (s), 1243 (s), 1199 (s), 1178 (s), 1149 (m), 1100 (w), 1072 (w), 1031 (w), 1003 (w), 889 (w), 856 (m), 834 (w), 803 (w), 786 (w), 760 (m), 739 (m), 722 (m), 685 (w), 655 (m), 617 (w), 593 (w), 565 (w), 545 (w), 498 (w).

Darstellung des Thalliumtriazenids 25:

Zuerst wird mit 50 ml *n*-Heptan eine Lösung des Bis-Triazens **D** (0,86 g, 1 mmol) hergestellt. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren reines Thalliummethanolat (0,5 g, 0,14 ml, 2 mmol) hinzu. Den Reaktionsansatz lässt man über Nacht rühren und erhitzt anschließend bis zum Sieden, damit bereits ausgefallener Feststoff sich wieder löst. Unter langsamem Abkühlen scheidet sich die Verbindung **25** in dunkelgelben Kristallen ab.

***o,o*-(DmpN₃Tl)₂-biphenyl (25):**

C₆₀H₅₈N₆Tl₂ (1271,9 g/mol)

(0,92 g, 0,73 mmol, 73%)

Smp.: >300 °C

¹H NMR (400,13 MHz, C₆D₆): δ = 2,00 (s, 12H, *p*-CH₃), 2,22, 2,28 (2×s, 2×12H, *o*-CH₃), 6,35 (d, 2H, 3-C₆H₄), 6,66 (t, 2H, 5-C₆H₄), 6,84 (d, 2H, 6-C₆H₄), 6,93 (dd, 2H, 4-C₆H₄), 7,01 (s, 8H, *m*-Mes), 6,68, 7,01 (6H, 4/5/6-C₆H₃) ppm.

IR-Spektroskopie (cm⁻¹): 2727 (w), 2361 (w), 1583 (w), 1560 (w), 1414 (m), 1346 (m), 1261 (s), 1210 (m), 1199 (m), 1179 (m), 1073 (w), 1030 (w), 933 (w), 856 (m), 802 (w), 787 (w), 759 (m), 738 (m), 658 (w), 592 (m), 541 (w).

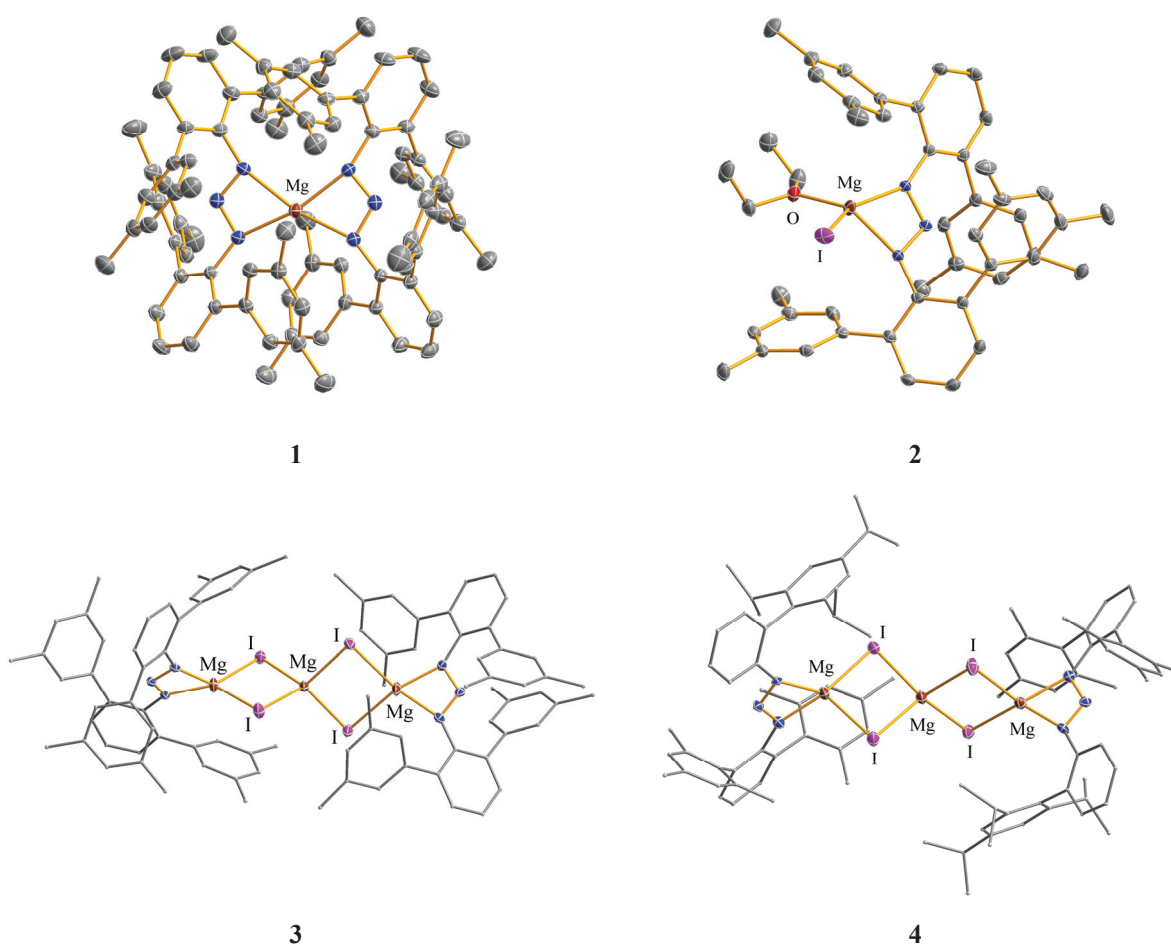
D Zusammenfassung

Die Forschungen zu dieser Arbeit sind in vier größere Themengebiete gegliedert. Gegenstand der Untersuchungen ist die Darstellung von Metallkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Triazenidliganden und deren strukturelle Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie und soweit möglich NMR- und IR-Spektroskopie. Die Verbindungen werden sowohl durch Säure-Base- als auch Redoxreaktionen erhalten. Die ersten drei Abschnitte befassen sich mit je einem Metall. Dies sind im ersten Abschnitt Magnesium, im zweiten Aluminium und im dritten Zink. Der letzte Abschnitt umfasst die Ergebnisse, die in Reaktionen zwischen Alkalimetallen bzw. Thallium und Triazenen erhalten wurden.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene monofunktionelle und zwei bifunktionelle Triazene eingesetzt. Die monofunktionellen Triazene sind an den terminalen Stickstoffatomen des Triazengerüsts entweder biphenyl- oder terphenylsubstituiert (**A**: $\text{Dmp}(\text{Tph})\text{N}_3\text{H}$; **B**: $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$; **C**: $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$ (Dmp : 2,6-(2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) $_2\text{C}_6\text{H}_3$; Tph : 2-(2,4,6-*i*- $\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) C_6H_4 ; Me_4ter : 2,6-(3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) C_6H_3). Die bifunktionellen Triazene **D** und **E** sind aus einer Biphenyleinheit aufgebaut, welche entweder an jeweils einem 2- und 2'-Kohlenstoffatom (**D**) oder an jeweils einem 4- und 4'-Kohlenstoffatom (**E**) einen terphenylsubstituierten Triazenidrest trägt (**C**: *o,o*-(DmpN_3H) $_2$ -biphenyl; **E**: *p,p*-(DmpN_3H) $_2$ -biphenyl).

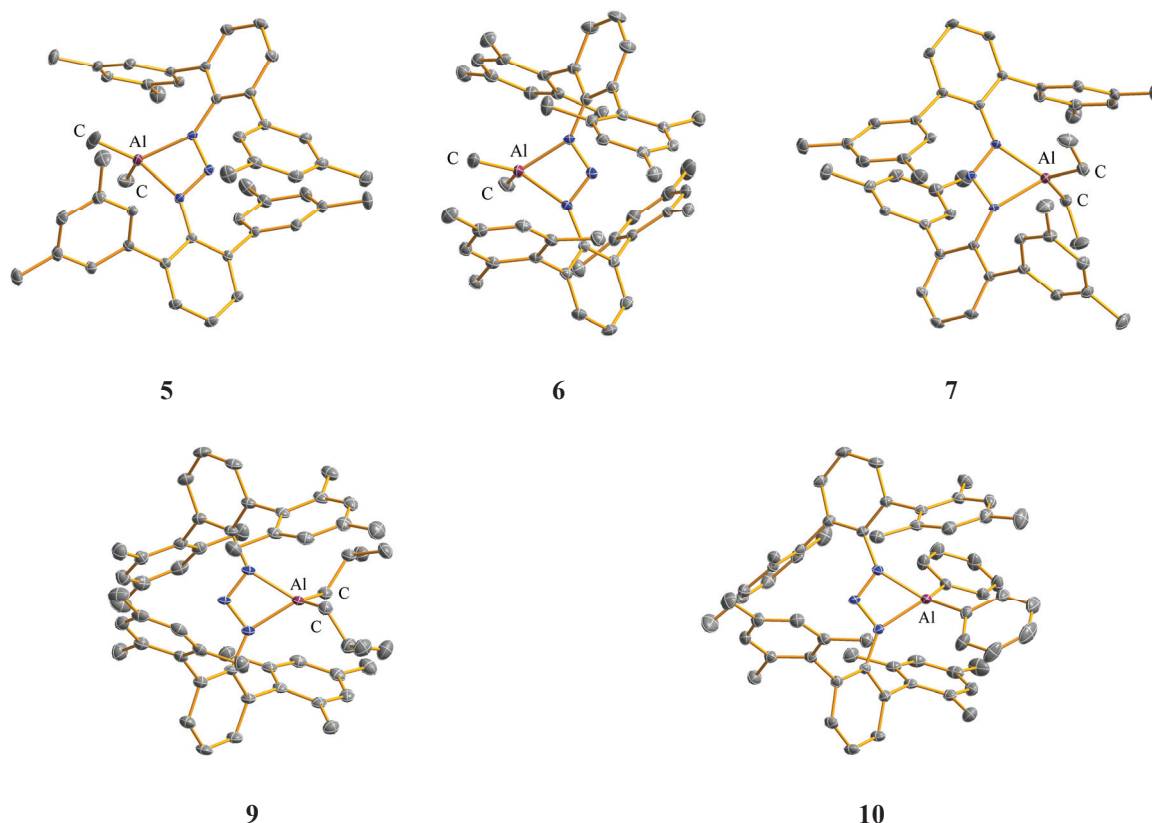
Der erste Abschnitt zeigt die Ergebnisse der Reaktionen von *n*-Butylmagnesium mit diversen Triazenen in unterschiedlichen Verhältnissen. Ziel dieser Untersuchungen ist die Synthese eines heteroleptischen Magnesiumtriazenids, welches zu einer Mg(I)-Verbindung reduziert werden kann. Im Laufe dieser Forschungen wurde eine monomere homoleptische Magnesiumverbindung (**1**), ein ebenfalls monomeres heteroleptisches Magnesiumtriazenid, welches durch ein Diethylethermolekül solvatisiert ist (**2**) und zwei dreikernige Salzeinschlussverbindungen (**3**, **4**) synthetisiert. Die Reaktion von zwei Äquivalenten des Triazens **C** mit *n*-Butylmagnesium in *n*-Heptan führt in guter Ausbeute zur homoleptischen Verbindung $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg} \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (**1**). Eine äquimolare Reaktion des Triazens **B** mit *n*-Butylmagnesium in Diethylether und anschließender Reaktion mit elementarem Iod führt schließlich zur heteroleptischen Verbindung $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{MgI}(\text{OEt}_2)$ (**2**). Eine analoge Reaktion mit den Triazenen **A** und **C** in *n*-Heptan zeigt, dass das koordinierende Lösungsmittel einen großen Beitrag zur Stabilität eines derartigen heteroleptischen Komplexes leistet. Ist kein σ -Donorsolvens wie Diethylether vorhanden, bilden sich während dieser Reaktion über bestimmte Zwischenstufen zwei Salzeinschlussverbindungen

($\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg}_3\text{I}_4$ (**3**); $\{\text{Dmp}(\text{Tph})\text{N}_3\}_2\text{Mg}_3\text{I}_4$ (**4**)), die formal aus je zwei Magnesiumtriazenidiodiden bestehen, welche jeweils über Iodatome verbrückt ein Magnesiumiodidmolekül einschließen. Verbindungen, in denen Magnesiumsalze derartig koordiniert werden, sind nur wenige literaturbekannt. Vor allem Verbindung **1** besitzt bemerkenswerte Eigenschaften. Zum einen zeigt sie in ihrer Struktur eine planare Koordination des Metallzentrums, was bei Magnesium mit wenigen Ausnahmen selten der Fall ist, zum anderen weist das Molekül in Lösung eingeschränkte Rotationen auf, die in ^1H -NMR-Messungen als Verbreiterung und Aufspaltung bestimmter Signale in Erscheinung treten.



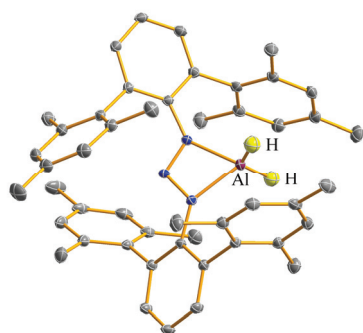
Der zweite Abschnitt befasst sich mit Aluminiumkomplexen sterisch anspruchsvoller Triazenide. Es ist uns gelungen durch Säure-Base-Reaktionen zwischen Triazenen und Aluminiumalkylen bzw. einem Aluminiumaryl in *n*-Heptan mehrere Aluminiumalkyltriazenidkomplexe ($(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$ (**5**); $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlMe}_2$ (**6**); $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlEt}_2$ (**7**); $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{Al}i\text{-Bu}_2$ (**9**) und den Aluminiumaryltriazenidkomplex $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlPh}_2$ (**10**) zu

synthetisieren. Alle Al-Verbindungen liegen monomer vor. Die Aluminiumalkylkomplexe zeigen Lumineszenzeigenschaften, die allerdings nicht näher untersucht worden sind. Da diese Komplexe katalytische Eigenschaften bezüglich Ringöffnungspolymerisationen zeigen, wurde Verbindung **9** als Katalysator in mehreren Testpolymerisationen von ϵ -Caprolacton eingesetzt. Es zeigte sich, dass diese Arten von Komplexen die Polymerisation katalysieren, aber keine herausragenden Ergebnisse liefern. Durch die Größe der Substituenten am Triazenidgerüst lassen sich interessante abstoßende Wechselwirkungen zwischen diesen und den Alkylresten an den Aluminiumatomen beobachten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen bei allen Triazenidoaluminiumalkylen eine starke Hochfeldverschiebung der Signale der Wasserstoffatome, die an das α -Alkylkohlenstoffatom gebunden sind. Dies wird teilweise auf die Ringströme der räumlich benachbarten Arenringe zurückgeführt. Verbindung **10** zeigt eine bemerkenswerte Ausrichtung der beiden Phenylreste zu zwei Mesitylresten des Triazenidliganden. Diese werden durch π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Arenringen erklärt.

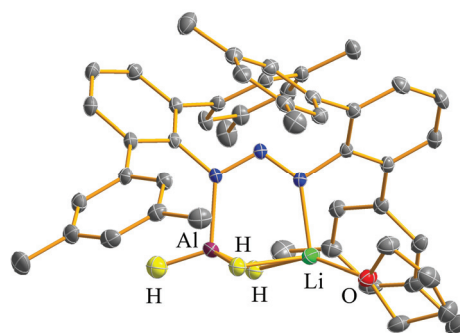


Weitere Untersuchungen zeigen, dass das Ergebnis der Umsetzung eines Triazens mit LiAlH_4 stark von der Art der gebundenen Substituenten abhängt. Zwei analoge Reaktionen der beiden Triazine $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**B**) und $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$ (**C**) mit 20%igem Überschuss an LiAlH_4 bei 0°C

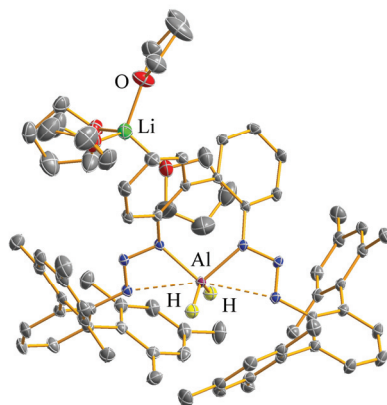
in Diethylether und Kristallisation in THF zeigen zwei unterschiedliche Ergebnisse. In der Reaktion mit dem Triazen $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**B**) entsteht das erwartete Triazenidoaluminiumhydrid $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{AlH}_2$ (**11**), während die Reaktion mit $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{H}$ (**C**) den zweikernigen Komplex $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{AlH}_3\text{Li}(\text{THF})$ (**12**) liefert, in dem ein Lithium- und ein Aluminiumatom durch die Stickstoffatome des Liganden koordiniert und zusätzlich über zwei Wasserstoffatome verbrückt sind. Eine dritte Reaktion ausgehend vom Bis-Triazen *o,o*- $(\text{DmpN}_3\text{H})_2$ -biphenyl (**D**) und LiAlH_4 liefert die Verbindung $[\text{o,o}-(\text{DmpN}_3)_2\text{-biphenylAlH}_2][\text{Li}(\text{thf})_4] \cdot 3 \text{ THF}$ (**13**) bestehend aus einem komplexen Triazenidohydridoaluminat, in dem das Aluminiumatom aufgrund sterischer Abstoßung durch beide Triazenideinheiten in einem η^1 -Bindungsmodus koordiniert wird, und einem räumlich getrennten solvatisierten Lithiumkation.



11



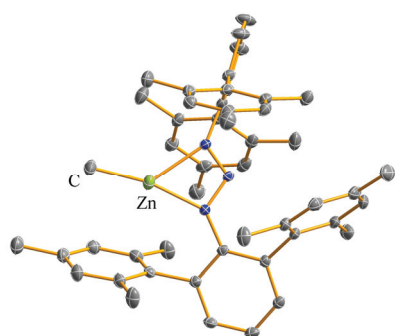
12



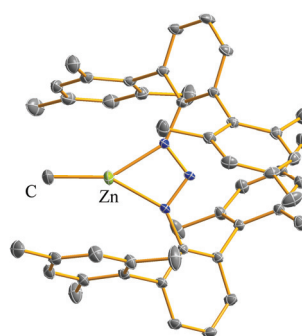
13

Im dritten Abschnitt der Arbeit wird auf die Synthese von Zinktriazeniden und deren strukturelle Charakterisierung eingegangen. Triazenidozinkalkyle sollten, mehr noch als analoge Aluminiumverbindungen, katalytische Eigenschaften bezüglich Polymerisationsreaktionen besitzen. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht untersucht. Die beiden Verbindungen $(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\text{ZnMe}$ (**14**) und $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnMe}$ (**15**) stellen zwei

Triazenidozinkalkyle dar, die sich nur leicht im Triazenidliganden unterscheiden und sich so strukturell gut miteinander vergleichen lassen. Durch die Säure-Base-Reaktion von Bis(trimethylsilylmethyl)zink ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$) mit $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{H}$ (**B**) kann das Triazenidozinksilyl $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnCH}_2\text{SiMe}_3$ (**16**) dargestellt werden, an dem aufgrund des sperrigen Silylrests gut abstoßende Wechselwirkungen zwischen diesem und den Substituenten des Triazenids untersucht werden können. Verbindung **15** bildet als Festkörper einen Mischkristall, welcher aus zwei verschiedenen Konformeren (**15a**, **15b**) des Zinktriazenids aufgebaut ist. Die beiden Konformationen unterscheiden sich teilweise stark voneinander. Die Tatsache, dass solch ein Mischkristall gebildet wird, folglich beide Konformere bei Raumtemperatur gleichzeitig stabil sind, zeigt, dass der Energieunterschied der beiden gering sein muss.

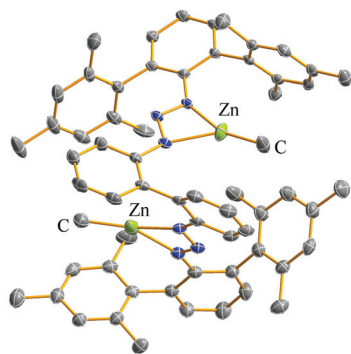


15a

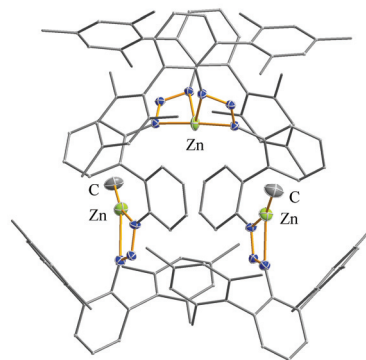


15b

Die beiden Bis-Triazenidozinkalkyle o,o -(DmpN_3ZnMe)₂-biphenyl (**17**) und $\text{Zn}[o,o$ -(DmpN_3)₂ ZnMe -biphenyl]₂ (**18**) fallen bei der Reaktion von o,o -(DmpN_3H)₂-biphenyl (**D**) mit zwei Äquivalenten Dimethylzink beide gleichzeitig an. Durch einen gezielten zehnfachen Überschuss an Dimethylzink und Kristallisation bei -60 °C kann **17** in Reinsubstanz dargestellt werden. Verschiedene Versuche Verbindung **18** zu isolieren bzw. gezielt und in reiner Form darzustellen schlagen fehl, da jedes Mal Verunreinigungen durch ein zweites, unbekanntes Produkt vorliegen. Die Ergebnisse NMR-spektroskopischer Experimente legen die Vermutung nahe, dass **17**, **18** und das unbekannte Produkt in einem Ligandenaustauschgleichgewicht vorliegen. Bemerkenswert sind beim dreikernigen Produkt **18** geringe chemische Verschiebungen bestimmter Wasserstoffatome der aromatischen Ringe. Diese werden höchstwahrscheinlich durch Einflüsse der Ringströme der Arenringe aufgrund der räumlichen Nähe zu diesen Protonen hervorgerufen. Die Festkörperstruktur und die ¹H-NMR-Spektren bestätigen diese Annahme.

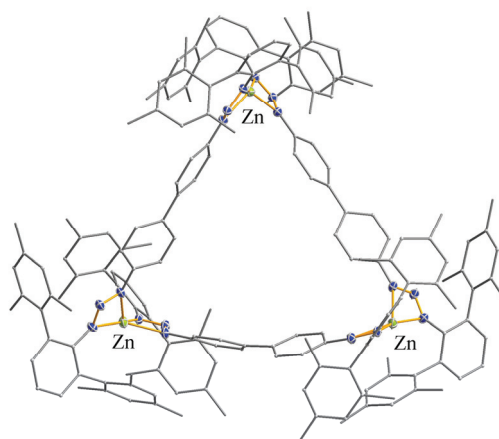


17



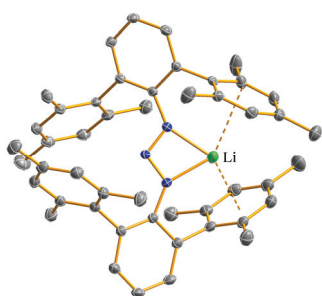
18

Die Reaktion des Triazens *p,p*-(DmpN₃H)₂-biphenyl (**E**) mit Dimethylzink im gleichen molaren Verhältnis liefert als Produkt den ringförmigen Komplex [p,p-(DmpN₃)₂Zn-biphenyl]₃ · 3 C₇H₈ (**20**) aus drei Triazenidliganden und drei Zinkatomen. Durch die cyclische Anordnung der Liganden entsteht ein "dreieckiger" Komplex, der in der Mitte einen Hohlraum besitzt, welcher in den hier erhaltenen Kristallen durch Toluol- und *n*-Heptan-Moleküle besetzt ist. Diese Eigenschaft könnte wie bei literaturbekannten metallorganischen Netzwerken zur reversiblen Aufnahme und Abgabe von Lösungsmittel genutzt werden. NMR-Untersuchungen dieser Verbindung gelangen leider nicht, da sich das Produkt im Gegensatz zu den enthaltenen Verunreinigungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösen lässt und somit kein aussagekräftiges Spektrum aufgenommen werden konnte.

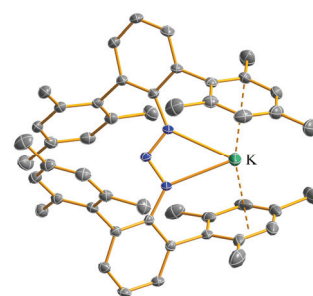


20

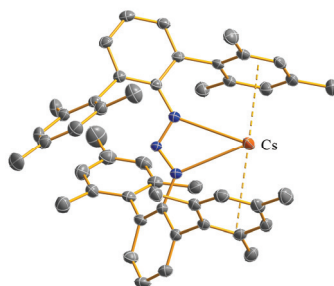
Im letzten Abschnitt befasst sich diese Arbeit mit Komplexen der Mono- und Bis-Triazenide mit Alkalimetallen und wegen seines dem Kalium ähnlichen chemischen Verhaltens und Ionenradius auch Thallium. Die Alkalimetallkomplexe wurden synthetisiert, um Ausgangsverbindungen für mögliche Metathesereaktionen mit Metallhalogeniden zu erhalten. Mithilfe dieser Verbindungen können dann theoretisch Triazenidometallkomplexe synthetisiert werden, welche nicht direkt aus den Triazenen erhalten werden können, sei es aufgrund schwächerer Reduktionseigenschaften oder schwer zugänglicher Alkylverbindungen des Metalls. Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der Alkalimetall- und Thalliumtriazenide ist die Ausbildung sogenannter Metall- π -Aren-Wechselwirkungen, bei denen es sich um intramolekulare Kräfte handelt, die zwischen dem Metallatom und den π -Elektronen der räumlich nahen Arylsubstituenten der Triazenidliganden herrschen. Diese Wechselwirkungen haben signifikante Auswirkungen auf die Festkörperstrukturen der Komplexe, indem sich dem Metallatom nahe stehende Arenringe in Richtung dieses Metallzentrums ausrichten und somit eine bessere koordinative Sättigung des Metallatoms erreicht wird. Dies ist mit ein Grund für das monomere Auftreten aller in dieser Arbeit diskutierten Alkalimetall- und Thalliumverbindungen. Die Metallkomplexe der Form $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{M}$ (**21**: M = Li; **22**: M = K; **23**: M = Cs) und *o,o*-(DmpN_3M)₂-biphenyl (**24**: M = K; **25**: M = Tl) können entweder redoxchemisch durch die Reaktion des Metalls mit dem freien Liganden (**22** – **24**) oder durch eine Säure-Base-Reaktion mit *n*-BuLi (**21**) bzw. Thallium(I)ethanolat (**25**) in *n*-Heptan erhalten werden.



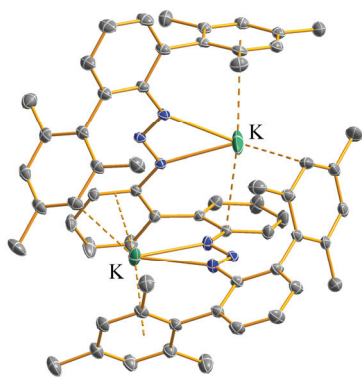
21



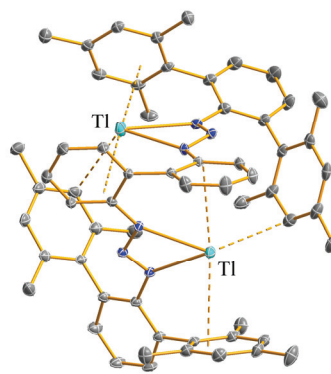
22



23



24



25

Insgesamt lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit diskutierten Komplexe interessante Verbindungen darstellen, die aufgrund der Größe der Triazenidliganden bemerkenswerte strukturelle Eigenschaften besitzen. Sie sind durch meist simple Redox- oder Säure-Base-Reaktionen in reiner Form und teilweise in sehr guten Ausbeuten synthetisierbar.

Ausblick:

Durch die dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungen erschließen sich einige neue Forschungsgebiete. Es können erweiterte, gezielte Untersuchungen der katalytischen Polymerisationseigenschaften der Aluminium- und Zinktriazenidalkyle durchgeführt werden. Da die Aluminiumalkylverbindungen Lumineszenzeigenschaften besitzen, können diese mit geeigneten Verfahren wie UV/VIS-, Fluoreszenzspektroskopie und theoretischen Berechnungen weitergehend untersucht werden. Erweitern lassen sich die Forschungen auf dem Gebiet der sterisch anspruchsvollen Triazenidliganden durch Modifikationen der Liganden. Beispielsweise kann das Biphenylgrundgerüst der beiden hier verwendeten Bis-Triazene (**D**, **E**) durch eine Alkylkette zwischen den Arylringen erweitert werden, um einerseits einen größeren Abstand zwischen den funktionellen Gruppen zu erhalten und andererseits eine höhere Flexibilität des ansonsten starren Biphenylgerüsts zu generieren. Ferner ist es denkbar ein trifunktionelles Triazen zu synthetisieren und weiter auf dem Gebiet der metallorganischen Gerüstverbindungen zu forschen. Ein interessantes und vermutlich ertragreiches Gebiet erschließt sich mit der Eigenschaft der Alkalimetalltriazenide, Salzmetathesen mit Metallchloriden einzugehen. Dadurch lassen sich beispielsweise Seltenerdmetallkomplexe der Triazenide synthetisieren, die dann auf ihre Redox- oder Katalyseeigenschaften hin untersucht werden können.

E Anhang

E.1 Liste der nummerierten Verbindungen

Tabelle E.1: Nummerierte Verbindungen und deren systematische Namen gemäß IUPAC.	
Trivialname	IUPAC-Nomenklatur
Dmp(Tph)N ₃ H (A)	1-(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl),3-(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)triazen
Dmp ₂ N ₃ H (B)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)triazen
(Me ₄ ter)N ₃ H (C)	1,3-Bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3':1''-terphenyl-2'-yl)triazen
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ H) ₂ -biphenyl (D)	2,2'-Bis(<i>N</i> -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenyl- <i>N</i> ''-yl)-biphenyl
<i>p,p</i> -(DmpN ₃ H) ₂ -biphenyl (E)	4,4'-Bis(<i>N</i> -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenyl- <i>N</i> ''-yl)-biphenyl
{(Me ₄ ter) ₂ N ₃ } ₂ Mg · C ₇ H ₁₆ (1)	Di{1,3-bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² <i>N,N</i> ''}magnesium
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ MgI(OEt ₂) (2)	Ethoxyethan-κ <i>O</i> -1,3-bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² <i>N,N</i> ''-magnesiumiodid
{(Me ₄ ter) ₂ N ₃ } ₂ Mg ₃ I ₄ (3)	Tetra(μ-iodido-1:2κ ² <i>I</i> ;1:2κ ² <i>I</i> ;2:3κ ² <i>I</i> ;2:3κ ² <i>I</i>)-1,3-Bis{1,3-bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido}-1κ ² <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ³ ;3κ ² <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ⁶ -trimagnesium
{(Dmp(Tph)N ₃) ₂ } ₂ Mg ₃ I ₄ (4)	Tetra(μ-iodido-1:2κ ² <i>I</i> ;1:2κ ² <i>I</i> ;2:3κ ² <i>I</i> ;2:3κ ² <i>I</i>)-bis{1-(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl),3-(2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl-2-yl)triazenido}-1κ ² <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ³ ;3κ ² <i>N</i> ⁴ , <i>N</i> ⁶ -trimagnesium
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlMe ₂ (5)	1,3-bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² <i>N,N</i> ''-dimethylaluminium
Dmp ₂ N ₃ AlMe ₂ (6)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² <i>N,N</i> ''-dimethylaluminium
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlEt ₂ (7)	1,3-bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² <i>N,N</i> ''-diethylaluminium
Dmp ₂ N ₃ AlEt ₂ (8)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² <i>N,N</i> ''-diethylaluminium

Dmp ₂ N ₃ Al <i>i</i> -Bu ₂ (9)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-diisobutylaluminium
Dmp ₂ N ₃ AlPh ₂ (10)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-diphenylaluminium
Dmp ₂ N ₃ AlH ₂ (11)	Dihydrido-κH;κH-1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-aluminium
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ AlH ₃ Li(THF) (12)	Di(μ-hydrido-1:2κ ² H;1:2κ ² H)hydrido-2κH-oxolan-1κO-1,3-bis(2,2'',4,4'',6,6''-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl)triazenido-1κN,2κN''-lithium-aluminium
<i>o,o</i> -(DmpN ₃) ₂ -biphenylAlH ₂][Li(thf) ₄] · 3 THF (13)	Dihydrido-κH;κH-2-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),2'-(N ⁴ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ⁶ -yl)-biphenyl-1κN ³ ;1κN ⁶ -aluminat(-)-tetraoxolano-κO-lithium(+)
(Me ₄ ter) ₂ N ₃ ZnMe (14)	1,3-bis(3,5,3'',5''-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-methylzink
Dmp ₂ N ₃ ZnMe (15)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-methylzink
Dmp ₂ N ₃ ZnCH ₂ SiMe ₃ (16)	μ-methandiido-1:2κ ² C-trimethanido-2κC,2κC,2κC-1,3-bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-1κ ² N,N''-zink-silicium
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ ZnMe) ₂ -biphenyl (17)	μ-2-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),2'-(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 -bis(methylzink)
Zn[<i>o,o</i> -(DmpN ₃) ₂ ZnMe-biphenyl] ₂ · C ₇ H ₁₆ (18)	μ-2-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),2'-(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 ;N ⁴ ,N ⁶ -μ-2-(N ⁷ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ⁹ -yl),2'-(N ¹⁰ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ¹² -yl)-biphenyl-1:3κ ² N ⁷ ,N ⁹ ;N ¹⁰ ,N ¹² -zink-bis(methylzink)

Dmp ₂ N ₃ ZnI ₂ K(OEt ₂) ₂ (19)	Diethoxyethan-1κO;1κO-di(μ-iodido-1:2κ ² I;1:2κ ² I)-1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-2κ ² N,N''-kalium-zink
[<i>p,p</i> -(DmpN ₃) ₂ Zn-biphenyl] ₃ (20)	μ-4-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-4'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),2'-(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-4'-yl-triazenidoyl-N ⁹ -yl),2'-(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-4'-yl-triazenidoyl-N ¹⁵ -yl),2'-(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
Dmp ₂ N ₃ Li (21)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-lithium
Dmp ₂ N ₃ K (22)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-kalium
Dmp ₂ N ₃ Cs (23)	1,3-Bis(2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl)-triazenido-κ ² N,N''-cäsium
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ K) ₂ -biphenyl (24)	μ-2-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),2'-(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 -dikalium
<i>o,o</i> -(DmpN ₃ Tl) ₂ -biphenyl (25)	μ-2-(N ¹ -2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-1,1':3'1''-terphenyl-2'-yl-triazenidoyl-N ³ -yl),2'-(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 -dithallium

E.2 Liste der verwendeten Abkürzungen, Einheiten und Akronyme

°C	Grad Celsius
Å	Ångström
Btsa	Bis(trimethylsilyl)amid
CN	coordination number, Koordinationszahl
Cp	Cyclopentadienid
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid
d	Tag
Dimp	2,6-Dimethylphenyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
Dmp	2,6-Dimesitylphenyl
Dph	2-DimpC ₆ H ₄
eq	equivalent, Äquivalent
Et	Ethyl
EtLi	Ethyllithium
g	Gramm
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde
Hyp	Hypersilyl, Tris(trimethylsilyl)silyl, –Si(SiMe ₃) ₃
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
K	Kelvin
KC ₈	Kaliumgraphit
Me	Methyl
Me ₄ ter	2,6-Bis(3,5-dimethylphenyl)phenyl
MeLi	Methylithium
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	Supermesityl, 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
Mes ^f	2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl
min	Minute
ml	Milliliter
Mph	2-Mesitylphenyl

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
PDI	Polydispersität
Ph	Phenyl
PhLi	Phenyllithium
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl
Py	Pyridin
ROP	ring opening polymerization, Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
r_w	Van-der-Waals-Radius
Supersilyl	Tris(trimethylsilyl)methyl, $-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran, Oxolan
TMS	Tetramethylsilan, SiMe_4
Tph	2-(2,4,6-Triisopropylphenyl)phenyl
ü.N.	über Nacht

E.3 Daten zur Einkristallstrukturanalyse

E.3.1 $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg} \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}$ (1)

Tabelle E.2: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 1.	
Summenformel	$\text{C}_{95}\text{H}_{100}\text{N}_6\text{Mg}$
Molmasse	1350,12 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2/n
Metrik	$a = 15,0589(12)$ Å, $\alpha = 90,00$ $b = 13,0937(10)$ Å, $\beta = 99,013(3)$ $c = 20,3232(16)$ Å, $\gamma = 90,00$
Zellvolumen	$3957,8(5)$ Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	$1,133$ g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$0,073$ mm ⁻¹
F(000)	1448
Messbereich	$1,56 < \Theta < 27,50$ $-19 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 16, -25 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	67630
Unabhängige Reflexe / R_{int}	9087
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_o)	3669
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,9%
Anzahl Parameter (N_p)	464
Restraints	8
GOF	0,885
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0665, wR2 = 0,1457$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,1790, wR2 = 0,1882$
Extinktionskoeffizient	$0,0038(7)$
max / min Differenzelektronendichte	$0,331 / -0,275$ e Å ⁻³

Tabelle E.3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung 1.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg	2500	6889(1)	2500	35(1)
N(1)	2848(1)	7867(2)	1742(1)	30(1)
N(2)	3022(1)	7106(2)	1359(1)	32(1)
N(3)	3020(1)	6234(2)	1682(1)	30(1)
C(11)	2768(2)	8794(2)	1367(1)	34(1)

C(12)	2164(2)	8875(2)	768(2)	36(1)
C(13)	2130(2)	9775(2)	407(2)	54(1)
C(14)	2664(2)	10600(2)	636(2)	61(1)
C(15)	3232(2)	10534(2)	1235(2)	51(1)
C(16)	3298(2)	9640(2)	1611(2)	38(1)
C(21)	1501(2)	8054(2)	503(1)	37(1)
C(22)	1715(2)	7246(2)	113(2)	43(1)
C(23)	1075(2)	6535(2)	-160(2)	47(1)
C(24)	199(2)	6658(2)	-42(2)	47(1)
C(25)	-50(2)	7449(2)	336(2)	44(1)
C(26)	617(2)	8141(2)	613(2)	41(1)
C(31)	3135(2)	5377(2)	1277(1)	32(1)
C(32)	2502(2)	4584(2)	1273(1)	35(1)
C(33)	2603(2)	3701(2)	907(2)	49(1)
C(34)	3306(2)	3600(2)	550(2)	55(1)
C(35)	3920(2)	4375(2)	555(2)	50(1)
C(36)	3864(2)	5265(2)	918(1)	38(1)
C(41)	1718(2)	4658(2)	1638(1)	35(1)
C(42)	1483(2)	3801(2)	1983(2)	43(1)
C(43)	743(2)	3806(2)	2322(2)	46(1)
C(44)	242(2)	4696(2)	2307(2)	45(1)
C(45)	455(2)	5563(2)	1979(1)	40(1)
C(46)	1187(2)	5536(2)	1635(1)	35(1)
C(51)	4619(2)	6028(2)	933(1)	39(1)
C(52)	4520(2)	6993(2)	653(2)	48(1)
C(53)	5239(3)	7661(2)	662(2)	55(1)
C(54)	6083(3)	7329(3)	956(2)	60(1)
C(55)	6224(2)	6358(3)	1220(2)	53(1)
C(56)	5484(2)	5711(2)	1201(2)	45(1)
C(61)	3997(2)	9621(2)	2223(2)	36(1)
C(62)	3937(2)	10278(2)	2753(2)	43(1)
C(63)	4656(2)	10414(2)	3270(2)	46(1)
C(64)	5439(2)	9874(2)	3239(2)	46(1)
C(65)	5520(2)	9197(2)	2730(2)	45(1)
C(66)	4785(2)	9062(2)	2230(2)	44(1)
C(231)	1332(3)	5658(3)	-571(2)	69(1)
C(251)	-1015(2)	7608(3)	445(2)	61(1)
C(431)	499(3)	2879(3)	2692(2)	73(1)
C(451)	-78(2)	6531(2)	2020(2)	59(1)
C(531)	5109(3)	8712(3)	359(2)	87(1)
C(551)	7160(2)	5992(3)	1519(2)	82(1)
C(631)	4603(3)	11151(3)	3835(2)	69(1)
C(651)	6394(2)	8650(3)	2701(2)	66(1)
C(201)	3842(13)	8605(17)	-1460(10)	249(9)
C(202)	2896(15)	8490(20)	-1304(12)	268(18)
C(203)	2464(16)	7706(19)	-1787(6)	298(12)
C(204)	2500	8053(14)	-2500	337(10)
C(301)	3100(20)	8778(13)	-1215(14)	250(15)
C(302)	3316(11)	7656(11)	-1361(7)	177(6)
C(303)	2960(15)	7268(12)	-2039(8)	255(10)

Tabelle E.4: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in Verbindung 1.

Mg–N(3)	2,125(2)	N(3)–N(2)–Mg	55,28(12)
Mg–N(3)'	2,125(2)	N(2)–N(3)–C(31)	112,7(2)
Mg–N(1)'	2,131(2)	N(2)–N(3)–Mg	94,06(15)
Mg–N(1)	2,131(2)	C(31)–N(3)–Mg	150,06(17)
Mg–N(2)'	2,579(2)	C(12)–C(11)–C(16)	120,0(3)
Mg–N(2)	2,579(2)	C(12)–C(11)–N(1)	121,0(2)
N(1)–N(2)	1,316(3)	C(16)–C(11)–N(1)	119,0(3)
N(1)–C(11)	1,430(3)	C(13)–C(12)–C(11)	119,3(3)
N(2)–N(3)	1,318(3)	C(13)–C(12)–C(21)	116,7(3)
N(3)–C(31)	1,418(3)	C(11)–C(12)–C(21)	124,0(2)
C(11)–C(12)	1,404(4)	C(14)–C(13)–C(12)	120,9(3)
C(11)–C(16)	1,409(4)	C(15)–C(14)–C(13)	119,8(3)
C(12)–C(13)	1,385(4)	C(14)–C(15)–C(16)	121,3(3)
C(12)–C(21)	1,508(4)	C(15)–C(16)–C(11)	118,7(3)
C(13)–C(14)	1,384(4)	C(15)–C(16)–C(61)	116,8(3)
C(14)–C(15)	1,376(4)	C(11)–C(16)–C(61)	124,3(3)
C(15)–C(16)	1,392(4)	C(26)–C(21)–C(22)	117,9(3)
C(16)–C(61)	1,500(4)	C(26)–C(21)–C(12)	118,8(3)
C(21)–C(26)	1,389(4)	C(22)–C(21)–C(12)	123,1(3)
C(21)–C(22)	1,391(4)	C(21)–C(22)–C(23)	121,9(3)
C(22)–C(23)	1,391(4)	C(24)–C(23)–C(22)	118,2(3)
C(23)–C(24)	1,386(4)	C(24)–C(23)–C(231)	121,2(3)
C(23)–C(231)	1,506(4)	C(22)–C(23)–C(231)	120,6(3)
C(24)–C(25)	1,377(4)	C(25)–C(24)–C(23)	122,2(3)
C(25)–C(26)	1,403(4)	C(24)–C(25)–C(26)	118,0(3)
C(25)–C(251)	1,519(4)	C(24)–C(25)–C(251)	122,3(3)
C(31)–C(32)	1,410(4)	C(26)–C(25)–C(251)	119,6(3)
C(31)–C(36)	1,418(4)	C(21)–C(26)–C(25)	121,8(3)
C(32)–C(33)	1,395(4)	C(32)–C(31)–C(36)	119,9(2)
C(32)–C(41)	1,491(4)	C(32)–C(31)–N(3)	116,2(2)
C(33)–C(34)	1,380(4)	C(36)–C(31)–N(3)	123,8(2)
C(34)–C(35)	1,372(4)	C(33)–C(32)–C(31)	118,9(3)
C(35)–C(36)	1,389(4)	C(33)–C(32)–C(41)	118,7(3)
C(36)–C(51)	1,509(4)	C(31)–C(32)–C(41)	122,4(2)
C(41)–C(42)	1,399(4)	C(34)–C(33)–C(32)	121,1(3)
C(41)–C(46)	1,401(4)	C(35)–C(34)–C(33)	119,8(3)
C(42)–C(43)	1,399(4)	C(34)–C(35)–C(36)	121,9(3)
C(43)–C(44)	1,386(4)	C(35)–C(36)–C(31)	118,4(3)
C(43)–C(431)	1,503(4)	C(35)–C(36)–C(51)	117,3(2)
C(44)–C(45)	1,379(4)	C(31)–C(36)–C(51)	124,2(2)
C(45)–C(46)	1,396(4)	C(42)–C(41)–C(46)	118,1(2)
C(45)–C(451)	1,508(4)	C(42)–C(41)–C(32)	118,7(3)
C(51)–C(52)	1,384(4)	C(46)–C(41)–C(32)	123,2(3)
C(51)–C(56)	1,395(4)	C(41)–C(42)–C(43)	121,8(3)
C(52)–C(53)	1,389(4)	C(44)–C(43)–C(42)	117,7(3)
C(53)–C(54)	1,386(5)	C(44)–C(43)–C(431)	121,0(3)
C(53)–C(531)	1,508(5)	C(42)–C(43)–C(431)	121,2(3)
C(54)–C(55)	1,383(5)	C(45)–C(44)–C(43)	122,5(3)
C(55)–C(56)	1,396(4)	C(44)–C(45)–C(46)	118,9(3)
C(55)–C(551)	1,522(5)	C(44)–C(45)–C(451)	119,9(3)
C(61)–C(66)	1,391(4)	C(46)–C(45)–C(451)	121,1(3)
C(61)–C(62)	1,392(4)	C(45)–C(46)–C(41)	120,9(3)
C(62)–C(63)	1,396(4)	C(52)–C(51)–C(56)	117,7(3)

C(63)–C(64)	1,384(4)	C(52)–C(51)–C(36)	124,3(3)
C(63)–C(631)	1,513(4)	C(56)–C(51)–C(36)	117,7(3)
C(64)–C(65)	1,382(4)	C(51)–C(52)–C(53)	122,4(3)
C(65)–C(66)	1,392(4)	C(54)–C(53)–C(52)	117,9(3)
C(65)–C(651)	1,507(4)	C(54)–C(53)–C(531)	120,9(3)
C(201)–C(202)	1,515(10)	C(52)–C(53)–C(531)	121,2(4)
C(202)–C(203)	1,499(10)	C(55)–C(54)–C(53)	122,1(3)
C(203)–C(204)	1,528(10)	C(54)–C(55)–C(56)	118,2(3)
C(204)–C(303)	1,487(9)	C(54)–C(55)–C(551)	121,5(3)
C(204)–C(303)'	1,487(9)	C(56)–C(55)–C(551)	120,3(3)
C(204)–C(203)''	1,528(10)	C(51)–C(56)–C(55)	121,6(3)
C(301)–C(302)	1,543(10)	C(66)–C(61)–C(62)	118,4(3)
C(302)–C(303)	1,486(9)	C(66)–C(61)–C(16)	120,2(3)
N(3)–Mg–N(3)'	132,43(13)	C(62)–C(61)–C(16)	120,6(3)
N(3)–Mg–N(1)'	165,96(10)	C(61)–C(62)–C(63)	121,6(3)
N(3)'–Mg–N(1)'	60,97(8)	C(64)–C(63)–C(62)	117,8(3)
N(3)–Mg–N(1)	60,97(8)	C(64)–C(63)–C(631)	120,4(3)
N(3)'–Mg–N(1)	165,96(10)	C(62)–C(63)–C(631)	121,7(3)
N(1)'–Mg–N(1)	106,11(13)	C(65)–C(64)–C(63)	122,4(3)
N(3)–Mg–N(2)'	161,69(10)	C(64)–C(65)–C(66)	118,3(3)
N(3)'–Mg–N(2)'	30,65(7)	C(64)–C(65)–C(651)	120,9(3)
N(1)'–Mg–N(2)'	30,60(7)	C(66)–C(65)–C(651)	120,7(3)
N(1)–Mg–N(2)'	136,71(10)	C(61)–C(66)–C(65)	121,3(3)
N(3)–Mg–N(2)	30,65(7)	C(203)–C(202)–C(201)	104,8(14)
N(3)'–Mg–N(2)	161,69(10)	C(202)–C(203)–C(204)	109,9(15)
N(1)'–Mg–N(2)	136,71(10)	C(303)–C(204)–C(303)''	92,6(16)
N(1)–Mg–N(2)	30,60(7)	C(303)–C(204)–C(203)	43,9(12)
N(2)'–Mg–N(2)	167,31(11)	C(303)''–C(204)–C(203)	108,1(15)
N(2)–N(1)–C(11)	109,6(2)	C(303)–C(204)–C(203)''	108,1(15)
N(2)–N(1)–Mg	93,86(15)	C(303)''–C(204)–C(203)''	43,9(12)
C(11)–N(1)–Mg	152,48(17)	C(203)–C(204)–C(203)''	145(2)
N(1)–N(2)–N(3)	110,1(2)	C(303)–C(302)–C(301)	116,6(13)
N(1)–N(2)–Mg	55,54(12)	C(302)–C(303)–C(204)	114,4(10)

Mit einem Apostroph gekennzeichnete Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x + 0,5, y, -z + 0,5$ erzeugt. Mit zwei Apostrophen gekennzeichnete Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x + 0,5, y, -z - 0,5$ erzeugt.

E.3.2 (Me₄ter)₂N₃MgI(OEt₂) (2)**Tabelle E.5:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 2.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₂ N ₃ MgIO
Molmasse	838,14 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallgröße	0,9 × 0,6 × 0,4 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Metrik	a = 19,848(4) Å, α = 90,00 b = 9,373(2) Å, β = 90,386(14) c = 23,033(4) Å, γ = 90,00
Zellvolumen	4284,9(14) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,299 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,800 mm ⁻¹
F(000)	1736
Messbereich	2,35 < Θ < 27,50 0 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 25, -29 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	10104
Unabhängige Reflexe / R _{int}	9823
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6945
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,8%
Anzahl Parameter (N _p)	501
Restraints	0
GOF	0,886
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0359, wR2 = 0,0858
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0545, wR2 = 0,0897
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,519 / -0,774 e Å ⁻³

Tabelle E.6: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung 2.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Mg	2919(1)	-1301(1)	3461(1)	28(1)
I	3451(1)	608(1)	2743(1)	42(1)
N(1)	2184(1)	-141(2)	3912(1)	21(1)
N(2)	2330(1)	-709(2)	4418(1)	21(1)
N(3)	2753(1)	-1764(2)	4338(1)	22(1)
O(73)	2724(1)	-3077(2)	3011(1)	35(1)
C(11)	1799(1)	1127(2)	3939(1)	21(1)

C(12)	1322(1)	1363(3)	3490(1)	24(1)
C(13)	933(1)	2606(3)	3498(1)	32(1)
C(14)	997(1)	3580(3)	3950(1)	35(1)
C(15)	1478(1)	3365(3)	4380(1)	32(1)
C(16)	1901(1)	2161(3)	4375(1)	25(1)
C(21)	1206(1)	287(3)	3020(1)	25(1)
C(22)	980(1)	-1085(3)	3153(1)	30(1)
C(23)	801(1)	-2049(3)	2720(1)	31(1)
C(24)	867(1)	-1627(3)	2139(1)	30(1)
C(25)	1104(1)	-276(3)	1990(1)	29(1)
C(26)	1271(1)	674(3)	2438(1)	26(1)
C(31)	2471(1)	2097(3)	4802(1)	28(1)
C(32)	2353(2)	2161(3)	5395(1)	34(1)
C(33)	2878(2)	2145(3)	5793(1)	42(1)
C(34)	3533(2)	2082(3)	5589(1)	44(1)
C(35)	3674(1)	2024(3)	4996(1)	37(1)
C(36)	3134(1)	2028(3)	4608(1)	32(1)
C(41)	2944(1)	-2542(2)	4836(1)	23(1)
C(42)	3573(1)	-3252(3)	4814(1)	25(1)
C(43)	3793(1)	-4043(3)	5291(1)	31(1)
C(44)	3415(1)	-4131(3)	5791(1)	35(1)
C(45)	2792(1)	-3449(3)	5810(1)	32(1)
C(46)	2538(1)	-2684(2)	5338(1)	24(1)
C(51)	4013(1)	-3193(3)	4287(1)	26(1)
C(52)	4210(1)	-4462(3)	4025(1)	31(1)
C(53)	4668(1)	-4473(3)	3562(1)	37(1)
C(54)	4936(1)	-3177(3)	3383(1)	39(1)
C(55)	4759(1)	-1892(3)	3636(1)	36(1)
C(56)	4284(1)	-1906(3)	4083(1)	31(1)
C(61)	1834(1)	-2115(3)	5391(1)	25(1)
C(62)	1315(1)	-2597(3)	5027(1)	29(1)
C(63)	652(1)	-2161(3)	5105(1)	32(1)
C(64)	508(1)	-1206(3)	5553(1)	35(1)
C(65)	1014(1)	-697(3)	5921(1)	34(1)
C(66)	1674(1)	-1168(3)	5836(1)	30(1)
C(71)	3404(2)	-3522(4)	2151(1)	58(1)
C(72)	2724(2)	-3110(4)	2378(1)	47(1)
C(74)	2382(2)	-4271(3)	3288(1)	51(1)
C(75)	2675(2)	-5686(4)	3155(1)	52(1)
C(231)	511(2)	-3490(3)	2870(1)	48(1)
C(251)	1149(2)	157(3)	1358(1)	42(1)
C(331)	2744(2)	2194(4)	6440(1)	62(1)
C(351)	4399(2)	1958(4)	4786(2)	52(1)
C(531)	4868(2)	-5877(4)	3284(1)	54(1)
C(551)	5100(2)	-512(4)	3461(1)	50(1)
C(631)	90(1)	-2731(4)	4718(1)	45(1)
C(651)	855(2)	352(3)	6399(1)	46(1)

Tabelle E.7: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in Verbindung 2.

Mg-O(73)	1,996(2)	C(41)-N(3)-Mg	148,16(15)
Mg-N(3)	2,0958(19)	C(74)-O(73)-C(72)	115,1(2)
Mg-N(1)	2,101(2)	C(74)-O(73)-Mg	120,14(16)
Mg-N(2)	2,5638(19)	C(72)-O(73)-Mg	122,35(18)

Mg-I	2,6596(9)	C(16)-C(11)-C(12)	120,4(2)
N(1)-N(2)	1,312(2)	C(16)-C(11)-N(1)	122,28(19)
N(1)-C(11)	1,414(3)	C(12)-C(11)-N(1)	117,3(2)
N(2)-N(3)	1,312(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119,2(2)
N(3)-C(41)	1,408(3)	C(13)-C(12)-C(21)	119,3(2)
O(73)-C(74)	1,459(3)	C(11)-C(12)-C(21)	121,5(2)
O(73)-C(72)	1,459(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120,7(2)
C(11)-C(16)	1,411(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120,0(2)
C(11)-C(12)	1,414(3)	C(14)-C(15)-C(16)	121,3(2)
C(12)-C(13)	1,399(3)	C(15)-C(16)-C(11)	118,3(2)
C(12)-C(21)	1,496(3)	C(15)-C(16)-C(31)	118,5(2)
C(13)-C(14)	1,389(4)	C(11)-C(16)-C(31)	123,0(2)
C(14)-C(15)	1,385(4)	C(26)-C(21)-C(22)	118,9(2)
C(15)-C(16)	1,407(3)	C(26)-C(21)-C(12)	120,3(2)
C(16)-C(31)	1,495(3)	C(22)-C(21)-C(12)	120,6(2)
C(21)-C(26)	1,395(3)	C(23)-C(22)-C(21)	121,4(2)
C(21)-C(22)	1,397(3)	C(22)-C(23)-C(24)	118,5(2)
C(22)-C(23)	1,391(4)	C(22)-C(23)-C(231)	120,8(2)
C(23)-C(24)	1,402(3)	C(24)-C(23)-C(231)	120,6(2)
C(23)-C(231)	1,510(4)	C(25)-C(24)-C(23)	121,7(2)
C(24)-C(25)	1,394(4)	C(24)-C(25)-C(26)	118,3(2)
C(25)-C(26)	1,402(3)	C(24)-C(25)-C(251)	120,2(2)
C(25)-C(251)	1,515(3)	C(26)-C(25)-C(251)	121,5(2)
C(31)-C(32)	1,388(3)	C(21)-C(26)-C(25)	121,3(2)
C(31)-C(36)	1,394(4)	C(32)-C(31)-C(36)	118,9(2)
C(32)-C(33)	1,383(4)	C(32)-C(31)-C(16)	120,8(2)
C(33)-C(34)	1,387(4)	C(36)-C(31)-C(16)	120,2(2)
C(33)-C(331)	1,517(4)	C(33)-C(32)-C(31)	121,3(3)
C(34)-C(35)	1,396(4)	C(32)-C(33)-C(34)	118,7(2)
C(35)-C(36)	1,392(3)	C(32)-C(33)-C(331)	121,0(3)
C(35)-C(351)	1,522(4)	C(34)-C(33)-C(331)	120,3(3)
C(41)-C(42)	1,416(3)	C(33)-C(34)-C(35)	121,8(2)
C(41)-C(46)	1,420(3)	C(36)-C(35)-C(34)	117,9(3)
C(42)-C(43)	1,392(3)	C(36)-C(35)-C(351)	121,5(3)
C(42)-C(51)	1,501(3)	C(34)-C(35)-C(351)	120,5(3)
C(43)-C(44)	1,382(4)	C(35)-C(36)-C(31)	121,3(2)
C(44)-C(45)	1,393(4)	N(3)-C(41)-C(42)	116,50(19)
C(45)-C(46)	1,394(3)	N(3)-C(41)-C(46)	124,2(2)
C(46)-C(61)	1,502(3)	C(42)-C(41)-C(46)	119,3(2)
C(51)-C(52)	1,390(4)	C(43)-C(42)-C(41)	119,6(2)
C(51)-C(56)	1,403(3)	C(43)-C(42)-C(51)	118,4(2)
C(52)-C(53)	1,407(3)	C(41)-C(42)-C(51)	121,9(2)
C(53)-C(54)	1,390(4)	C(44)-C(43)-C(42)	121,3(2)
C(53)-C(531)	1,518(4)	C(43)-C(44)-C(45)	119,1(2)
C(54)-C(55)	1,385(4)	C(44)-C(45)-C(46)	121,8(2)
C(55)-C(56)	1,402(3)	C(45)-C(46)-C(41)	118,7(2)
C(55)-C(551)	1,515(4)	C(45)-C(46)-C(61)	116,9(2)
C(61)-C(66)	1,394(3)	C(41)-C(46)-C(61)	124,4(2)
C(61)-C(62)	1,398(3)	C(52)-C(51)-C(56)	118,8(2)
C(62)-C(63)	1,389(3)	C(52)-C(51)-C(42)	119,0(2)
C(63)-C(64)	1,397(4)	C(56)-C(51)-C(42)	121,9(2)
C(63)-C(631)	1,523(4)	C(51)-C(52)-C(53)	121,3(3)
C(64)-C(65)	1,394(4)	C(54)-C(53)-C(52)	118,0(3)
C(65)-C(66)	1,396(4)	C(54)-C(53)-C(531)	122,0(2)
C(65)-C(651)	1,510(3)	C(52)-C(53)-C(531)	119,9(3)

C(71)–C(72)	1,500(4)	C(55)–C(54)–C(53)	122,4(2)
C(74)–C(75)	1,480(4)	C(54)–C(55)–C(56)	118,4(3)
O(73)–Mg–N(3)	107,24(8)	C(54)–C(55)–C(551)	121,0(2)
O(73)–Mg–N(1)	123,70(9)	C(56)–C(55)–C(551)	120,5(3)
N(3)–Mg–N(1)	61,04(7)	C(55)–C(56)–C(51)	121,0(3)
O(73)–Mg–N(2)	122,56(7)	C(66)–C(61)–C(62)	118,4(2)
N(3)–Mg–N(2)	30,67(7)	C(66)–C(61)–C(46)	120,2(2)
N(1)–Mg–N(2)	30,66(6)	C(62)–C(61)–C(46)	121,3(2)
O(73)–Mg–I	108,36(6)	C(63)–C(62)–C(61)	121,4(2)
N(3)–Mg–I	143,56(7)	C(62)–C(63)–C(64)	118,9(2)
N(1)–Mg–I	103,83(6)	C(62)–C(63)–C(631)	120,8(2)
N(2)–Mg–I	125,04(5)	C(64)–C(63)–C(631)	120,3(2)
N(2)–N(1)–C(11)	114,70(17)	C(65)–C(64)–C(63)	121,2(2)
N(2)–N(1)–Mg	94,56(13)	C(64)–C(65)–C(66)	118,5(2)
C(11)–N(1)–Mg	146,53(14)	C(64)–C(65)–C(651)	120,8(2)
N(1)–N(2)–N(3)	108,66(17)	C(66)–C(65)–C(651)	120,7(3)
N(1)–N(2)–Mg	54,78(10)	C(61)–C(66)–C(65)	121,6(2)
N(3)–N(2)–Mg	54,55(10)	O(73)–C(72)–C(71)	111,1(2)
N(2)–N(3)–C(41)	116,46(17)	O(73)–C(74)–C(75)	114,4(2)
N(2)–N(3)–Mg	94,79(12)		

E.3.3 $\{(\text{Me}_4\text{ter})_2\text{N}_3\}_2\text{Mg}_3\text{I}_4$ (3)**Tabelle E.8:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 3.

Summenformel	$\text{C}_{88}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{Mg}_3\text{I}_4$
Molmasse	1806,4 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Metrik	$a = 16,9933(5)$ Å, $\alpha = 93,427(2)$ $b = 17,5771(5)$ Å, $\beta = 99,534(2)$ $c = 17,8005(5)$ Å, $\gamma = 109,991(2)$
Zellvolumen	$4888,5(2)$ Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	$1,227$ g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$1,334$ mm ⁻¹
F(000)	1804
Messbereich	$1,24 < \Theta < 29,55$ $-23 \leq h \leq 23$, $-24 \leq k \leq 24$, $-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	206993
Unabhängige Reflexe / R_{int}	27255
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_o)	21930
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,5%
Anzahl Parameter (N_p)	926
Restraints	0
GOF	1,921
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0674$, $wR2 = 0,1305$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0876$, $wR2 = 0,1344$
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	$1,477 / -0,740$ e Å ⁻³

Tabelle E.9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung 3.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mg(1)	7107(1)	7892(1)	10100(1)	48(1)
Mg(2)	5580(1)	7147(1)	8259(1)	35(1)
Mg(3)	4062(1)	6403(1)	6475(1)	37(1)
I(1)	7034(1)	8476(1)	8669(1)	42(1)
I(2)	5615(1)	6531(1)	9621(1)	44(1)
I(3)	5540(1)	6123(1)	7026(1)	39(1)
I(4)	4173(1)	7513(1)	7702(1)	49(1)
N(1)	7270(2)	8167(2)	11289(2)	31(1)

N(2)	8099(2)	8563(2)	11385(2)	28(1)
N(3)	8314(2)	8557(2)	10712(2)	30(1)
N(4)	3095(2)	5618(2)	5635(2)	24(1)
N(5)	3011(2)	6199(2)	5225(2)	24(1)
N(6)	3607(2)	6884(2)	5535(2)	25(1)
C(11)	6945(2)	8108(2)	11971(2)	33(1)
C(12)	6125(2)	8149(2)	11934(2)	41(1)
C(13)	5772(3)	8066(3)	12592(3)	54(1)
C(14)	6200(3)	7963(3)	13267(3)	66(1)
C(15)	7018(3)	7939(3)	13309(3)	57(1)
C(16)	7383(2)	7980(2)	12667(2)	40(1)
C(21)	5654(3)	8311(3)	11209(3)	59(1)
C(22)	6039(4)	8924(4)	10794(3)	77(2)
C(23)	5600(8)	9090(7)	10129(4)	138(4)
C(24)	4813(10)	8673(10)	9927(8)	236(13)
C(25)	4320(6)	8017(7)	10251(8)	185(9)
C(26)	4791(4)	7848(5)	10960(4)	114(3)
C(31)	8236(2)	7877(2)	12738(2)	40(1)
C(32)	8320(2)	7246(2)	12293(2)	40(1)
C(33)	9092(3)	7116(3)	12376(3)	49(1)
C(34)	9775(3)	7633(3)	12920(3)	59(1)
C(35)	9710(3)	8260(3)	13374(3)	65(1)
C(36)	8922(3)	8382(3)	13281(3)	49(1)
C(41)	9196(2)	8909(2)	10719(2)	32(1)
C(42)	9515(2)	8508(2)	10208(2)	36(1)
C(43)	10385(3)	8814(2)	10180(2)	46(1)
C(44)	10928(3)	9497(3)	10677(3)	56(1)
C(45)	10610(3)	9889(3)	11177(3)	52(1)
C(46)	9750(2)	9629(2)	11202(2)	40(1)
C(51)	8936(2)	7768(2)	9668(2)	34(1)
C(52)	8409(2)	7074(2)	9936(2)	39(1)
C(53)	7913(3)	6376(2)	9435(2)	45(1)
C(54)	7915(3)	6388(3)	8655(3)	52(1)
C(55)	8413(3)	7057(3)	8364(3)	52(1)
C(56)	8934(3)	7749(2)	8887(2)	44(1)
C(61)	9433(3)	10127(2)	11702(3)	54(1)
C(62)	8780(3)	10401(2)	11407(3)	58(1)
C(63)	8534(4)	10917(3)	11857(4)	85(2)
C(64)	8953(6)	11145(4)	12623(4)	112(3)
C(65)	9577(5)	10881(4)	12924(4)	99(2)
C(66)	9841(4)	10367(3)	12478(3)	76(2)
C(71)	2533(2)	4820(2)	5386(2)	22(1)
C(72)	2392(2)	4297(2)	5963(2)	26(1)
C(73)	1873(2)	3486(2)	5770(2)	34(1)
C(74)	1458(2)	3176(2)	5023(2)	36(1)
C(75)	1592(2)	3685(2)	4460(2)	32(1)
C(76)	2133(2)	4498(2)	4607(2)	26(1)
C(81)	2793(2)	4607(2)	6787(2)	31(1)
C(82)	2507(2)	5107(2)	7211(2)	41(1)
C(83)	2797(3)	5314(2)	7996(2)	45(1)
C(84)	3414(3)	5031(2)	8352(2)	46(1)
C(85)	3719(2)	4541(3)	7947(2)	44(1)
C(86)	3403(2)	4326(2)	7163(2)	35(1)
C(91)	2287(2)	4963(2)	3938(2)	29(1)
C(92)	1605(3)	5013(3)	3428(2)	45(1)

C(93)	1703(3)	5393(3)	2779(3)	65(1)
C(94)	2523(3)	5749(3)	2646(3)	57(1)
C(95)	3242(3)	5708(2)	3137(2)	43(1)
C(96)	3113(2)	5305(2)	3772(2)	32(1)
C(101)	3600(2)	7582(2)	5166(2)	31(1)
C(102)	4394(2)	8119(2)	5068(2)	34(1)
C(103)	4413(3)	8828(2)	4738(2)	45(1)
C(104)	3683(3)	8981(2)	4499(3)	56(1)
C(105)	2902(3)	8448(2)	4599(3)	54(1)
C(106)	2849(2)	7750(2)	4952(2)	39(1)
C(111)	5187(2)	7942(2)	5277(2)	36(1)
C(112)	5230(2)	7195(2)	5022(2)	41(1)
C(113)	5981(3)	7037(3)	5178(2)	50(1)
C(114)	6703(3)	7643(3)	5615(3)	62(1)
C(115)	6681(3)	8386(3)	5889(3)	73(2)
C(116)	5924(2)	8537(3)	5721(3)	54(1)
C(117)	6003(3)	6229(3)	4886(3)	70(2)
C(118)	7482(3)	9040(4)	6411(4)	112(3)
C(121)	2007(2)	7221(2)	5113(2)	38(1)
C(122)	1333(2)	6789(2)	4495(3)	42(1)
C(123)	544(2)	6291(2)	4650(3)	43(1)
C(124)	457(2)	6239(2)	5403(3)	44(1)
C(125)	1116(3)	6666(2)	6021(3)	45(1)
C(126)	1888(2)	7156(2)	5856(3)	43(1)
C(127)	-188(3)	5817(3)	3993(3)	54(1)
C(128)	991(3)	6592(3)	6832(3)	59(1)
C(231)	6060(9)	9810(7)	9712(5)	197(7)
C(251)	3388(6)	7509(8)	10039(7)	300(11)
C(331)	9185(3)	6425(3)	11893(3)	68(1)
C(351)	10461(4)	8825(4)	13997(4)	103(2)
C(531)	7394(3)	5599(3)	9729(3)	64(1)
C(551)	8412(4)	7074(4)	7527(3)	86(2)
C(631)	7829(5)	11211(4)	11520(5)	125(3)
C(651)	10036(6)	11145(5)	13777(4)	160(4)
C(831)	2438(4)	5820(3)	8465(3)	71(2)
C(851)	4398(3)	4239(3)	8346(3)	64(1)
C(931)	953(4)	5466(6)	2238(4)	123(3)
C(951)	4121(3)	6081(3)	2965(3)	69(1)

Tabelle E.10: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in Verbindung 3.

Mg(1)–N(3)	2,057(3)	Mg(2)–I(2)–Mg(1)	83,91(4)
Mg(1)–N(1)	2,093(3)	Mg(2)–I(3)–Mg(3)	81,90(4)
Mg(1)–N(2)	2,552(3)	Mg(2)–I(4)–Mg(3)	81,55(4)
Mg(1)–I(2)	2,7865(13)	N(2)–N(1)–C(11)	114,7(3)
Mg(1)–I(1)	2,8014(13)	N(2)–N(1)–Mg(1)	94,1(2)
Mg(1)–Mg(2)	3,6779(17)	C(11)–N(1)–Mg(1)	151,1(2)
Mg(2)–I(1)	2,7097(12)	N(3)–N(2)–N(1)	108,2(3)
Mg(2)–I(2)	2,7143(12)	N(3)–N(2)–Mg(1)	53,29(16)
Mg(2)–I(4)	2,7294(12)	N(1)–N(2)–Mg(1)	54,90(16)
Mg(2)–I(3)	2,7302(13)	N(2)–N(3)–C(41)	115,5(3)
Mg(2)–Mg(3)	3,5961(16)	N(2)–N(3)–Mg(1)	96,0(2)
Mg(3)–N(4)	2,057(3)	C(41)–N(3)–Mg(1)	148,2(2)
Mg(3)–N(6)	2,074(3)	N(5)–N(4)–C(71)	118,1(2)

Mg(3)–N(5)	2,534(3)	N(5)–N(4)–Mg(3)	94,66(17)
Mg(3)–I(3)	2,7564(12)	C(71)–N(4)–Mg(3)	147,1(2)
Mg(3)–I(4)	2,7767(13)	N(6)–N(5)–N(4)	108,4(2)
N(1)–N(2)	1,316(4)	N(6)–N(5)–Mg(3)	54,66(15)
N(1)–C(11)	1,411(5)	N(4)–N(5)–Mg(3)	54,01(14)
N(2)–N(3)	1,310(4)	N(5)–N(6)–C(101)	115,6(2)
N(3)–C(41)	1,410(4)	N(5)–N(6)–Mg(3)	94,68(18)
N(4)–N(5)	1,322(3)	C(101)–N(6)–Mg(3)	149,1(2)
N(4)–C(71)	1,395(4)	C(16)–C(11)–C(12)	119,4(4)
N(5)–N(6)	1,297(3)	C(16)–C(11)–N(1)	123,2(3)
N(6)–C(101)	1,428(4)	C(12)–C(11)–N(1)	117,4(3)
C(11)–C(16)	1,407(5)	C(13)–C(12)–C(11)	118,9(4)
C(11)–C(12)	1,411(5)	C(13)–C(12)–C(21)	120,4(4)
C(12)–C(13)	1,396(6)	C(11)–C(12)–C(21)	120,6(4)
C(12)–C(21)	1,498(6)	C(14)–C(13)–C(12)	121,8(4)
C(13)–C(14)	1,354(7)	C(13)–C(14)–C(15)	119,4(4)
C(14)–C(15)	1,395(6)	C(16)–C(15)–C(14)	121,2(4)
C(15)–C(16)	1,383(6)	C(15)–C(16)–C(11)	119,2(4)
C(16)–C(31)	1,507(5)	C(15)–C(16)–C(31)	118,4(4)
C(21)–C(22)	1,381(8)	C(11)–C(16)–C(31)	122,4(3)
C(21)–C(26)	1,391(8)	C(22)–C(21)–C(26)	118,8(6)
C(22)–C(23)	1,395(7)	C(22)–C(21)–C(12)	122,3(4)
C(23)–C(24)	1,263(19)	C(26)–C(21)–C(12)	118,9(6)
C(23)–C(231)	1,545(16)	C(21)–C(22)–C(23)	122,6(8)
C(24)–C(25)	1,39(2)	C(24)–C(23)–C(22)	117,1(13)
C(25)–C(26)	1,480(15)	C(24)–C(23)–C(231)	122,8(10)
C(25)–C(251)	1,498(13)	C(22)–C(23)–C(231)	119,9(11)
C(31)–C(36)	1,378(6)	C(23)–C(24)–C(25)	128,7(14)
C(31)–C(32)	1,384(6)	C(24)–C(25)–C(26)	113,6(9)
C(32)–C(33)	1,393(5)	C(24)–C(25)–C(251)	130,7(14)
C(33)–C(34)	1,383(6)	C(26)–C(25)–C(251)	115,5(14)
C(33)–C(331)	1,514(7)	C(21)–C(26)–C(25)	119,0(9)
C(34)–C(35)	1,374(7)	C(36)–C(31)–C(32)	119,9(4)
C(35)–C(36)	1,412(6)	C(36)–C(31)–C(16)	119,7(4)
C(35)–C(351)	1,542(7)	C(32)–C(31)–C(16)	120,3(4)
C(41)–C(42)	1,402(5)	C(31)–C(32)–C(33)	121,3(4)
C(41)–C(46)	1,418(5)	C(34)–C(33)–C(32)	118,1(4)
C(42)–C(43)	1,401(5)	C(34)–C(33)–C(331)	120,5(4)
C(42)–C(51)	1,498(5)	C(32)–C(33)–C(331)	121,4(4)
C(43)–C(44)	1,386(6)	C(35)–C(34)–C(33)	122,0(4)
C(44)–C(45)	1,378(6)	C(34)–C(35)–C(36)	119,0(4)
C(45)–C(46)	1,383(6)	C(34)–C(35)–C(351)	122,4(5)
C(46)–C(61)	1,496(6)	C(36)–C(35)–C(351)	118,6(5)
C(51)–C(56)	1,387(5)	C(31)–C(36)–C(35)	119,7(5)
C(51)–C(52)	1,409(5)	C(42)–C(41)–N(3)	116,1(3)
C(52)–C(53)	1,387(5)	C(42)–C(41)–C(46)	120,2(3)
C(53)–C(54)	1,391(6)	N(3)–C(41)–C(46)	123,7(3)
C(53)–C(531)	1,527(6)	C(43)–C(42)–C(41)	119,9(3)
C(54)–C(55)	1,381(6)	C(43)–C(42)–C(51)	118,8(4)
C(55)–C(56)	1,410(6)	C(41)–C(42)–C(51)	121,3(3)
C(55)–C(551)	1,491(7)	C(44)–C(43)–C(42)	119,5(4)
C(61)–C(62)	1,394(7)	C(45)–C(44)–C(43)	120,3(4)
C(61)–C(66)	1,407(6)	C(44)–C(45)–C(46)	122,2(4)
C(62)–C(63)	1,385(7)	C(45)–C(46)–C(41)	117,8(4)
C(63)–C(64)	1,395(10)	C(45)–C(46)–C(61)	119,6(4)

C(63)–C(631)	1,513(10)	C(41)–C(46)–C(61)	122,5(4)
C(64)–C(65)	1,342(10)	C(56)–C(51)–C(52)	118,6(3)
C(65)–C(66)	1,399(9)	C(56)–C(51)–C(42)	119,8(3)
C(65)–C(651)	1,552(9)	C(52)–C(51)–C(42)	121,6(3)
C(71)–C(72)	1,415(4)	C(53)–C(52)–C(51)	121,0(4)
C(71)–C(76)	1,427(4)	C(52)–C(53)–C(54)	118,5(4)
C(72)–C(73)	1,382(4)	C(52)–C(53)–C(531)	121,3(4)
C(72)–C(81)	1,493(5)	C(54)–C(53)–C(531)	120,2(4)
C(73)–C(74)	1,380(5)	C(55)–C(54)–C(53)	122,6(4)
C(74)–C(75)	1,379(5)	C(54)–C(55)–C(56)	117,7(4)
C(75)–C(76)	1,391(4)	C(54)–C(55)–C(551)	122,7(4)
C(76)–C(91)	1,492(5)	C(56)–C(55)–C(551)	119,6(4)
C(81)–C(82)	1,382(5)	C(51)–C(56)–C(55)	121,5(4)
C(81)–C(86)	1,389(5)	C(62)–C(61)–C(66)	119,3(5)
C(82)–C(83)	1,385(5)	C(62)–C(61)–C(46)	121,6(4)
C(83)–C(84)	1,388(6)	C(66)–C(61)–C(46)	119,0(5)
C(83)–C(831)	1,518(6)	C(63)–C(62)–C(61)	121,5(5)
C(84)–C(85)	1,372(6)	C(62)–C(63)–C(64)	117,8(7)
C(85)–C(86)	1,390(5)	C(62)–C(63)–C(631)	120,4(6)
C(85)–C(851)	1,520(6)	C(64)–C(63)–C(631)	121,8(6)
C(91)–C(92)	1,381(5)	C(65)–C(64)–C(63)	121,9(6)
C(91)–C(96)	1,414(5)	C(64)–C(65)–C(66)	121,2(6)
C(92)–C(93)	1,375(6)	C(64)–C(65)–C(651)	120,9(7)
C(93)–C(94)	1,385(7)	C(66)–C(65)–C(651)	117,8(8)
C(93)–C(931)	1,514(7)	C(65)–C(66)–C(61)	118,3(7)
C(94)–C(95)	1,407(6)	N(4)–C(71)–C(72)	115,7(3)
C(95)–C(96)	1,378(5)	N(4)–C(71)–C(76)	125,1(3)
C(95)–C(951)	1,502(6)	C(72)–C(71)–C(76)	119,2(3)
C(101)–C(106)	1,404(5)	C(73)–C(72)–C(71)	120,1(3)
C(101)–C(102)	1,404(5)	C(73)–C(72)–C(81)	118,9(3)
C(102)–C(103)	1,401(5)	C(71)–C(72)–C(81)	121,1(3)
C(102)–C(111)	1,479(5)	C(74)–C(73)–C(72)	121,3(3)
C(103)–C(104)	1,363(6)	C(75)–C(74)–C(73)	118,7(3)
C(104)–C(105)	1,386(6)	C(74)–C(75)–C(76)	123,2(3)
C(105)–C(106)	1,394(5)	C(75)–C(76)–C(71)	117,6(3)
C(106)–C(121)	1,501(5)	C(75)–C(76)–C(91)	117,9(3)
C(111)–C(112)	1,394(5)	C(71)–C(76)–C(91)	124,4(3)
C(111)–C(116)	1,401(5)	C(82)–C(81)–C(86)	118,5(3)
C(112)–C(113)	1,385(5)	C(82)–C(81)–C(72)	121,3(3)
C(113)–C(114)	1,392(7)	C(86)–C(81)–C(72)	119,9(3)
C(113)–C(117)	1,498(6)	C(81)–C(82)–C(83)	121,9(4)
C(114)–C(115)	1,380(8)	C(82)–C(83)–C(84)	118,1(4)
C(115)–C(116)	1,390(6)	C(82)–C(83)–C(831)	121,5(4)
C(115)–C(118)	1,556(7)	C(84)–C(83)–C(831)	120,4(4)
C(121)–C(126)	1,376(6)	C(85)–C(84)–C(83)	121,5(4)
C(121)–C(122)	1,410(5)	C(84)–C(85)–C(86)	119,2(4)
C(122)–C(123)	1,409(5)	C(84)–C(85)–C(851)	120,8(4)
C(123)–C(124)	1,379(6)	C(86)–C(85)–C(851)	120,0(4)
C(123)–C(127)	1,517(5)	C(81)–C(86)–C(85)	120,8(4)
C(124)–C(125)	1,396(6)	C(92)–C(91)–C(96)	118,2(3)
C(125)–C(126)	1,392(5)	C(92)–C(91)–C(76)	119,8(3)
C(125)–C(128)	1,500(6)	C(96)–C(91)–C(76)	121,8(3)
N(3)–Mg(1)–N(1)	61,65(11)	C(93)–C(92)–C(91)	122,4(4)
N(3)–Mg(1)–N(2)	30,69(10)	C(92)–C(93)–C(94)	118,1(4)
N(1)–Mg(1)–N(2)	30,96(10)	C(92)–C(93)–C(931)	121,9(5)

N(3)–Mg(1)–I(2)	156,88(10)	C(94)–C(93)–C(931)	119,9(4)
N(1)–Mg(1)–I(2)	107,59(9)	C(93)–C(94)–C(95)	122,1(4)
N(2)–Mg(1)–I(2)	135,34(8)	C(96)–C(95)–C(94)	117,9(4)
N(3)–Mg(1)–I(1)	105,10(9)	C(96)–C(95)–C(951)	121,3(4)
N(1)–Mg(1)–I(1)	146,66(10)	C(94)–C(95)–C(951)	120,9(4)
N(2)–Mg(1)–I(1)	129,72(8)	C(95)–C(96)–C(91)	121,2(3)
I(2)–Mg(1)–I(1)	94,29(4)	C(106)–C(101)–C(102)	121,4(3)
N(3)–Mg(1)–Mg(2)	150,32(10)	C(106)–C(101)–N(6)	122,1(3)
N(1)–Mg(1)–Mg(2)	146,43(10)	C(102)–C(101)–N(6)	116,4(3)
N(2)–Mg(1)–Mg(2)	172,59(9)	C(103)–C(102)–C(101)	117,8(3)
I(2)–Mg(1)–Mg(2)	47,21(3)	C(103)–C(102)–C(111)	120,2(3)
I(1)–Mg(1)–Mg(2)	47,08(3)	C(101)–C(102)–C(111)	122,0(3)
I(1)–Mg(2)–I(2)	98,09(4)	C(104)–C(103)–C(102)	121,3(3)
I(1)–Mg(2)–I(4)	113,57(4)	C(103)–C(104)–C(105)	120,6(4)
I(2)–Mg(2)–I(4)	116,70(5)	C(104)–C(105)–C(106)	120,6(4)
I(1)–Mg(2)–I(3)	114,83(5)	C(105)–C(106)–C(101)	118,3(3)
I(2)–Mg(2)–I(3)	115,56(4)	C(105)–C(106)–C(121)	119,5(3)
I(4)–Mg(2)–I(3)	99,07(4)	C(101)–C(106)–C(121)	122,2(3)
I(1)–Mg(2)–Mg(3)	131,61(5)	C(112)–C(111)–C(116)	118,4(4)
I(2)–Mg(2)–Mg(3)	130,30(5)	C(112)–C(111)–C(102)	121,2(3)
I(4)–Mg(2)–Mg(3)	49,80(3)	C(116)–C(111)–C(102)	120,3(4)
I(3)–Mg(2)–Mg(3)	49,36(3)	C(113)–C(112)–C(111)	121,8(4)
I(1)–Mg(2)–Mg(1)	49,21(3)	C(112)–C(113)–C(114)	118,3(4)
I(2)–Mg(2)–Mg(1)	48,88(3)	C(112)–C(113)–C(117)	120,2(4)
I(4)–Mg(2)–Mg(1)	129,88(5)	C(114)–C(113)–C(117)	121,5(4)
I(3)–Mg(2)–Mg(1)	131,01(5)	C(115)–C(114)–C(113)	121,5(4)
Mg(3)–Mg(2)–Mg(1)	179,10(5)	C(114)–C(115)–C(116)	119,5(4)
N(4)–Mg(3)–N(6)	61,90(10)	C(114)–C(115)–C(118)	120,8(5)
N(4)–Mg(3)–N(5)	31,34(9)	C(116)–C(115)–C(118)	119,7(6)
N(6)–Mg(3)–N(5)	30,66(9)	C(115)–C(116)–C(111)	120,5(5)
N(4)–Mg(3)–I(3)	122,96(9)	C(126)–C(121)–C(122)	119,8(4)
N(6)–Mg(3)–I(3)	136,28(10)	C(126)–C(121)–C(106)	120,7(3)
N(5)–Mg(3)–I(3)	139,52(8)	C(122)–C(121)–C(106)	119,4(4)
N(4)–Mg(3)–I(4)	135,71(10)	C(123)–C(122)–C(121)	119,2(4)
N(6)–Mg(3)–I(4)	102,76(9)	C(124)–C(123)–C(122)	118,9(4)
N(5)–Mg(3)–I(4)	121,35(7)	C(124)–C(123)–C(127)	121,1(4)
I(3)–Mg(3)–I(4)	97,30(3)	C(122)–C(123)–C(127)	120,1(4)
N(4)–Mg(3)–Mg(2)	160,26(9)	C(123)–C(124)–C(125)	122,7(4)
N(6)–Mg(3)–Mg(2)	137,61(9)	C(126)–C(125)–C(124)	117,5(4)
N(5)–Mg(3)–Mg(2)	167,46(7)	C(126)–C(125)–C(128)	121,7(4)
I(3)–Mg(3)–Mg(2)	48,73(3)	C(124)–C(125)–C(128)	120,8(4)
I(4)–Mg(3)–Mg(2)	48,65(3)	C(121)–C(126)–C(125)	121,9(4)
Mg(2)–I(1)–Mg(1)	83,71(4)		

E.3.4 {Dmp(Tph)N₃}₂Mg₃I₄ (4)**Tabelle E.11:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 4.

Summenformel	C ₁₈₀ H ₂₀₈ N ₁₂ Mg ₆ I ₈
Molmasse	3700,64 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Metrik	a = 20,4142(4) Å, α = 90,00 b = 22,2202(4) Å, β = 90,00 c = 39,3523(7) Å, γ = 90,00
Zellvolumen	17850,5(6) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,377 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,462 mm ⁻¹
F(000)	7472
Messbereich	1,70 < Θ < 27,91 -25 ≤ h ≤ 26, -29 ≤ k ≤ 24, -51 ≤ l ≤ 51
Gemessene Reflexe	188607
Unabhängige Reflexe / R _{int}	21302
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6127
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,8%
Anzahl Parameter (N _p)	952
Restraints	0
GOF	0,651
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0410, wR2 = 0,0468
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,2155, wR2 = 0,0663
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,526 / -0,631 e Å ⁻³

Tabelle E.12: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung 4.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Mg(1)	3420(1)	3973(1)	1383(1)	34(1)
Mg(2)	3486(1)	3915(1)	2323(1)	40(1)
Mg(3)	3519(1)	3888(1)	3249(1)	34(1)
I(1)	2723(1)	3307(1)	1865(1)	53(1)
I(2)	4195(1)	4553(1)	1849(1)	40(1)
I(3)	4105(1)	3167(1)	2773(1)	41(1)
I(4)	2788(1)	4562(1)	2790(1)	46(1)
N(1)	3442(2)	3513(2)	924(1)	25(1)

N(2)	3035(2)	3891(2)	774(1)	28(1)
N(3)	2890(2)	4333(2)	983(1)	28(1)
N(4)	3744(2)	4414(2)	3666(1)	30(1)
N(5)	3377(2)	4109(2)	3874(1)	29(1)
N(6)	3100(2)	3657(2)	3711(1)	22(1)
C(11)	3632(3)	3009(2)	717(1)	24(2)
C(12)	4277(3)	2823(2)	751(1)	29(2)
C(13)	4505(3)	2334(3)	565(1)	40(2)
C(14)	4076(4)	2023(2)	355(1)	41(2)
C(15)	3432(3)	2209(2)	321(1)	35(2)
C(16)	3196(3)	2699(2)	504(1)	25(2)
C(21)	4761(3)	3179(3)	964(1)	32(2)
C(22)	4912(3)	3019(3)	1296(2)	37(2)
C(23)	5379(3)	3345(3)	1472(1)	43(2)
C(24)	5717(3)	3810(3)	1326(2)	45(2)
C(25)	5557(3)	3972(3)	1000(2)	49(2)
C(26)	5097(3)	3655(3)	804(2)	37(2)
C(31)	2499(3)	2865(2)	451(1)	27(2)
C(32)	2021(3)	2706(2)	690(1)	27(2)
C(33)	1364(3)	2832(2)	623(2)	41(2)
C(34)	1167(3)	3106(3)	326(2)	44(2)
C(35)	1640(4)	3263(3)	95(1)	38(2)
C(36)	2304(3)	3143(2)	150(1)	32(2)
C(41)	2389(3)	4717(2)	851(1)	29(2)
C(42)	2375(3)	5328(2)	941(1)	25(2)
C(43)	1882(3)	5682(2)	807(1)	34(2)
C(44)	1399(3)	5451(3)	596(1)	38(2)
C(45)	1413(3)	4845(3)	515(1)	35(2)
C(46)	1910(3)	4490(3)	640(1)	31(2)
C(51)	2855(3)	5610(2)	1182(1)	27(2)
C(52)	2632(3)	5778(2)	1505(1)	28(2)
C(53)	3058(3)	6095(2)	1721(1)	34(2)
C(54)	3684(3)	6256(2)	1628(1)	31(2)
C(55)	3900(3)	6079(2)	1313(1)	35(2)
C(56)	3494(3)	5760(2)	1083(1)	30(2)
C(61)	4057(3)	4923(3)	3814(1)	32(2)
C(62)	4647(3)	5086(3)	3673(1)	40(2)
C(63)	4990(3)	5587(3)	3796(2)	61(2)
C(64)	4717(4)	5926(3)	4058(2)	81(3)
C(65)	4132(4)	5753(3)	4194(2)	71(2)
C(66)	3767(3)	5263(3)	4078(1)	43(2)
C(71)	4953(3)	4753(2)	3379(1)	25(2)
C(72)	5373(3)	4265(3)	3435(1)	37(2)
C(73)	5668(3)	3997(2)	3159(2)	40(2)
C(74)	5562(3)	4187(3)	2832(2)	41(2)
C(75)	5145(3)	4667(3)	2780(1)	39(2)
C(76)	4841(3)	4957(3)	3050(2)	33(2)
C(81)	3124(4)	5154(3)	4237(2)	35(2)
C(82)	3094(4)	4879(3)	4558(2)	45(2)
C(83)	2508(4)	4867(3)	4733(2)	47(2)
C(84)	1939(4)	5102(3)	4599(2)	40(2)
C(85)	1965(3)	5337(2)	4274(2)	44(2)
C(86)	2552(4)	5370(2)	4091(1)	35(2)
C(91)	2649(3)	3327(2)	3923(1)	29(2)
C(92)	2532(3)	2712(3)	3852(1)	29(2)

C(93)	2096(3)	2407(2)	4060(1)	34(2)
C(94)	1767(3)	2693(3)	4323(2)	46(2)
C(95)	1878(3)	3296(3)	4385(2)	54(2)
C(96)	2302(3)	3613(2)	4183(1)	32(2)
C(101)	2891(3)	2365(2)	3584(1)	28(2)
C(102)	3530(3)	2166(3)	3635(2)	39(2)
C(103)	3825(3)	1779(3)	3398(2)	56(2)
C(104)	3491(4)	1591(3)	3111(2)	62(2)
C(105)	2878(4)	1810(3)	3062(2)	50(2)
C(106)	2560(3)	2192(2)	3290(1)	32(2)
C(107)	3922(3)	2348(3)	3949(2)	49(2)
C(108)	4550(4)	2671(3)	3857(2)	97(3)
C(109)	4082(3)	1818(3)	4181(2)	68(2)
C(110)	3820(5)	1156(4)	2860(2)	132(5)
C(111)	4088(4)	1402(3)	2573(2)	103(3)
C(112)	3949(5)	595(3)	2987(2)	150(5)
C(113)	1878(3)	2399(3)	3214(1)	43(2)
C(114)	1841(3)	2733(3)	2870(1)	74(2)
C(115)	1372(3)	1888(3)	3218(2)	63(2)
C(221)	4555(3)	2497(3)	1461(1)	59(2)
C(241)	6247(3)	4156(3)	1515(2)	64(2)
C(261)	4951(3)	3834(3)	443(1)	66(2)
C(321)	2202(3)	2393(2)	1019(1)	37(2)
C(341)	455(3)	3236(3)	261(2)	73(2)
C(361)	2801(3)	3337(2)	-113(1)	48(2)
C(521)	1958(3)	5629(3)	1631(1)	39(2)
C(522)	1975(3)	5245(3)	1962(1)	58(2)
C(523)	1541(3)	6199(3)	1687(1)	54(2)
C(541)	4127(3)	6609(2)	1866(1)	38(2)
C(542)	4058(4)	6438(3)	2237(2)	92(3)
C(543)	4016(3)	7279(3)	1819(2)	84(3)
C(561)	3758(3)	5615(2)	725(1)	38(2)
C(562)	4446(3)	5354(3)	725(2)	77(2)
C(563)	3719(4)	6183(3)	501(2)	109(4)
C(721)	5533(3)	4065(3)	3791(1)	69(2)
C(741)	5899(3)	3863(3)	2534(2)	75(2)
C(761)	4411(3)	5496(2)	2981(1)	57(2)
C(821)	3697(3)	4575(3)	4697(1)	78(2)
C(841)	1316(3)	5113(3)	4803(2)	60(2)
C(861)	2555(3)	5635(2)	3736(1)	54(2)

Tabelle E.13: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in Verbindung 4.

Mg(1)–N(3)	2,073(5)	N(3)–N(2)–N(1)	109,6(4)
Mg(1)–N(1)	2,075(4)	N(3)–N(2)–Mg(1)	54,8(3)
Mg(1)–N(2)	2,531(4)	N(1)–N(2)–Mg(1)	54,9(2)
Mg(1)–I(2)	2,7445(19)	N(2)–N(3)–C(41)	112,4(4)
Mg(1)–I(1)	2,794(2)	N(2)–N(3)–Mg(1)	94,0(3)
Mg(2)–I(4)	2,735(2)	C(41)–N(3)–Mg(1)	151,6(4)
Mg(2)–I(1)	2,736(2)	N(5)–N(4)–C(61)	114,7(4)
Mg(2)–I(3)	2,738(2)	N(5)–N(4)–Mg(3)	94,4(3)
Mg(2)–I(2)	2,752(2)	C(61)–N(4)–Mg(3)	150,8(4)
Mg(2)–Mg(3)	3,645(2)	N(4)–N(5)–N(6)	109,7(4)
Mg(3)–N(4)	2,069(4)	N(4)–N(5)–Mg(3)	54,7(3)

Mg(3)–N(6)	2,074(4)	N(6)–N(5)–Mg(3)	55,0(2)
Mg(3)–N(5)	2,527(4)	N(5)–N(6)–C(91)	112,3(4)
Mg(3)–I(3)	2,7390(18)	N(5)–N(6)–Mg(3)	93,6(3)
Mg(3)–I(4)	2,7811(19)	C(91)–N(6)–Mg(3)	153,6(4)
N(1)–N(2)	1,320(5)	C(12)–C(11)–C(16)	120,9(5)
N(1)–C(11)	1,440(6)	C(12)–C(11)–N(1)	115,7(5)
N(2)–N(3)	1,315(5)	C(16)–C(11)–N(1)	123,3(5)
N(3)–C(41)	1,430(6)	C(11)–C(12)–C(13)	120,0(6)
N(4)–N(5)	1,301(5)	C(11)–C(12)–C(21)	121,1(5)
N(4)–C(61)	1,422(6)	C(13)–C(12)–C(21)	118,7(6)
N(5)–N(6)	1,319(5)	C(12)–C(13)–C(14)	119,5(6)
N(6)–C(91)	1,442(6)	C(15)–C(14)–C(13)	120,5(6)
C(11)–C(12)	1,386(7)	C(14)–C(15)–C(16)	120,8(6)
C(11)–C(16)	1,404(7)	C(15)–C(16)–C(11)	118,2(6)
C(12)–C(13)	1,390(7)	C(15)–C(16)–C(31)	117,0(5)
C(12)–C(21)	1,517(7)	C(11)–C(16)–C(31)	124,7(5)
C(13)–C(14)	1,390(7)	C(22)–C(21)–C(26)	120,2(6)
C(14)–C(15)	1,384(8)	C(22)–C(21)–C(12)	122,0(5)
C(15)–C(16)	1,392(7)	C(26)–C(21)–C(12)	117,6(5)
C(16)–C(31)	1,484(7)	C(23)–C(22)–C(21)	119,3(6)
C(21)–C(22)	1,389(7)	C(23)–C(22)–C(221)	121,1(6)
C(21)–C(26)	1,409(7)	C(21)–C(22)–C(221)	119,6(6)
C(22)–C(23)	1,382(7)	C(24)–C(23)–C(22)	122,3(6)
C(22)–C(221)	1,516(7)	C(23)–C(24)–C(25)	118,0(6)
C(23)–C(24)	1,368(7)	C(23)–C(24)–C(241)	122,4(6)
C(24)–C(25)	1,372(7)	C(25)–C(24)–C(241)	119,6(6)
C(24)–C(241)	1,521(7)	C(24)–C(25)–C(26)	122,8(6)
C(25)–C(26)	1,403(7)	C(25)–C(26)–C(21)	117,3(6)
C(26)–C(261)	1,507(7)	C(25)–C(26)–C(261)	121,2(6)
C(31)–C(36)	1,393(7)	C(21)–C(26)–C(261)	121,5(6)
C(31)–C(32)	1,403(7)	C(36)–C(31)–C(32)	118,9(6)
C(32)–C(33)	1,397(7)	C(36)–C(31)–C(16)	120,3(5)
C(32)–C(321)	1,512(6)	C(32)–C(31)–C(16)	120,6(5)
C(33)–C(34)	1,377(7)	C(33)–C(32)–C(31)	119,3(5)
C(34)–C(35)	1,369(8)	C(33)–C(32)–C(321)	119,4(6)
C(34)–C(341)	1,503(8)	C(31)–C(32)–C(321)	121,4(6)
C(35)–C(36)	1,397(7)	C(34)–C(33)–C(32)	122,1(6)
C(36)–C(361)	1,511(7)	C(35)–C(34)–C(33)	117,9(6)
C(41)–C(46)	1,378(7)	C(35)–C(34)–C(341)	121,4(6)
C(41)–C(42)	1,402(6)	C(33)–C(34)–C(341)	120,7(7)
C(42)–C(43)	1,383(7)	C(34)–C(35)–C(36)	122,3(6)
C(42)–C(51)	1,501(7)	C(31)–C(36)–C(35)	119,5(6)
C(43)–C(44)	1,386(7)	C(31)–C(36)–C(361)	120,9(6)
C(44)–C(45)	1,384(7)	C(35)–C(36)–C(361)	119,5(5)
C(45)–C(46)	1,377(7)	C(46)–C(41)–C(42)	119,5(6)
C(51)–C(52)	1,400(6)	C(46)–C(41)–N(3)	120,4(5)
C(51)–C(56)	1,400(7)	C(42)–C(41)–N(3)	120,0(5)
C(52)–C(53)	1,405(7)	C(43)–C(42)–C(41)	117,9(5)
C(52)–C(521)	1,501(7)	C(43)–C(42)–C(51)	118,6(5)
C(53)–C(54)	1,377(7)	C(41)–C(42)–C(51)	123,4(5)
C(54)–C(55)	1,374(7)	C(42)–C(43)–C(44)	122,4(5)
C(54)–C(541)	1,518(7)	C(45)–C(44)–C(43)	119,0(6)
C(55)–C(56)	1,418(7)	C(46)–C(45)–C(44)	119,3(6)
C(56)–C(561)	1,541(7)	C(45)–C(46)–C(41)	121,9(6)
C(61)–C(62)	1,373(7)	C(52)–C(51)–C(56)	119,5(5)

C(61)–C(66)	1,417(7)	C(52)–C(51)–C(42)	118,1(5)
C(62)–C(63)	1,404(7)	C(56)–C(51)–C(42)	122,1(5)
C(62)–C(71)	1,508(7)	C(51)–C(52)–C(53)	118,8(6)
C(63)–C(64)	1,392(7)	C(51)–C(52)–C(521)	122,7(5)
C(64)–C(65)	1,363(8)	C(53)–C(52)–C(521)	118,5(5)
C(65)–C(66)	1,394(7)	C(54)–C(53)–C(52)	123,0(5)
C(66)–C(81)	1,474(8)	C(55)–C(54)–C(53)	117,5(6)
C(71)–C(76)	1,394(7)	C(55)–C(54)–C(541)	120,8(6)
C(71)–C(72)	1,399(7)	C(53)–C(54)–C(541)	121,7(5)
C(72)–C(73)	1,379(7)	C(54)–C(55)–C(56)	122,2(6)
C(72)–C(721)	1,504(7)	C(51)–C(56)–C(55)	119,1(5)
C(73)–C(74)	1,370(7)	C(51)–C(56)–C(561)	122,0(5)
C(74)–C(75)	1,380(7)	C(55)–C(56)–C(561)	118,8(6)
C(74)–C(741)	1,540(7)	C(62)–C(61)–C(66)	121,5(6)
C(75)–C(76)	1,386(7)	C(62)–C(61)–N(4)	116,0(5)
C(76)–C(761)	1,508(7)	C(66)–C(61)–N(4)	122,4(6)
C(81)–C(86)	1,386(8)	C(61)–C(62)–C(63)	120,5(6)
C(81)–C(82)	1,406(7)	C(61)–C(62)–C(71)	122,9(5)
C(82)–C(83)	1,380(8)	C(63)–C(62)–C(71)	116,6(6)
C(82)–C(821)	1,507(8)	C(64)–C(63)–C(62)	119,0(6)
C(83)–C(84)	1,379(8)	C(65)–C(64)–C(63)	119,2(6)
C(84)–C(85)	1,380(7)	C(64)–C(65)–C(66)	124,2(6)
C(84)–C(841)	1,505(8)	C(65)–C(66)–C(61)	115,6(6)
C(85)–C(86)	1,400(7)	C(65)–C(66)–C(81)	117,9(6)
C(86)–C(861)	1,517(7)	C(61)–C(66)–C(81)	126,5(6)
C(91)–C(96)	1,398(6)	C(76)–C(71)–C(72)	119,9(5)
C(91)–C(92)	1,416(7)	C(76)–C(71)–C(62)	119,1(5)
C(92)–C(93)	1,388(7)	C(72)–C(71)–C(62)	120,9(5)
C(92)–C(101)	1,497(7)	C(73)–C(72)–C(71)	118,6(5)
C(93)–C(94)	1,387(7)	C(73)–C(72)–C(721)	120,8(6)
C(94)–C(95)	1,379(7)	C(71)–C(72)–C(721)	120,5(6)
C(95)–C(96)	1,370(7)	C(74)–C(73)–C(72)	122,5(6)
C(101)–C(102)	1,391(8)	C(73)–C(74)–C(75)	118,4(6)
C(101)–C(106)	1,393(7)	C(73)–C(74)–C(741)	120,0(6)
C(102)–C(103)	1,406(8)	C(75)–C(74)–C(741)	121,6(6)
C(102)–C(107)	1,526(8)	C(74)–C(75)–C(76)	121,4(6)
C(103)–C(104)	1,384(9)	C(75)–C(76)–C(71)	119,1(6)
C(104)–C(105)	1,357(8)	C(75)–C(76)–C(761)	119,5(6)
C(104)–C(110)	1,536(8)	C(71)–C(76)–C(761)	121,4(5)
C(105)–C(106)	1,395(7)	C(86)–C(81)–C(82)	119,1(6)
C(106)–C(113)	1,499(8)	C(86)–C(81)–C(66)	121,2(6)
C(107)–C(108)	1,512(8)	C(82)–C(81)–C(66)	119,4(7)
C(107)–C(109)	1,527(7)	C(83)–C(82)–C(81)	119,6(7)
C(110)–C(112)	1,368(8)	C(83)–C(82)–C(821)	121,3(6)
C(110)–C(111)	1,369(8)	C(81)–C(82)–C(821)	119,0(7)
C(113)–C(115)	1,534(7)	C(84)–C(83)–C(82)	122,1(6)
C(113)–C(114)	1,544(7)	C(83)–C(84)–C(85)	117,7(6)
C(521)–C(523)	1,541(7)	C(83)–C(84)–C(841)	120,9(6)
C(521)–C(522)	1,557(7)	C(85)–C(84)–C(841)	121,4(7)
C(541)–C(543)	1,516(7)	C(84)–C(85)–C(86)	121,9(6)
C(541)–C(542)	1,517(7)	C(81)–C(86)–C(85)	119,3(6)
C(561)–C(562)	1,519(7)	C(81)–C(86)–C(861)	120,8(6)
C(561)–C(563)	1,542(7)	C(85)–C(86)–C(861)	119,9(6)
N(3)–Mg(1)–N(1)	62,54(17)	C(96)–C(91)–C(92)	119,8(5)
N(3)–Mg(1)–N(2)	31,21(14)	C(96)–C(91)–N(6)	121,1(5)

N(1)–Mg(1)–N(2)	31,37(14)	C(92)–C(91)–N(6)	119,0(5)
N(3)–Mg(1)–I(2)	128,89(14)	C(93)–C(92)–C(91)	117,5(5)
N(1)–Mg(1)–I(2)	143,16(15)	C(93)–C(92)–C(101)	118,7(5)
N(2)–Mg(1)–I(2)	147,80(13)	C(91)–C(92)–C(101)	123,6(5)
N(3)–Mg(1)–I(1)	117,06(15)	C(94)–C(93)–C(92)	121,9(6)
N(1)–Mg(1)–I(1)	110,00(14)	C(95)–C(94)–C(93)	119,8(6)
N(2)–Mg(1)–I(1)	116,58(13)	C(96)–C(95)–C(94)	120,0(6)
I(2)–Mg(1)–I(1)	95,08(5)	C(95)–C(96)–C(91)	120,8(5)
I(4)–Mg(2)–I(1)	113,91(8)	C(102)–C(101)–C(106)	119,2(6)
I(4)–Mg(2)–I(3)	97,16(6)	C(102)–C(101)–C(92)	121,2(6)
I(1)–Mg(2)–I(3)	112,88(7)	C(106)–C(101)–C(92)	119,3(6)
I(4)–Mg(2)–I(2)	117,21(7)	C(101)–C(102)–C(103)	120,0(6)
I(1)–Mg(2)–I(2)	96,24(5)	C(101)–C(102)–C(107)	121,7(6)
I(3)–Mg(2)–I(2)	120,54(8)	C(103)–C(102)–C(107)	118,3(7)
I(4)–Mg(2)–Mg(3)	49,18(4)	C(104)–C(103)–C(102)	121,0(7)
I(1)–Mg(2)–Mg(3)	131,31(8)	C(105)–C(104)–C(103)	117,6(7)
I(3)–Mg(2)–Mg(3)	48,28(4)	C(105)–C(104)–C(110)	122,4(8)
I(2)–Mg(2)–Mg(3)	132,45(8)	C(103)–C(104)–C(110)	120,0(8)
N(4)–Mg(3)–N(6)	62,28(17)	C(104)–C(105)–C(106)	123,7(7)
N(4)–Mg(3)–N(5)	30,88(14)	C(101)–C(106)–C(105)	118,5(6)
N(6)–Mg(3)–N(5)	31,40(14)	C(101)–C(106)–C(113)	122,1(6)
N(4)–Mg(3)–I(3)	140,97(16)	C(105)–C(106)–C(113)	119,4(6)
N(6)–Mg(3)–I(3)	129,40(14)	C(108)–C(107)–C(102)	112,2(6)
N(5)–Mg(3)–I(3)	146,05(13)	C(108)–C(107)–C(109)	109,2(5)
N(4)–Mg(3)–I(4)	109,31(14)	C(102)–C(107)–C(109)	113,1(5)
N(6)–Mg(3)–I(4)	118,76(15)	C(112)–C(110)–C(111)	126,0(7)
N(5)–Mg(3)–I(4)	117,81(12)	C(112)–C(110)–C(104)	115,0(7)
I(3)–Mg(3)–I(4)	96,06(5)	C(111)–C(110)–C(104)	116,9(7)
N(4)–Mg(3)–Mg(2)	142,12(15)	C(106)–C(113)–C(115)	113,3(5)
N(6)–Mg(3)–Mg(2)	150,78(16)	C(106)–C(113)–C(114)	111,6(5)
N(5)–Mg(3)–Mg(2)	165,63(13)	C(115)–C(113)–C(114)	109,5(5)
I(3)–Mg(3)–Mg(2)	48,26(4)	C(52)–C(521)–C(523)	111,9(5)
I(4)–Mg(3)–Mg(2)	48,10(4)	C(52)–C(521)–C(522)	112,2(5)
Mg(2)–I(1)–Mg(1)	84,01(6)	C(523)–C(521)–C(522)	110,0(5)
Mg(1)–I(2)–Mg(2)	84,64(6)	C(543)–C(541)–C(542)	110,5(5)
Mg(2)–I(3)–Mg(3)	83,46(6)	C(543)–C(541)–C(54)	110,1(5)
Mg(2)–I(4)–Mg(3)	82,72(6)	C(542)–C(541)–C(54)	114,0(5)
N(2)–N(1)–C(11)	114,2(4)	C(562)–C(561)–C(56)	113,8(5)
N(2)–N(1)–Mg(1)	93,7(3)	C(562)–C(561)–C(563)	111,1(6)
C(11)–N(1)–Mg(1)	151,8(4)	C(56)–C(561)–C(563)	109,5(5)

E.3.5 (Me₄ter)₂N₃AlMe₂ (**5**)**Tabelle E.14:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **5**.

Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ N ₃ Al
Molmasse	669,85 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Metrik	a = 11,2251(4) Å, α = 99,723(2)° b = 12,9309(4) Å, β = 106,836(2)° c = 14,4671(5) Å, γ = 96,865(2)°
Zellvolumen	1949,20(11) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,141 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,087 mm ⁻¹
F(000)	716
Messbereich	1,51 < Θ < 29,63 -15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	66325
Unabhängige Reflexe / R _{int}	10911
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	8329
Vollständigkeit bis Θ_{\max}	99,3%
Anzahl Parameter (N _p)	461
Restraints	0
GOF	1,064
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0515, wR2 = 0,1496
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0671, wR2 = 0,1606
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,417 / -0,327 e Å ⁻³

Tabelle E.15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Al	7041(1)	3179(1)	2206(1)	30(1)
N(1)	8658(1)	2746(1)	2193(1)	19(1)
N(2)	8437(1)	1861(1)	2498(1)	18(1)
N(3)	7363(1)	1857(1)	2684(1)	19(1)
C(1)	5605(2)	2797(2)	995(2)	51(1)
C(2)	7210(3)	4458(1)	3194(2)	65(1)
C(11)	9843(1)	3008(1)	2052(1)	19(1)
C(12)	9899(1)	3697(1)	1404(1)	21(1)

C(13)	11034(1)	4003(1)	1232(1)	29(1)
C(14)	12112(1)	3628(1)	1688(1)	35(1)
C(15)	12054(1)	2949(1)	2325(1)	30(1)
C(16)	10943(1)	2632(1)	2531(1)	22(1)
C(21)	8747(1)	4083(1)	857(1)	21(1)
C(22)	8079(1)	3587(1)	-119(1)	24(1)
C(23)	7056(1)	3969(1)	-665(1)	25(1)
C(24)	6696(1)	4865(1)	-211(1)	25(1)
C(25)	7350(1)	5382(1)	761(1)	26(1)
C(26)	8378(1)	4986(1)	1292(1)	25(1)
C(31)	6849(1)	906(1)	2903(1)	18(1)
C(32)	6265(1)	1003(1)	3647(1)	19(1)
C(33)	5682(1)	76(1)	3825(1)	24(1)
C(34)	5712(1)	-925(1)	3317(1)	26(1)
C(35)	6314(1)	-1007(1)	2601(1)	24(1)
C(36)	6863(1)	-104(1)	2364(1)	19(1)
C(41)	6315(1)	2047(1)	4293(1)	20(1)
C(42)	5218(1)	2294(1)	4486(1)	25(1)
C(43)	5265(1)	3225(1)	5160(1)	30(1)
C(44)	6427(2)	3890(1)	5640(1)	32(1)
C(45)	7534(2)	3670(1)	5464(1)	31(1)
C(46)	7461(1)	2737(1)	4781(1)	25(1)
C(51)	7363(1)	-253(1)	1506(1)	20(1)
C(52)	8355(1)	-808(1)	1526(1)	24(1)
C(53)	8781(1)	-1009(1)	709(1)	28(1)
C(54)	8198(1)	-639(1)	-128(1)	31(1)
C(55)	7206(1)	-78(1)	-165(1)	29(1)
C(56)	6796(1)	109(1)	661(1)	24(1)
C(61)	11027(1)	1930(1)	3262(1)	23(1)
C(62)	10826(1)	2263(1)	4168(1)	26(1)
C(63)	11020(1)	1635(1)	4874(1)	29(1)
C(64)	11409(1)	663(1)	4661(1)	31(1)
C(65)	11624(1)	316(1)	3769(1)	29(1)
C(66)	11429(1)	961(1)	3078(1)	26(1)
C(231)	6373(2)	3440(1)	-1732(1)	41(1)
C(251)	6966(2)	6368(1)	1232(1)	40(1)
C(431)	4080(2)	3486(2)	5363(1)	46(1)
C(451)	8769(2)	4417(2)	5987(2)	54(1)
C(531)	9843(2)	-1626(1)	727(1)	42(1)
C(551)	6576(2)	314(2)	-1082(1)	44(1)
C(631)	10872(2)	2024(2)	5872(1)	42(1)
C(651)	12060(2)	-733(1)	3547(1)	39(1)

Tabelle E.16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **5**.

Al-C(2)	1,9453(19)	N(1)-C(11)-C(16)	123,76(11)
Al-C(1)	1,948(2)	C(13)-C(12)-C(11)	119,92(12)
Al-N(1)	1,9660(11)	C(13)-C(12)-C(21)	118,56(11)
Al-N(3)	1,9822(11)	C(11)-C(12)-C(21)	121,48(11)
N(1)-N(2)	1,3155(14)	C(14)-C(13)-C(12)	120,64(12)
N(1)-C(11)	1,4146(15)	C(13)-C(14)-C(15)	119,31(13)
N(2)-N(3)	1,3085(14)	C(14)-C(15)-C(16)	122,10(13)
N(3)-C(31)	1,4196(15)	C(15)-C(16)-C(11)	118,11(11)
C(11)-C(12)	1,4067(16)	C(15)-C(16)-C(61)	116,44(11)

C(11)–C(16)	1,4148(17)	C(11)–C(16)–C(61)	125,44(11)
C(12)–C(13)	1,3921(18)	C(22)–C(21)–C(26)	119,00(12)
C(12)–C(21)	1,4973(17)	C(22)–C(21)–C(12)	120,06(11)
C(13)–C(14)	1,386(2)	C(26)–C(21)–C(12)	120,79(11)
C(14)–C(15)	1,3861(19)	C(23)–C(22)–C(21)	121,35(11)
C(15)–C(16)	1,3959(18)	C(22)–C(23)–C(24)	118,60(12)
C(16)–C(61)	1,4966(17)	C(22)–C(23)–C(231)	120,45(12)
C(21)–C(22)	1,3909(18)	C(24)–C(23)–C(231)	120,93(13)
C(21)–C(26)	1,3955(16)	C(25)–C(24)–C(23)	121,34(12)
C(22)–C(23)	1,3895(19)	C(24)–C(25)–C(26)	119,00(11)
C(23)–C(24)	1,3941(18)	C(24)–C(25)–C(251)	120,61(13)
C(23)–C(231)	1,5068(19)	C(26)–C(25)–C(251)	120,38(13)
C(24)–C(25)	1,3890(19)	C(25)–C(26)–C(21)	120,70(12)
C(25)–C(26)	1,3950(19)	C(36)–C(31)–C(32)	120,75(11)
C(25)–C(251)	1,5111(18)	C(36)–C(31)–N(3)	121,37(10)
C(31)–C(36)	1,4077(15)	C(32)–C(31)–N(3)	117,80(10)
C(31)–C(32)	1,4104(15)	C(33)–C(32)–C(31)	118,47(11)
C(32)–C(33)	1,3943(17)	C(33)–C(32)–C(41)	118,63(10)
C(32)–C(41)	1,4925(16)	C(31)–C(32)–C(41)	122,79(11)
C(33)–C(34)	1,3866(17)	C(34)–C(33)–C(32)	121,47(11)
C(34)–C(35)	1,3879(18)	C(33)–C(34)–C(35)	119,27(11)
C(35)–C(36)	1,3947(17)	C(34)–C(35)–C(36)	121,51(11)
C(36)–C(51)	1,4969(16)	C(35)–C(36)–C(31)	118,44(10)
C(41)–C(46)	1,3916(18)	C(35)–C(36)–C(51)	118,42(10)
C(41)–C(42)	1,3988(17)	C(31)–C(36)–C(51)	123,01(10)
C(42)–C(43)	1,4002(18)	C(46)–C(41)–C(42)	119,34(11)
C(43)–C(44)	1,389(2)	C(46)–C(41)–C(32)	120,69(11)
C(43)–C(431)	1,507(2)	C(42)–C(41)–C(32)	119,70(11)
C(44)–C(45)	1,390(2)	C(41)–C(42)–C(43)	120,69(13)
C(45)–C(46)	1,4026(17)	C(44)–C(43)–C(42)	118,43(12)
C(45)–C(451)	1,501(2)	C(44)–C(43)–C(431)	121,15(13)
C(51)–C(56)	1,3893(18)	C(42)–C(43)–C(431)	120,41(14)
C(51)–C(52)	1,3912(17)	C(43)–C(44)–C(45)	122,36(12)
C(52)–C(53)	1,3951(17)	C(44)–C(45)–C(46)	118,14(13)
C(53)–C(54)	1,392(2)	C(44)–C(45)–C(451)	120,77(13)
C(53)–C(531)	1,5087(19)	C(46)–C(45)–C(451)	121,09(14)
C(54)–C(55)	1,393(2)	C(41)–C(46)–C(45)	121,03(12)
C(55)–C(56)	1,3952(17)	C(56)–C(51)–C(52)	119,38(11)
C(55)–C(551)	1,511(2)	C(56)–C(51)–C(36)	120,40(11)
C(61)–C(66)	1,3905(18)	C(52)–C(51)–C(36)	120,12(11)
C(61)–C(62)	1,4000(18)	C(51)–C(52)–C(53)	120,85(12)
C(62)–C(63)	1,3942(19)	C(54)–C(53)–C(52)	118,72(12)
C(63)–C(64)	1,395(2)	C(54)–C(53)–C(531)	120,50(12)
C(63)–C(631)	1,5094(19)	C(52)–C(53)–C(531)	120,78(13)
C(64)–C(65)	1,392(2)	C(53)–C(54)–C(55)	121,46(12)
C(65)–C(66)	1,3938(18)	C(54)–C(55)–C(56)	118,63(12)
C(65)–C(651)	1,511(2)	C(54)–C(55)–C(551)	120,88(12)
C(2)–Al–C(1)	120,53(10)	C(56)–C(55)–C(551)	120,49(13)
C(2)–Al–N(1)	114,17(9)	C(51)–C(56)–C(55)	120,95(12)
C(1)–Al–N(1)	119,25(7)	C(66)–C(61)–C(62)	118,85(12)
C(2)–Al–N(3)	117,34(7)	C(66)–C(61)–C(16)	119,17(11)
C(1)–Al–N(3)	108,08(7)	C(62)–C(61)–C(16)	121,71(11)
N(1)–Al–N(3)	64,26(4)	C(63)–C(62)–C(61)	120,70(13)
N(2)–N(1)–C(11)	117,74(10)	C(62)–C(63)–C(64)	118,96(12)
N(2)–N(1)–Al	94,85(7)	C(62)–C(63)–C(631)	120,58(14)

C(11)–N(1)–Al	147,29(8)	C(64)–C(63)–C(631)	120,39(13)
N(3)–N(2)–N(1)	106,31(9)	C(65)–C(64)–C(63)	121,49(12)
N(2)–N(3)–C(31)	116,19(9)	C(64)–C(65)–C(66)	118,38(13)
N(2)–N(3)–Al	94,33(7)	C(64)–C(65)–C(651)	121,24(13)
C(31)–N(3)–Al	147,24(9)	C(66)–C(65)–C(651)	120,38(13)
C(12)–C(11)–N(1)	116,33(11)	C(61)–C(66)–C(65)	121,61(12)
C(12)–C(11)–C(16)	119,91(11)	C(61)–C(66)–C(65)	121,61(12)

E.3.6 Dmp₂N₃AlMe₂ (6)

Tabelle E.17: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **6**.

Summenformel	C ₅₀ H ₆₀ N ₃ Al
Molmasse	725,96 g/mol
Temperatur	172(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁
Metrik	a = 32,0722(13) Å, α = 90,00 b = 11,4728(4) Å, β = 90,00 c = 11,5278(5) Å, γ = 90,00
Zellvolumen	4241,7(3) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,137 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,085 mm ⁻¹
F(000)	1560
Messbereich	1,89 < Θ < 27,12 -41 ≤ h ≤ 40, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	54344
Unabhängige Reflexe / R _{int}	9255
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6498
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,4%
Anzahl Parameter (N _p)	504
Restraints	1
GOF	0,954
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0570, wR2 = 0,1224
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0857, wR2 = 0,1324
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,294 / -0,234 e Å ⁻³

Tabelle E.18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) von Verbindung 6.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Al	1152(1)	8961(1)	8013(1)	32(1)
N(1)	1196(1)	7444(2)	8780(2)	23(1)
N(2)	1428(1)	6967(2)	7964(2)	21(1)
N(3)	1469(1)	7760(2)	7152(2)	23(1)
C(1)	1527(1)	10223(2)	8466(3)	48(1)
C(2)	584(1)	9298(3)	7530(3)	51(1)
C(11)	1065(1)	6776(2)	9740(2)	24(1)
C(12)	1039(1)	7346(2)	10814(2)	26(1)
C(13)	912(1)	6735(3)	11793(2)	37(1)
C(14)	807(1)	5570(3)	11729(3)	42(1)
C(15)	815(1)	5017(3)	10672(3)	38(1)
C(16)	936(1)	5583(2)	9653(2)	29(1)
C(21)	1134(1)	8609(2)	10995(2)	25(1)
C(22)	802(1)	9398(2)	11169(2)	29(1)
C(23)	887(1)	10527(3)	11528(2)	34(1)
C(24)	1292(1)	10915(2)	11730(2)	31(1)
C(25)	1617(1)	10131(2)	11524(2)	31(1)
C(26)	1545(1)	8997(2)	11153(2)	26(1)
C(31)	878(1)	4920(2)	8553(2)	26(1)
C(32)	529(1)	5143(2)	7851(2)	29(1)
C(33)	438(1)	4399(2)	6935(2)	30(1)
C(34)	682(1)	3433(2)	6681(2)	29(1)
C(35)	1022(1)	3225(2)	7393(2)	29(1)
C(36)	1125(1)	3932(2)	8328(2)	27(1)
C(41)	1749(1)	7545(2)	6202(2)	23(1)
C(42)	2180(1)	7402(2)	6367(2)	26(1)
C(43)	2433(1)	7287(2)	5381(2)	32(1)
C(44)	2272(1)	7346(2)	4282(2)	34(1)
C(45)	1847(1)	7504(2)	4132(2)	32(1)
C(46)	1582(1)	7605(2)	5077(2)	25(1)
C(51)	2387(1)	7420(2)	7521(2)	26(1)
C(52)	2571(1)	8458(2)	7923(3)	31(1)
C(53)	2785(1)	8447(3)	8971(2)	37(1)
C(54)	2828(1)	7444(3)	9625(3)	41(1)
C(55)	2655(1)	6415(3)	9200(2)	35(1)
C(56)	2436(1)	6388(2)	8158(3)	29(1)
C(61)	1124(1)	7705(2)	4880(2)	24(1)
C(62)	935(1)	8788(2)	4663(2)	27(1)
C(63)	513(1)	8830(2)	4437(2)	32(1)
C(64)	266(1)	7835(2)	4434(2)	31(1)
C(65)	459(1)	6763(2)	4638(2)	32(1)
C(66)	883(1)	6681(2)	4845(2)	27(1)
C(221)	354(1)	9003(3)	11026(3)	41(1)
C(241)	1376(1)	12121(3)	12200(3)	45(1)
C(261)	1908(1)	8179(3)	10931(3)	36(1)
C(321)	241(1)	6164(3)	8099(3)	45(1)
C(341)	584(1)	2659(2)	5669(3)	40(1)
C(361)	1484(1)	3594(3)	9094(3)	39(1)
C(521)	2555(1)	9567(3)	7205(3)	46(1)
C(541)	3063(1)	7453(3)	10755(3)	59(1)
C(561)	2262(1)	5248(2)	7705(3)	39(1)

C(621)	1197(1)	9893(2)	4680(3)	37(1)
C(641)	-198(1)	7901(3)	4217(3)	48(1)
C(661)	1095(1)	5509(2)	4974(3)	42(1)

Tabelle E.19: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung 6.

Al-C(2)	1,943(3)	C(13)-C(12)-C(21)	115,8(2)
Al-C(1)	1,954(3)	C(11)-C(12)-C(21)	124,2(2)
Al-N(1)	1,957(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121,0(3)
Al-N(3)	1,979(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119,4(3)
N(1)-N(2)	1,317(3)	C(14)-C(15)-C(16)	122,4(3)
N(1)-C(11)	1,410(3)	C(15)-C(16)-C(11)	117,7(2)
N(2)-N(3)	1,312(3)	C(15)-C(16)-C(31)	116,3(2)
N(3)-C(41)	1,437(3)	C(11)-C(16)-C(31)	125,7(2)
C(11)-C(12)	1,403(4)	C(26)-C(21)-C(22)	119,1(2)
C(11)-C(16)	1,434(4)	C(26)-C(21)-C(12)	121,2(2)
C(12)-C(13)	1,390(4)	C(22)-C(21)-C(12)	119,1(2)
C(12)-C(21)	1,495(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119,5(2)
C(13)-C(14)	1,379(4)	C(23)-C(22)-C(221)	119,9(2)
C(14)-C(15)	1,374(4)	C(21)-C(22)-C(221)	120,5(3)
C(15)-C(16)	1,397(4)	C(22)-C(23)-C(24)	122,2(3)
C(16)-C(31)	1,490(4)	C(23)-C(24)-C(25)	117,4(3)
C(21)-C(26)	1,404(4)	C(23)-C(24)-C(241)	121,3(3)
C(21)-C(22)	1,412(4)	C(25)-C(24)-C(241)	121,2(3)
C(22)-C(23)	1,387(4)	C(26)-C(25)-C(24)	122,1(3)
C(22)-C(221)	1,516(4)	C(25)-C(26)-C(21)	119,5(2)
C(23)-C(24)	1,392(4)	C(25)-C(26)-C(261)	120,3(2)
C(24)-C(25)	1,397(4)	C(21)-C(26)-C(261)	120,2(2)
C(24)-C(241)	1,510(4)	C(32)-C(31)-C(36)	119,3(2)
C(25)-C(26)	1,389(4)	C(32)-C(31)-C(16)	119,9(2)
C(26)-C(261)	1,518(4)	C(36)-C(31)-C(16)	119,8(2)
C(31)-C(32)	1,404(4)	C(33)-C(32)-C(31)	119,6(2)
C(31)-C(36)	1,409(4)	C(33)-C(32)-C(321)	119,3(3)
C(32)-C(33)	1,388(4)	C(31)-C(32)-C(321)	121,1(2)
C(32)-C(321)	1,519(4)	C(32)-C(33)-C(34)	122,2(3)
C(33)-C(34)	1,389(4)	C(35)-C(34)-C(33)	117,1(2)
C(34)-C(35)	1,384(4)	C(35)-C(34)-C(341)	121,6(3)
C(34)-C(341)	1,499(4)	C(33)-C(34)-C(341)	121,2(3)
C(35)-C(36)	1,389(4)	C(34)-C(35)-C(36)	123,2(2)
C(36)-C(361)	1,502(4)	C(35)-C(36)-C(31)	118,6(2)
C(41)-C(42)	1,404(4)	C(35)-C(36)-C(361)	119,3(2)
C(41)-C(46)	1,406(3)	C(31)-C(36)-C(361)	122,1(2)
C(42)-C(43)	1,403(4)	C(42)-C(41)-C(46)	120,4(2)
C(42)-C(51)	1,487(4)	C(42)-C(41)-N(3)	122,1(2)
C(43)-C(44)	1,369(4)	C(46)-C(41)-N(3)	117,2(2)
C(44)-C(45)	1,388(4)	C(43)-C(42)-C(41)	118,1(2)
C(45)-C(46)	1,386(4)	C(43)-C(42)-C(51)	117,9(2)
C(46)-C(61)	1,490(4)	C(41)-C(42)-C(51)	124,0(2)
C(51)-C(56)	1,402(4)	C(44)-C(43)-C(42)	121,8(3)
C(51)-C(52)	1,409(4)	C(43)-C(44)-C(45)	119,4(3)
C(52)-C(53)	1,389(4)	C(46)-C(45)-C(44)	121,1(3)
C(52)-C(521)	1,519(4)	C(45)-C(46)-C(41)	119,2(2)
C(53)-C(54)	1,383(4)	C(45)-C(46)-C(61)	119,4(2)
C(54)-C(55)	1,394(4)	C(41)-C(46)-C(61)	121,4(2)

C(54)–C(541)	1,505(4)	C(56)–C(51)–C(52)	119,7(2)
C(55)–C(56)	1,391(4)	C(56)–C(51)–C(42)	120,5(2)
C(56)–C(561)	1,515(4)	C(52)–C(51)–C(42)	119,5(2)
C(61)–C(62)	1,404(4)	C(53)–C(52)–C(51)	119,0(3)
C(61)–C(66)	1,407(4)	C(53)–C(52)–C(521)	119,9(3)
C(62)–C(63)	1,380(4)	C(51)–C(52)–C(521)	121,0(3)
C(62)–C(621)	1,520(4)	C(54)–C(53)–C(52)	122,1(3)
C(63)–C(64)	1,390(4)	C(53)–C(54)–C(55)	118,2(3)
C(64)–C(65)	1,398(4)	C(53)–C(54)–C(541)	121,1(3)
C(64)–C(641)	1,509(4)	C(55)–C(54)–C(541)	120,7(3)
C(65)–C(66)	1,382(4)	C(56)–C(55)–C(54)	121,6(3)
C(66)–C(661)	1,514(4)	C(55)–C(56)–C(51)	119,3(3)
C(2)–AI–C(1)	120,41(16)	C(55)–C(56)–C(561)	120,2(3)
C(2)–AI–N(1)	112,04(13)	C(51)–C(56)–C(561)	120,4(3)
C(1)–AI–N(1)	119,54(12)	C(62)–C(61)–C(66)	119,8(2)
C(2)–AI–N(3)	118,49(13)	C(62)–C(61)–C(46)	121,3(2)
C(1)–AI–N(3)	109,42(13)	C(66)–C(61)–C(46)	118,8(2)
N(1)–AI–N(3)	64,54(9)	C(63)–C(62)–C(61)	119,1(2)
N(2)–N(1)–C(11)	120,2(2)	C(63)–C(62)–C(621)	121,0(3)
N(2)–N(1)–AI	95,04(15)	C(61)–C(62)–C(621)	119,9(2)
C(11)–N(1)–AI	144,69(18)	C(62)–C(63)–C(64)	122,2(3)
N(3)–N(2)–N(1)	106,17(18)	C(63)–C(64)–C(65)	117,9(2)
N(2)–N(3)–C(41)	119,19(19)	C(63)–C(64)–C(641)	121,4(3)
N(2)–N(3)–AI	94,18(14)	C(65)–C(64)–C(641)	120,6(3)
C(41)–N(3)–AI	145,35(17)	C(66)–C(65)–C(64)	121,7(2)
C(12)–C(11)–N(1)	117,2(2)	C(65)–C(66)–C(61)	119,2(2)
C(12)–C(11)–C(16)	119,3(2)	C(65)–C(66)–C(661)	121,3(2)
N(1)–C(11)–C(16)	123,4(2)	C(61)–C(66)–C(661)	119,4(2)
C(13)–C(12)–C(11)	120,0(2)		

E.3.7 (Me₄ter)₂N₃AlEt₂ (7)**Tabelle E.20:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 7.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₂ N ₃ Al
Molmasse	697,91 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallgröße	0,45 × 0,40 × 0,25 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Metrik	a = 11,7139(3) Å, α = 98,7190(10) b = 12,9303(3) Å, β = 105,7630(10) c = 14,2194(3) Å, γ = 96,0990(10)
Zellvolumen	2024,03(8) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,145 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,086 mm ⁻¹
F(000)	748
Messbereich	1,52 < Θ < 30,10 -16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	57990
Unabhängige Reflexe / R _{int}	11828
Reflexe mit I > 2 σ (I) (N _o)	8880
Vollständigkeit bis Θ_{\max}	99,3%
Anzahl Parameter (N _p)	483
Restraints	0
GOF	1,032
Gütefaktoren [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0499, wR2 = 0,1426
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0662, wR2 = 0,1523
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,486 / -0,238 e Å ⁻³

Tabelle E.21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² × 10³) von Verbindung 7.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Al	7951(1)	6787(1)	2782(1)	22(1)
N(1)	6415(1)	7244(1)	2804(1)	18(1)
N(2)	6626(1)	8136(1)	2494(1)	18(1)
N(3)	7656(1)	8129(1)	2293(1)	18(1)
C(1)	7827(1)	5542(1)	1770(1)	35(1)
C(2)	6574(2)	5136(2)	1044(1)	54(1)
C(3)	9345(1)	7149(1)	3966(1)	31(1)

C(4)	10454(1)	7483(2)	3648(2)	58(1)
C(11)	5297(1)	6989(1)	2984(1)	18(1)
C(12)	5277(1)	6293(1)	3653(1)	20(1)
C(13)	4211(1)	5988(1)	3869(1)	27(1)
C(14)	3180(1)	6386(1)	3446(1)	31(1)
C(15)	3206(1)	7075(1)	2796(1)	28(1)
C(16)	4244(1)	7383(1)	2535(1)	21(1)
C(21)	6384(1)	5892(1)	4178(1)	20(1)
C(22)	7041(1)	6397(1)	5141(1)	25(1)
C(23)	8025(1)	6004(1)	5676(1)	27(1)
C(24)	8355(1)	5095(1)	5228(1)	27(1)
C(25)	7715(1)	4569(1)	4273(1)	27(1)
C(26)	6726(1)	4982(1)	3750(1)	25(1)
C(31)	4120(1)	8079(1)	1774(1)	21(1)
C(32)	3647(1)	9013(1)	1936(1)	25(1)
C(33)	3390(1)	9637(1)	1207(1)	28(1)
C(34)	3619(1)	9311(1)	311(1)	30(1)
C(35)	4091(1)	8378(1)	126(1)	27(1)
C(36)	4342(1)	7772(1)	864(1)	24(1)
C(41)	8166(1)	9088(1)	2094(1)	18(1)
C(42)	8791(1)	9017(1)	1373(1)	20(1)
C(43)	9351(1)	9954(1)	1205(1)	26(1)
C(44)	9267(1)	10936(1)	1701(1)	28(1)
C(45)	8647(1)	10995(1)	2403(1)	26(1)
C(46)	8114(1)	10084(1)	2634(1)	21(1)
C(51)	8841(1)	8000(1)	740(1)	21(1)
C(52)	7792(1)	7360(1)	121(1)	25(1)
C(53)	7835(1)	6491(1)	-574(1)	29(1)
C(54)	8951(1)	6251(1)	-612(1)	31(1)
C(55)	10016(1)	6859(1)	3(1)	30(1)
C(56)	9946(1)	7743(1)	673(1)	26(1)
C(61)	7596(1)	10210(1)	3485(1)	21(1)
C(62)	8121(1)	9833(1)	4344(1)	26(1)
C(63)	7692(1)	9988(1)	5167(1)	31(1)
C(64)	6727(1)	10542(1)	5122(1)	32(1)
C(65)	6190(1)	10941(1)	4280(1)	28(1)
C(66)	6631(1)	10761(1)	3459(1)	24(1)
C(231)	8719(1)	6554(1)	6721(1)	45(1)
C(251)	8075(1)	3577(1)	3806(1)	42(1)
C(331)	2867(1)	10644(1)	1406(1)	40(1)
C(351)	4275(1)	8014(1)	-876(1)	40(1)
C(531)	6700(1)	5845(1)	-1291(1)	47(1)
C(551)	11219(1)	6598(1)	-69(1)	47(1)
C(631)	8281(2)	9579(2)	6093(1)	45(1)
C(651)	5171(1)	11565(1)	4252(1)	41(1)

Tabelle E.22: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung 7.

Al-C(1)	1,9544(14)	C(12)-C(11)-C(16)	120,17(10)
Al-C(3)	1,9561(14)	C(12)-C(11)-N(1)	115,76(9)
Al-N(1)	1,9578(10)	C(16)-C(11)-N(1)	124,07(10)
Al-N(3)	1,9940(10)	C(13)-C(12)-C(11)	119,85(10)
N(1)-N(2)	1,3185(13)	C(13)-C(12)-C(21)	118,17(10)
N(1)-C(11)	1,4161(13)	C(11)-C(12)-C(21)	121,94(9)

N(2)–N(3)	1,3145(12)	C(14)–C(13)–C(12)	120,30(11)
N(3)–C(41)	1,4193(14)	C(15)–C(14)–C(13)	119,62(11)
C(1)–C(2)	1,531(2)	C(14)–C(15)–C(16)	122,28(11)
C(3)–C(4)	1,529(2)	C(15)–C(16)–C(11)	117,75(10)
C(11)–C(12)	1,4090(15)	C(15)–C(16)–C(31)	116,38(10)
C(11)–C(16)	1,4117(15)	C(11)–C(16)–C(31)	125,85(10)
C(12)–C(13)	1,3966(15)	C(26)–C(21)–C(22)	119,06(11)
C(12)–C(21)	1,4962(15)	C(26)–C(21)–C(12)	121,24(11)
C(13)–C(14)	1,3844(18)	C(22)–C(21)–C(12)	119,55(10)
C(14)–C(15)	1,3811(17)	C(23)–C(22)–C(21)	121,05(12)
C(15)–C(16)	1,4003(16)	C(22)–C(23)–C(24)	118,76(12)
C(16)–C(31)	1,4960(15)	C(22)–C(23)–C(231)	120,39(13)
C(21)–C(26)	1,3900(17)	C(24)–C(23)–C(231)	120,84(12)
C(21)–C(22)	1,3950(17)	C(25)–C(24)–C(23)	121,64(11)
C(22)–C(23)	1,3897(18)	C(24)–C(25)–C(26)	118,49(12)
C(23)–C(24)	1,3915(19)	C(24)–C(25)–C(251)	120,90(12)
C(23)–C(231)	1,5092(19)	C(26)–C(25)–C(251)	120,62(12)
C(24)–C(25)	1,3886(19)	C(21)–C(26)–C(25)	120,99(12)
C(25)–C(26)	1,4007(17)	C(32)–C(31)–C(36)	118,78(10)
C(25)–C(251)	1,5077(19)	C(32)–C(31)–C(16)	118,79(10)
C(31)–C(32)	1,3946(17)	C(36)–C(31)–C(16)	122,08(11)
C(31)–C(36)	1,3962(17)	C(31)–C(32)–C(33)	121,39(12)
C(32)–C(33)	1,3973(17)	C(34)–C(33)–C(32)	118,46(12)
C(33)–C(34)	1,3856(19)	C(34)–C(33)–C(331)	121,68(12)
C(33)–C(331)	1,5170(19)	C(32)–C(33)–C(331)	119,86(12)
C(34)–C(35)	1,398(2)	C(33)–C(34)–C(35)	121,53(11)
C(35)–C(36)	1,3908(17)	C(36)–C(35)–C(34)	118,91(12)
C(35)–C(351)	1,5116(19)	C(36)–C(35)–C(351)	120,68(13)
C(41)–C(42)	1,4097(15)	C(34)–C(35)–C(351)	120,36(12)
C(41)–C(46)	1,4126(16)	C(35)–C(36)–C(31)	120,92(12)
C(42)–C(43)	1,4002(16)	C(42)–C(41)–C(46)	120,42(10)
C(42)–C(51)	1,4928(16)	C(42)–C(41)–N(3)	117,81(10)
C(43)–C(44)	1,3837(18)	C(46)–C(41)–N(3)	121,68(10)
C(44)–C(45)	1,3824(17)	C(43)–C(42)–C(41)	118,52(11)
C(45)–C(46)	1,3990(16)	C(43)–C(42)–C(51)	117,74(10)
C(46)–C(61)	1,4909(16)	C(41)–C(42)–C(51)	123,67(10)
C(51)–C(52)	1,3940(16)	C(44)–C(43)–C(42)	121,54(11)
C(51)–C(56)	1,3949(16)	C(45)–C(44)–C(43)	119,34(11)
C(52)–C(53)	1,3943(18)	C(44)–C(45)–C(46)	121,59(11)
C(53)–C(54)	1,3883(18)	C(45)–C(46)–C(41)	118,47(10)
C(53)–C(531)	1,5086(19)	C(45)–C(46)–C(61)	118,24(10)
C(54)–C(55)	1,3897(19)	C(41)–C(46)–C(61)	123,15(10)
C(55)–C(56)	1,3976(18)	C(52)–C(51)–C(56)	118,91(11)
C(55)–C(551)	1,5094(19)	C(52)–C(51)–C(42)	120,83(10)
C(61)–C(66)	1,3934(16)	C(56)–C(51)–C(42)	119,81(10)
C(61)–C(62)	1,3946(17)	C(51)–C(52)–C(53)	121,11(11)
C(62)–C(63)	1,3893(17)	C(54)–C(53)–C(52)	118,43(11)
C(63)–C(64)	1,3932(19)	C(54)–C(53)–C(531)	120,53(12)
C(63)–C(631)	1,512(2)	C(52)–C(53)–C(531)	121,00(12)
C(64)–C(65)	1,3927(19)	C(53)–C(54)–C(55)	122,16(12)
C(65)–C(66)	1,3987(17)	C(54)–C(55)–C(56)	118,17(11)
C(65)–C(651)	1,5053(19)	C(54)–C(55)–C(551)	121,24(12)
C(1)–AI–C(3)	119,95(6)	C(56)–C(55)–C(551)	120,57(12)
C(1)–AI–N(1)	114,69(5)	C(51)–C(56)–C(55)	121,18(11)
C(3)–AI–N(1)	120,91(5)	C(66)–C(61)–C(62)	119,16(11)

C(1)–Al–N(3)	116,31(5)	C(66)–C(61)–C(46)	120,62(11)
C(3)–Al–N(3)	106,90(5)	C(62)–C(61)–C(46)	120,10(10)
N(1)–Al–N(3)	64,29(4)	C(63)–C(62)–C(61)	121,16(11)
N(2)–N(1)–C(11)	118,33(9)	C(62)–C(63)–C(64)	118,54(12)
N(2)–N(1)–Al	95,48(6)	C(62)–C(63)–C(631)	120,27(13)
C(11)–N(1)–Al	146,16(8)	C(64)–C(63)–C(631)	121,18(12)
N(3)–N(2)–N(1)	106,01(9)	C(65)–C(64)–C(63)	121,84(12)
N(2)–N(3)–C(41)	116,21(9)	C(64)–C(65)–C(66)	118,36(12)
N(2)–N(3)–Al	93,95(6)	C(64)–C(65)–C(651)	121,29(12)
C(41)–N(3)–Al	146,83(7)	C(66)–C(65)–C(651)	120,34(13)
C(2)–C(1)–Al	115,82(11)	C(61)–C(66)–C(65)	120,93(11)
C(4)–C(3)–Al	108,58(11)		

E.3.8 Dmp₂N₃Al*i*-Bu₂ (9)

Tabelle E.23: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 9.

Summenformel	C ₅₆ H ₁₁₆ N ₃ Al
Molmasse	858,50 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Metrik	a = 11,8350(8) Å, α = 90,00° b = 18,6343(12) Å, β = 102,564(2)° c = 24,3695(15) Å, γ = 90,00°
Zellvolumen	5245,7(6) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,087 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,077 mm ⁻¹
F(000)	1944
Messbereich	1,71 < Θ < 27,81 -15 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -31 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	94009
Unabhängige Reflexe / R _{int}	12384
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6258
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,5%
Anzahl Parameter (N _p)	620
Restraints	6
GOF	0,859
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0448, wR2 = 0,1008
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,1050, wR2 = 0,1170
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,241 / -0,317 e Å ⁻³

Tabelle E.24: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) von Verbindung 9.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Al	2834(1)	4912(1)	3273(1)	33(1)
C(1)	3565(1)	5775(1)	3646(1)	37(1)
C(2)	2490(2)	4041(1)	3654(1)	40(1)
N(1)	3297(1)	4698(1)	2556(1)	27(1)
N(2)	2306(1)	4912(1)	2232(1)	27(1)
N(3)	1664(1)	5131(1)	2582(1)	27(1)
C(11)	4127(1)	4347(1)	2300(1)	28(1)
C(12)	5309(1)	4495(1)	2532(1)	31(1)
C(13)	6152(2)	4134(1)	2325(1)	40(1)
C(14)	5865(2)	3636(1)	1898(1)	44(1)
C(15)	4716(2)	3493(1)	1673(1)	40(1)
C(16)	3827(1)	3836(1)	1867(1)	32(1)
C(21)	5716(1)	5049(1)	2978(1)	31(1)
C(22)	5668(1)	5783(1)	2834(1)	34(1)
C(23)	6146(1)	6284(1)	3239(1)	39(1)
C(24)	6679(1)	6094(1)	3784(1)	39(1)
C(25)	6744(1)	5367(1)	3915(1)	39(1)
C(26)	6280(1)	4842(1)	3524(1)	34(1)
C(31)	575(1)	5467(1)	2350(1)	29(1)
C(32)	-355(1)	5312(1)	2611(1)	33(1)
C(33)	-1415(1)	5651(1)	2413(1)	41(1)
C(34)	-1579(2)	6128(1)	1974(1)	45(1)
C(35)	-662(2)	6288(1)	1729(1)	41(1)
C(36)	424(1)	5971(1)	1906(1)	32(1)
C(41)	-289(1)	4788(1)	3085(1)	33(1)
C(42)	-284(1)	5035(1)	3632(1)	37(1)
C(43)	-338(1)	4536(1)	4050(1)	43(1)
C(44)	-411(2)	3804(1)	3950(1)	43(1)
C(45)	-436(1)	3572(1)	3405(1)	41(1)
C(46)	-375(1)	4046(1)	2972(1)	35(1)
C(51)	1356(1)	6239(1)	1629(1)	32(1)
C(52)	2134(1)	6765(1)	1893(1)	36(1)
C(53)	2907(2)	7062(1)	1601(1)	45(1)
C(54)	2942(2)	6855(1)	1060(1)	47(1)
C(55)	2151(2)	6342(1)	806(1)	48(1)
C(56)	1347(2)	6033(1)	1073(1)	39(1)
C(61)	2622(1)	3592(1)	1603(1)	31(1)
C(62)	2114(2)	3803(1)	1051(1)	37(1)
C(63)	1050(2)	3517(1)	790(1)	43(1)
C(64)	476(2)	3023(1)	1055(1)	42(1)
C(65)	1001(2)	2808(1)	1591(1)	40(1)
C(66)	2067(2)	3083(1)	1874(1)	35(1)
C(101)	2957(2)	6272(1)	3991(1)	39(1)
C(102)	3652(2)	6959(1)	4159(1)	48(1)
C(103)	2716(2)	5892(1)	4508(1)	50(1)
C(201)	3437(2)	3555(1)	3973(1)	47(1)
C(202)	2943(2)	2863(1)	4169(1)	59(1)
C(203)	4190(2)	3940(1)	4478(1)	61(1)
C(221)	5137(2)	6013(1)	2240(1)	48(1)
C(241)	7168(2)	6656(1)	4215(1)	54(1)
C(261)	6430(2)	4057(1)	3686(1)	44(1)

C(421)	-270(2)	5827(1)	3760(1)	48(1)
C(441)	-464(2)	3276(1)	4412(1)	62(1)
C(461)	-415(2)	3769(1)	2388(1)	47(1)
C(521)	2141(2)	7010(1)	2484(1)	52(1)
C(541)	3811(2)	7173(1)	757(1)	76(1)
C(561)	481(2)	5494(1)	771(1)	53(1)
C(621)	2724(2)	4331(1)	742(1)	53(1)
C(641)	-687(2)	2722(1)	762(1)	62(1)
C(661)	2598(2)	2829(1)	2461(1)	50(1)
C(301)	2211(9)	5368(6)	-1055(5)	84(3)
C(302)	3176(7)	5595(4)	-574(3)	112(2)
C(303)	4144(10)	5018(6)	-452(5)	158(7)
C(304)	4957(7)	5295(3)	93(3)	85(2)
C(305)	5919(6)	4781(4)	321(3)	47(2)
C(306)	6867(6)	5004(3)	814(2)	87(2)
C(307)	7815(10)	4449(7)	925(6)	122(5)

Tabelle E.25: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung 9.

Al-C(1)	1,9541(17)	C(12)-C(11)-N(1)	116,64(14)
Al-C(2)	1,9556(18)	C(13)-C(12)-C(11)	119,10(15)
Al-N(3)	1,9766(13)	C(13)-C(12)-C(21)	117,07(14)
Al-N(1)	1,9818(14)	C(11)-C(12)-C(21)	123,78(14)
C(1)-C(101)	1,531(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121,45(16)
C(2)-C(201)	1,517(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119,36(16)
N(1)-N(2)	1,3258(16)	C(14)-C(15)-C(16)	121,83(17)
N(1)-C(11)	1,4312(19)	C(15)-C(16)-C(11)	118,47(15)
N(2)-N(3)	1,3238(16)	C(15)-C(16)-C(61)	115,47(15)
N(3)-C(31)	1,4345(19)	C(11)-C(16)-C(61)	126,00(14)
C(11)-C(16)	1,408(2)	C(26)-C(21)-C(22)	119,11(16)
C(11)-C(12)	1,418(2)	C(26)-C(21)-C(12)	120,56(15)
C(12)-C(13)	1,386(2)	C(22)-C(21)-C(12)	119,82(15)
C(12)-C(21)	1,501(2)	C(23)-C(22)-C(21)	119,18(16)
C(13)-C(14)	1,380(2)	C(23)-C(22)-C(221)	120,82(16)
C(14)-C(15)	1,376(2)	C(21)-C(22)-C(221)	119,97(16)
C(15)-C(16)	1,399(2)	C(22)-C(23)-C(24)	122,64(17)
C(16)-C(61)	1,502(2)	C(23)-C(24)-C(25)	117,39(17)
C(21)-C(26)	1,407(2)	C(23)-C(24)-C(241)	120,98(17)
C(21)-C(22)	1,411(2)	C(25)-C(24)-C(241)	121,63(17)
C(22)-C(23)	1,386(2)	C(24)-C(25)-C(26)	122,25(17)
C(22)-C(221)	1,510(2)	C(25)-C(26)-C(21)	119,37(16)
C(23)-C(24)	1,388(2)	C(25)-C(26)-C(261)	119,59(16)
C(24)-C(25)	1,390(2)	C(21)-C(26)-C(261)	121,01(16)
C(24)-C(241)	1,507(2)	C(36)-C(31)-C(32)	119,92(14)
C(25)-C(26)	1,391(2)	C(36)-C(31)-N(3)	123,03(14)
C(26)-C(261)	1,516(2)	C(32)-C(31)-N(3)	116,91(14)
C(31)-C(36)	1,414(2)	C(33)-C(32)-C(31)	118,70(16)
C(31)-C(32)	1,416(2)	C(33)-C(32)-C(41)	116,94(15)
C(32)-C(33)	1,394(2)	C(31)-C(32)-C(41)	124,34(14)
C(32)-C(41)	1,501(2)	C(34)-C(33)-C(32)	121,83(17)
C(33)-C(34)	1,372(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119,17(16)
C(34)-C(35)	1,380(2)	C(34)-C(35)-C(36)	122,15(17)
C(35)-C(36)	1,395(2)	C(35)-C(36)-C(31)	118,19(15)
C(36)-C(51)	1,498(2)	C(35)-C(36)-C(51)	116,00(15)

C(41)–C(42)	1,408(2)	C(31)–C(36)–C(51)	125,66(14)
C(41)–C(46)	1,409(2)	C(42)–C(41)–C(46)	119,36(16)
C(42)–C(43)	1,391(2)	C(42)–C(41)–C(32)	120,28(15)
C(42)–C(421)	1,509(2)	C(46)–C(41)–C(32)	119,92(15)
C(43)–C(44)	1,384(2)	C(43)–C(42)–C(41)	118,93(16)
C(44)–C(45)	1,390(2)	C(43)–C(42)–C(421)	120,18(16)
C(44)–C(441)	1,509(3)	C(41)–C(42)–C(421)	120,85(17)
C(45)–C(46)	1,391(2)	C(44)–C(43)–C(42)	122,70(17)
C(46)–C(461)	1,504(2)	C(43)–C(44)–C(45)	117,55(17)
C(51)–C(52)	1,402(2)	C(43)–C(44)–C(441)	121,49(18)
C(51)–C(56)	1,406(2)	C(45)–C(44)–C(441)	120,97(18)
C(52)–C(53)	1,390(2)	C(44)–C(45)–C(46)	122,18(17)
C(52)–C(521)	1,510(2)	C(45)–C(46)–C(41)	119,27(16)
C(53)–C(54)	1,382(3)	C(45)–C(46)–C(461)	120,18(16)
C(54)–C(55)	1,386(3)	C(41)–C(46)–C(461)	120,54(16)
C(54)–C(541)	1,513(3)	C(52)–C(51)–C(56)	119,97(16)
C(55)–C(56)	1,388(2)	C(52)–C(51)–C(36)	120,04(15)
C(56)–C(561)	1,508(2)	C(56)–C(51)–C(36)	119,43(15)
C(61)–C(66)	1,400(2)	C(53)–C(52)–C(51)	118,89(17)
C(61)–C(62)	1,405(2)	C(53)–C(52)–C(521)	120,03(16)
C(62)–C(63)	1,387(2)	C(51)–C(52)–C(521)	121,08(16)
C(62)–C(621)	1,513(2)	C(54)–C(53)–C(52)	122,40(18)
C(63)–C(64)	1,385(2)	C(53)–C(54)–C(55)	117,52(17)
C(64)–C(65)	1,378(2)	C(53)–C(54)–C(541)	121,42(19)
C(64)–C(641)	1,514(2)	C(55)–C(54)–C(541)	121,06(19)
C(65)–C(66)	1,396(2)	C(54)–C(55)–C(56)	122,74(18)
C(66)–C(661)	1,509(2)	C(55)–C(56)–C(51)	118,43(17)
C(101)–C(103)	1,527(2)	C(55)–C(56)–C(561)	120,64(17)
C(101)–C(102)	1,529(2)	C(51)–C(56)–C(561)	120,93(16)
C(201)–C(203)	1,532(3)	C(66)–C(61)–C(62)	119,69(15)
C(201)–C(202)	1,535(3)	C(66)–C(61)–C(16)	120,12(15)
C(301)–C(302)	1,508(8)	C(62)–C(61)–C(16)	119,66(15)
C(302)–C(303)	1,552(8)	C(63)–C(62)–C(61)	119,14(16)
C(303)–C(304)	1,549(8)	C(63)–C(62)–C(621)	120,37(16)
C(304)–C(305)	1,500(7)	C(61)–C(62)–C(621)	120,49(15)
C(305)–C(306)	1,512(7)	C(64)–C(63)–C(62)	122,07(17)
C(306)–C(307)	1,506(9)	C(65)–C(64)–C(63)	117,98(17)
C(1)–Al–C(2)	125,41(8)	C(65)–C(64)–C(641)	121,09(18)
C(1)–Al–N(3)	112,56(7)	C(63)–C(64)–C(641)	120,92(18)
C(2)–Al–N(3)	113,33(7)	C(64)–C(65)–C(66)	122,29(17)
C(1)–Al–N(1)	113,34(7)	C(65)–C(66)–C(61)	118,79(16)
C(2)–Al–N(1)	112,14(7)	C(65)–C(66)–C(661)	119,94(16)
N(3)–Al–N(1)	64,33(5)	C(61)–C(66)–C(661)	121,27(16)
C(101)–C(1)–Al	122,64(12)	C(103)–C(101)–C(102)	110,62(15)
C(201)–C(2)–Al	122,13(12)	C(103)–C(101)–C(1)	111,57(15)
N(2)–N(1)–C(11)	118,63(12)	C(102)–C(101)–C(1)	111,41(14)
N(2)–N(1)–Al	94,99(9)	C(2)–C(201)–C(203)	111,59(16)
C(11)–N(1)–Al	145,51(10)	C(2)–C(201)–C(202)	111,88(15)
N(3)–N(2)–N(1)	105,37(12)	C(203)–C(201)–C(202)	109,76(16)
N(2)–N(3)–C(31)	118,20(12)	C(301)–C(302)–C(303)	110,9(9)
N(2)–N(3)–Al	95,30(9)	C(304)–C(303)–C(302)	103,2(9)
C(31)–N(3)–Al	146,00(11)	C(305)–C(304)–C(303)	112,6(6)
C(16)–C(11)–C(12)	119,78(14)	C(304)–C(305)–C(306)	119,4(7)
C(16)–C(11)–N(1)	123,41(14)	C(307)–C(306)–C(305)	110,4(7)

E.3.9 Dmp₂N₃AlPh₂ (10)**Tabelle E.26:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **10**.

Summenformel	C ₆₀ H ₆₀ N ₃ Al
Molmasse	850,09 g/mol
Temperatur	172(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Metrik	a = 14,0134(5) Å, α = 90,00° b = 11,4427(4) Å, β = 99,302(3)° c = 31,1406(11) Å, γ = 90,00°
Zellvolumen	4927,8(3) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,146 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,082 mm ⁻¹
F(000)	1816
Messbereich	1,81 < Θ < 27,85 -18 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 14, -40 ≤ l ≤ 40
Gemessene Reflexe	34590
Unabhängige Reflexe / R _{int}	11568
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6142
Vollständigkeit bis Θ _{max}	98,6%
Anzahl Parameter (N _p)	592
Restraints	0
GOF	0,853
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0495, wR2 = 0,0918
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,1028, wR2 = 0,1058
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,261 / -0,235 e Å ⁻³

Tabelle E.27: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung **10**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Al	7101(1)	7026(1)	1518(1)	29(1)
N(1)	8267(1)	7733(1)	1359(1)	24(1)
N(2)	8504(1)	6831(1)	1132(1)	25(1)
N(3)	7852(1)	6026(1)	1178(1)	24(1)
C(11)	8867(1)	8743(1)	1431(1)	24(1)
C(12)	8354(1)	9806(1)	1439(1)	26(1)
C(13)	8859(1)	10828(2)	1567(1)	35(1)
C(14)	9856(1)	10824(2)	1679(1)	37(1)

C(15)	10353(1)	9794(2)	1648(1)	34(1)
C(16)	9884(1)	8734(1)	1521(1)	28(1)
C(21)	7289(1)	9912(1)	1284(1)	28(1)
C(22)	6937(1)	9807(1)	835(1)	32(1)
C(23)	5979(2)	10089(2)	683(1)	41(1)
C(24)	5359(2)	10485(2)	954(1)	43(1)
C(25)	5716(2)	10569(2)	1394(1)	40(1)
C(26)	6670(1)	10298(1)	1567(1)	33(1)
C(31)	10545(1)	7721(1)	1486(1)	28(1)
C(32)	11116(1)	7747(2)	1153(1)	32(1)
C(33)	11811(1)	6888(2)	1146(1)	37(1)
C(34)	11978(1)	6012(2)	1457(1)	39(1)
C(35)	11416(1)	6004(2)	1783(1)	37(1)
C(36)	10703(1)	6840(2)	1806(1)	30(1)
C(41)	7750(1)	4988(1)	921(1)	24(1)
C(42)	7927(1)	4905(1)	489(1)	28(1)
C(43)	7703(1)	3856(2)	268(1)	34(1)
C(44)	7325(1)	2910(2)	456(1)	36(1)
C(45)	7161(1)	2997(2)	880(1)	33(1)
C(46)	7355(1)	4026(1)	1115(1)	26(1)
C(51)	8395(2)	5831(1)	256(1)	30(1)
C(52)	7864(2)	6470(2)	-89(1)	40(1)
C(53)	8366(2)	7273(2)	-310(1)	50(1)
C(54)	9356(2)	7422(2)	-212(1)	50(1)
C(55)	9868(2)	6737(2)	115(1)	42(1)
C(56)	9405(2)	5944(1)	351(1)	32(1)
C(61)	7184(1)	4024(1)	1578(1)	27(1)
C(62)	6232(1)	3914(1)	1666(1)	32(1)
C(63)	6104(2)	3756(2)	2097(1)	40(1)
C(64)	6868(2)	3709(2)	2437(1)	41(1)
C(65)	7796(2)	3831(2)	2342(1)	37(1)
C(66)	7970(1)	3985(1)	1919(1)	29(1)
C(71)	7099(2)	7037(2)	2148(1)	35(1)
C(72)	7828(2)	7506(2)	2459(1)	47(1)
C(73)	7770(2)	7539(2)	2900(1)	66(1)
C(74)	6954(3)	7105(2)	3040(1)	78(1)
C(75)	6211(2)	6658(2)	2745(1)	71(1)
C(76)	6282(2)	6624(2)	2306(1)	49(1)
C(81)	5841(1)	7235(1)	1155(1)	30(1)
C(82)	5061(1)	7731(2)	1317(1)	36(1)
C(83)	4162(2)	7884(2)	1066(1)	44(1)
C(84)	4011(2)	7548(2)	634(1)	48(1)
C(85)	4761(2)	7056(2)	459(1)	49(1)
C(86)	5654(2)	6901(2)	716(1)	41(1)
C(221)	7583(2)	9435(2)	515(1)	45(1)
C(241)	4323(2)	10821(2)	775(1)	68(1)
C(261)	7008(2)	10449(2)	2051(1)	44(1)
C(321)	11008(2)	8707(2)	815(1)	45(1)
C(341)	12753(2)	5107(2)	1436(1)	63(1)
C(361)	10132(2)	6818(2)	2176(1)	38(1)
C(521)	6796(2)	6312(2)	-231(1)	57(1)
C(541)	9893(2)	8279(2)	-460(1)	77(1)
C(561)	9994(1)	5195(2)	694(1)	36(1)
C(621)	5361(1)	3957(2)	1309(1)	44(1)
C(641)	6700(2)	3520(2)	2901(1)	65(1)

C(661)	9003(1)	4050(2)	1832(1)	36(1)
--------	---------	---------	---------	-------

Tabelle E.28: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **10**.

Al–C(81)	1,951(2)	C(14)–C(13)–C(12)	121,04(17)
Al–N(1)	1,9572(15)	C(15)–C(14)–C(13)	119,08(17)
Al–C(71)	1,9621(18)	C(14)–C(15)–C(16)	122,51(18)
Al–N(3)	1,9727(14)	C(15)–C(16)–C(11)	117,54(16)
N(1)–N(2)	1,3231(17)	C(15)–C(16)–C(31)	114,94(16)
N(1)–C(11)	1,425(2)	C(11)–C(16)–C(31)	127,50(15)
N(2)–N(3)	1,3210(18)	C(26)–C(21)–C(22)	119,80(17)
N(3)–C(41)	1,4274(19)	C(26)–C(21)–C(12)	120,49(15)
C(11)–C(16)	1,408(2)	C(22)–C(21)–C(12)	118,90(15)
C(11)–C(12)	1,415(2)	C(23)–C(22)–C(21)	118,80(17)
C(12)–C(13)	1,391(2)	C(23)–C(22)–C(221)	119,42(17)
C(12)–C(21)	1,498(2)	C(21)–C(22)–C(221)	121,75(17)
C(13)–C(14)	1,383(3)	C(24)–C(23)–C(22)	122,53(18)
C(14)–C(15)	1,381(2)	C(23)–C(24)–C(25)	117,70(19)
C(15)–C(16)	1,406(2)	C(23)–C(24)–C(241)	121,2(2)
C(16)–C(31)	1,498(2)	C(25)–C(24)–C(241)	121,1(2)
C(21)–C(26)	1,405(2)	C(24)–C(25)–C(26)	122,58(18)
C(21)–C(22)	1,412(2)	C(25)–C(26)–C(21)	118,58(17)
C(22)–C(23)	1,388(3)	C(25)–C(26)–C(261)	119,03(17)
C(22)–C(221)	1,511(2)	C(21)–C(26)–C(261)	122,38(17)
C(23)–C(24)	1,382(3)	C(36)–C(31)–C(32)	119,45(16)
C(24)–C(25)	1,385(3)	C(36)–C(31)–C(16)	122,10(15)
C(24)–C(241)	1,517(3)	C(32)–C(31)–C(16)	117,90(15)
C(25)–C(26)	1,393(3)	C(33)–C(32)–C(31)	118,83(16)
C(26)–C(261)	1,515(2)	C(33)–C(32)–C(321)	119,59(17)
C(31)–C(36)	1,408(2)	C(31)–C(32)–C(321)	121,55(17)
C(31)–C(32)	1,409(2)	C(32)–C(33)–C(34)	122,63(17)
C(32)–C(33)	1,387(2)	C(35)–C(34)–C(33)	117,79(17)
C(32)–C(321)	1,513(2)	C(35)–C(34)–C(341)	121,83(18)
C(33)–C(34)	1,388(2)	C(33)–C(34)–C(341)	120,38(18)
C(34)–C(35)	1,382(2)	C(34)–C(35)–C(36)	122,08(17)
C(34)–C(341)	1,510(3)	C(35)–C(36)–C(31)	119,21(16)
C(35)–C(36)	1,394(2)	C(35)–C(36)–C(361)	120,04(16)
C(36)–C(361)	1,507(2)	C(31)–C(36)–C(361)	120,72(16)
C(41)–C(46)	1,411(2)	C(46)–C(41)–C(42)	119,79(15)
C(41)–C(42)	1,411(2)	C(46)–C(41)–N(3)	114,83(14)
C(42)–C(43)	1,394(2)	C(42)–C(41)–N(3)	125,09(14)
C(42)–C(51)	1,494(2)	C(43)–C(42)–C(41)	117,89(15)
C(43)–C(44)	1,376(2)	C(43)–C(42)–C(51)	116,94(15)
C(44)–C(45)	1,380(2)	C(41)–C(42)–C(51)	125,05(15)
C(45)–C(46)	1,390(2)	C(44)–C(43)–C(42)	122,66(16)
C(46)–C(61)	1,501(2)	C(43)–C(44)–C(45)	119,04(16)
C(51)–C(56)	1,405(3)	C(44)–C(45)–C(46)	121,03(16)
C(51)–C(52)	1,408(2)	C(45)–C(46)–C(41)	119,58(15)
C(52)–C(53)	1,403(3)	C(45)–C(46)–C(61)	117,16(15)
C(52)–C(521)	1,502(3)	C(41)–C(46)–C(61)	123,15(14)
C(53)–C(54)	1,381(3)	C(56)–C(51)–C(52)	120,25(17)
C(54)–C(55)	1,390(3)	C(56)–C(51)–C(42)	117,98(16)
C(54)–C(541)	1,519(3)	C(52)–C(51)–C(42)	121,27(18)
C(55)–C(56)	1,392(2)	C(53)–C(52)–C(51)	118,0(2)

C(56)–C(561)	1,508(2)	C(53)–C(52)–C(521)	119,30(18)
C(61)–C(66)	1,401(2)	C(51)–C(52)–C(521)	122,73(18)
C(61)–C(62)	1,411(2)	C(54)–C(53)–C(52)	122,57(19)
C(62)–C(63)	1,395(2)	C(53)–C(54)–C(55)	118,19(19)
C(62)–C(621)	1,512(3)	C(53)–C(54)–C(541)	122,0(2)
C(63)–C(64)	1,380(3)	C(55)–C(54)–C(541)	119,8(2)
C(64)–C(65)	1,384(3)	C(54)–C(55)–C(56)	121,7(2)
C(64)–C(641)	1,517(3)	C(55)–C(56)–C(51)	119,18(18)
C(65)–C(66)	1,391(2)	C(55)–C(56)–C(561)	119,78(19)
C(66)–C(661)	1,516(2)	C(51)–C(56)–C(561)	121,01(16)
C(71)–C(72)	1,397(3)	C(66)–C(61)–C(62)	120,22(16)
C(71)–C(76)	1,399(3)	C(66)–C(61)–C(46)	120,06(17)
C(72)–C(73)	1,390(3)	C(62)–C(61)–C(46)	119,26(16)
C(73)–C(74)	1,380(4)	C(63)–C(62)–C(61)	118,05(18)
C(74)–C(75)	1,371(4)	C(63)–C(62)–C(621)	119,88(18)
C(75)–C(76)	1,389(3)	C(61)–C(62)–C(621)	122,08(16)
C(81)–C(82)	1,396(2)	C(64)–C(63)–C(62)	122,61(19)
C(81)–C(86)	1,402(2)	C(63)–C(64)–C(65)	118,18(17)
C(82)–C(83)	1,383(3)	C(63)–C(64)–C(641)	121,0(2)
C(83)–C(84)	1,380(3)	C(65)–C(64)–C(641)	120,8(2)
C(84)–C(85)	1,379(3)	C(64)–C(65)–C(66)	121,92(19)
C(85)–C(86)	1,384(3)	C(65)–C(66)–C(61)	119,02(18)
C(81)–AI–N(1)	121,16(7)	C(65)–C(66)–C(661)	119,56(17)
C(81)–AI–C(71)	115,47(8)	C(61)–C(66)–C(661)	121,36(16)
N(1)–AI–C(71)	112,74(8)	C(72)–C(71)–C(76)	115,76(18)
C(81)–AI–N(3)	105,81(7)	C(72)–C(71)–AI	125,19(15)
N(1)–AI–N(3)	64,21(6)	C(76)–C(71)–AI	118,89(16)
C(71)–AI–N(3)	128,80(7)	C(73)–C(72)–C(71)	122,9(2)
N(2)–N(1)–C(11)	121,59(14)	C(74)–C(73)–C(72)	119,1(2)
N(2)–N(1)–AI	95,97(10)	C(75)–C(74)–C(73)	120,1(2)
C(11)–N(1)–AI	142,27(11)	C(74)–C(75)–C(76)	120,1(3)
N(3)–N(2)–N(1)	104,36(13)	C(75)–C(76)–C(71)	122,0(2)
N(2)–N(3)–C(41)	121,79(13)	C(82)–C(81)–C(86)	115,47(18)
N(2)–N(3)–AI	95,32(9)	C(82)–C(81)–AI	121,91(13)
C(41)–N(3)–AI	140,33(12)	C(86)–C(81)–AI	122,62(14)
C(16)–C(11)–C(12)	120,22(15)	C(83)–C(82)–C(81)	122,75(17)
C(16)–C(11)–N(1)	125,33(15)	C(84)–C(83)–C(82)	119,90(19)
C(12)–C(11)–N(1)	114,28(16)	C(85)–C(84)–C(83)	119,4(2)
C(13)–C(12)–C(11)	119,43(17)	C(84)–C(85)–C(86)	119,95(18)
C(13)–C(12)–C(21)	117,29(15)	C(85)–C(86)–C(81)	122,48(18)
C(11)–C(12)–C(21)	123,13(15)		

E.3.10 Dmp₂N₃AlH₂ (**11**)**Tabelle E.29:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **11**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₂ N ₃ Al
Molmasse	697,91 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Metrik	a = 10,4559(4) Å, α = 90,118(2) b = 12,3479(5) Å, β = 97,102(2) c = 16,0162(6) Å, γ = 94,080(2)
Zellvolumen	2046,64(14) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,132 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,085 mm ⁻¹
F(000)	748
Messbereich	1,28 < Θ < 27,86 -13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	51713
Unabhängige Reflexe / R _{int}	9719
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	7284
Vollständigkeit bis Θ_{\max}	99,6%
Anzahl Parameter (N _p)	489
Restraints	0
GOF	1,065
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0425, wR2 = 0,1170
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0606, wR2 = 0,1266
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,332 / -0,241 e Å ⁻³

Tabelle E.30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung **11**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Al	6861(1)	1026(1)	3455(1)	29(1)
H(1)	7547(16)	1038(14)	4317(10)	44(5)
H(2)	5797(17)	204(14)	3146(11)	47(5)
N(1)	6539(1)	2397(1)	2870(1)	21(1)
N(2)	7514(1)	2379(1)	2420(1)	19(1)
N(3)	8065(1)	1481(1)	2657(1)	20(1)
C(11)	5572(1)	3140(1)	2704(1)	19(1)
C(12)	4941(1)	3386(1)	3403(1)	22(1)

C(13)	3896(1)	4030(1)	3294(1)	25(1)
C(14)	3466(1)	4426(1)	2507(1)	26(1)
C(15)	4092(1)	4178(1)	1822(1)	24(1)
C(16)	5149(1)	3537(1)	1898(1)	21(1)
C(21)	5400(1)	2935(1)	4248(1)	23(1)
C(22)	6487(1)	3444(1)	4740(1)	26(1)
C(23)	6923(1)	2989(1)	5509(1)	30(1)
C(24)	6322(1)	2048(1)	5800(1)	29(1)
C(25)	5236(1)	1572(1)	5316(1)	28(1)
C(26)	4752(1)	2003(1)	4544(1)	25(1)
C(31)	9262(1)	1244(1)	2405(1)	19(1)
C(32)	9459(1)	128(1)	2369(1)	21(1)
C(33)	10629(1)	-190(1)	2159(1)	26(1)
C(34)	11602(1)	574(1)	2000(1)	30(1)
C(35)	11413(1)	1668(1)	2056(1)	27(1)
C(36)	10251(1)	2029(1)	2258(1)	21(1)
C(41)	8431(1)	-716(1)	2545(1)	21(1)
C(42)	8433(1)	-1162(1)	3354(1)	24(1)
C(43)	7493(1)	-1979(1)	3485(1)	29(1)
C(44)	6574(1)	-2388(1)	2840(1)	30(1)
C(45)	6586(1)	-1934(1)	2046(1)	30(1)
C(46)	7494(1)	-1105(1)	1888(1)	26(1)
C(51)	10135(1)	3226(1)	2325(1)	22(1)
C(52)	10124(1)	3731(1)	3109(1)	27(1)
C(53)	10043(1)	4853(1)	3142(1)	34(1)
C(54)	9978(1)	5481(1)	2424(1)	37(1)
C(55)	10016(1)	4970(1)	1658(1)	35(1)
C(56)	10099(1)	3850(1)	1591(1)	28(1)
C(61)	5730(1)	3264(1)	1120(1)	23(1)
C(62)	6438(1)	4076(1)	721(1)	27(1)
C(63)	6946(1)	3805(1)	-14(1)	33(1)
C(64)	6771(2)	2769(1)	-359(1)	35(1)
C(65)	6046(1)	1987(1)	38(1)	33(1)
C(66)	5516(1)	2214(1)	769(1)	27(1)
C(221)	7165(2)	4469(1)	4450(1)	38(1)
C(241)	6840(2)	1552(1)	6621(1)	39(1)
C(261)	3553(1)	1464(1)	4052(1)	33(1)
C(421)	9465(2)	-808(1)	4066(1)	35(1)
C(441)	5629(2)	-3330(1)	2983(1)	42(1)
C(461)	7493(2)	-647(1)	1013(1)	41(1)
C(521)	10185(2)	3089(1)	3912(1)	37(1)
C(541)	9838(2)	6693(1)	2468(2)	56(1)
C(561)	10140(2)	3336(1)	741(1)	41(1)
C(621)	6664(2)	5221(1)	1067(1)	37(1)
C(641)	7369(2)	2492(2)	-1136(1)	55(1)
C(661)	4723(2)	1334(1)	1165(1)	36(1)

Tabelle E.31: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in Verbindung **11**.

Al-N(3)	1,9578(11)	C(13)-C(12)-C(21)	121,25(11)
Al-N(1)	1,9659(11)	C(11)-C(12)-C(21)	119,33(11)
Al-H(1)	1,475(16)	C(14)-C(13)-C(12)	120,74(12)
Al-H(2)	1,488(18)	C(13)-C(14)-C(15)	119,43(12)
N(1)-N(2)	1,3201(14)	C(14)-C(15)-C(16)	122,14(11)

N(1)–C(11)	1,4142(15)	C(15)–C(16)–C(11)	117,61(11)
N(2)–N(3)	1,3202(14)	C(15)–C(16)–C(61)	118,73(11)
N(3)–C(31)	1,4114(15)	C(11)–C(16)–C(61)	123,59(11)
C(11)–C(12)	1,4114(17)	C(26)–C(21)–C(22)	120,14(11)
C(11)–C(16)	1,4126(16)	C(26)–C(21)–C(12)	120,12(11)
C(12)–C(13)	1,3907(18)	C(22)–C(21)–C(12)	119,75(11)
C(12)–C(21)	1,5004(16)	C(23)–C(22)–C(21)	118,76(12)
C(13)–C(14)	1,3869(18)	C(23)–C(22)–C(221)	120,17(12)
C(14)–C(15)	1,3893(19)	C(21)–C(22)–C(221)	121,06(12)
C(15)–C(16)	1,3985(17)	C(24)–C(23)–C(22)	121,96(13)
C(16)–C(61)	1,4987(17)	C(25)–C(24)–C(23)	118,45(12)
C(21)–C(26)	1,4066(19)	C(25)–C(24)–C(241)	120,67(13)
C(21)–C(22)	1,4075(19)	C(23)–C(24)–C(241)	120,88(13)
C(22)–C(23)	1,3935(18)	C(24)–C(25)–C(26)	121,77(13)
C(22)–C(221)	1,509(2)	C(25)–C(26)–C(21)	118,86(12)
C(23)–C(24)	1,390(2)	C(25)–C(26)–C(261)	119,45(12)
C(24)–C(25)	1,386(2)	C(21)–C(26)–C(261)	121,69(12)
C(24)–C(241)	1,5070(18)	C(36)–C(31)–C(32)	120,56(11)
C(25)–C(26)	1,3982(18)	C(36)–C(31)–N(3)	124,60(11)
C(26)–C(261)	1,5068(19)	C(32)–C(31)–N(3)	114,67(10)
C(31)–C(36)	1,4080(17)	C(33)–C(32)–C(31)	119,17(11)
C(31)–C(32)	1,4094(17)	C(33)–C(32)–C(41)	119,57(11)
C(32)–C(33)	1,3907(18)	C(31)–C(32)–C(41)	121,26(11)
C(32)–C(41)	1,4962(17)	C(34)–C(33)–C(32)	120,80(12)
C(33)–C(34)	1,3854(19)	C(35)–C(34)–C(33)	119,70(12)
C(34)–C(35)	1,3832(19)	C(34)–C(35)–C(36)	121,65(12)
C(35)–C(36)	1,3981(18)	C(35)–C(36)–C(31)	118,08(11)
C(36)–C(51)	1,4961(17)	C(35)–C(36)–C(51)	118,33(11)
C(41)–C(46)	1,4042(18)	C(31)–C(36)–C(51)	123,57(11)
C(41)–C(42)	1,4087(17)	C(46)–C(41)–C(42)	119,77(12)
C(42)–C(43)	1,3930(19)	C(46)–C(41)–C(32)	119,70(11)
C(42)–C(421)	1,5107(19)	C(42)–C(41)–C(32)	120,46(11)
C(43)–C(44)	1,388(2)	C(43)–C(42)–C(41)	118,86(12)
C(44)–C(45)	1,392(2)	C(43)–C(42)–C(421)	119,63(12)
C(44)–C(441)	1,509(2)	C(41)–C(42)–C(421)	121,45(12)
C(45)–C(46)	1,3912(19)	C(44)–C(43)–C(42)	122,17(12)
C(46)–C(461)	1,5123(19)	C(43)–C(44)–C(45)	118,03(12)
C(51)–C(52)	1,4017(19)	C(43)–C(44)–C(441)	121,17(13)
C(51)–C(56)	1,4059(18)	C(45)–C(44)–C(441)	120,74(14)
C(52)–C(53)	1,3954(19)	C(46)–C(45)–C(44)	121,81(13)
C(52)–C(521)	1,510(2)	C(45)–C(46)–C(41)	119,33(12)
C(53)–C(54)	1,387(2)	C(45)–C(46)–C(461)	120,32(12)
C(54)–C(55)	1,385(2)	C(41)–C(46)–C(461)	120,33(12)
C(54)–C(541)	1,516(2)	C(52)–C(51)–C(56)	120,10(12)
C(55)–C(56)	1,3957(19)	C(52)–C(51)–C(36)	121,01(11)
C(56)–C(561)	1,508(2)	C(56)–C(51)–C(36)	118,83(12)
C(61)–C(66)	1,4047(19)	C(53)–C(52)–C(51)	118,99(13)
C(61)–C(62)	1,4055(18)	C(53)–C(52)–C(521)	119,42(13)
C(62)–C(63)	1,3984(19)	C(51)–C(52)–C(521)	121,59(12)
C(62)–C(621)	1,511(2)	C(54)–C(53)–C(52)	121,86(14)
C(63)–C(64)	1,384(2)	C(55)–C(54)–C(53)	118,26(13)
C(64)–C(65)	1,389(2)	C(55)–C(54)–C(541)	120,55(16)
C(64)–C(641)	1,509(2)	C(53)–C(54)–C(541)	121,18(16)
C(65)–C(66)	1,3925(19)	C(54)–C(55)–C(56)	122,08(14)
C(66)–C(661)	1,509(2)	C(55)–C(56)–C(51)	118,69(13)

N(3)-Al-N(1)	64,05(4)	C(55)-C(56)-C(561)	119,85(13)
N(3)-Al-H(1)	109,9(7)	C(51)-C(56)-C(561)	121,46(13)
N(1)-Al-H(1)	120,2(7)	C(66)-C(61)-C(62)	119,99(12)
N(3)-Al-H(2)	116,6(7)	C(66)-C(61)-C(16)	120,11(11)
N(1)-Al-H(2)	108,4(6)	C(62)-C(61)-C(16)	119,84(12)
H(1)-Al-H(2)	123,3(9)	C(63)-C(62)-C(61)	118,67(13)
N(2)-N(1)-C(11)	121,79(10)	C(63)-C(62)-C(621)	119,66(13)
N(2)-N(1)-Al	95,77(7)	C(61)-C(62)-C(621)	121,67(12)
C(11)-N(1)-Al	140,95(8)	C(64)-C(63)-C(62)	122,20(13)
N(1)-N(2)-N(3)	104,02(9)	C(63)-C(64)-C(65)	118,07(13)
N(2)-N(3)-C(31)	121,48(10)	C(63)-C(64)-C(641)	120,95(15)
N(2)-N(3)-Al	96,15(7)	C(65)-C(64)-C(641)	120,97(15)
C(31)-N(3)-Al	141,53(8)	C(64)-C(65)-C(66)	122,02(14)
C(12)-C(11)-C(16)	120,66(11)	C(65)-C(66)-C(61)	119,03(13)
C(12)-C(11)-N(1)	114,58(10)	C(65)-C(66)-C(661)	119,59(13)
C(16)-C(11)-N(1)	124,47(11)	C(61)-C(66)-C(661)	121,38(12)
C(13)-C(12)-C(11)	119,42(11)		

E.3.11 (Me₄ter)₂N₃AlH₃Li(THF) (12)**Tabelle E.32:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 12.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₃ N ₃ AlLiO
Molmasse	721,85 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallgröße	0,60 × 0,40 × 0,35 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Metrik	a = 10,9441(3) Å, α = 90,00 b = 22,2890(6) Å, β = 102,510(2) c = 17,8614(5) Å, γ = 90,00
Zellvolumen	4253,5(2) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,127 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,085 mm ⁻¹
F(000)	1544
Messbereich	1,48 < Θ < 28,76 -14 ≤ h ≤ 14, -27 ≤ k ≤ 30, -24 ≤ l ≤ 17
Gemessene Reflexe	51018
Unabhängige Reflexe / R _{int}	10972
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6619
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,2%
Anzahl Parameter (N _p)	507
Restraints	0
GOF	0,996
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0486, wR2 = 0,1235
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0911, wR2 = 0,1399
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,254 / -0,263 e Å ⁻³

Tabelle E.33: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung 12.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Li	6320(3)	2312(2)	690(2)	49(1)
Al	4159(1)	1800(1)	587(1)	36(1)
H(1)	2885(15)	1573(8)	221(10)	53(5)
H(2)	5333(13)	1466(7)	461(9)	37(4)
H(3)	4515(14)	2432(7)	320(9)	38(4)
N(1)	6156(1)	2309(1)	1789(1)	23(1)
N(2)	5294(1)	2138(1)	2132(1)	23(1)

N(3)	4303(1)	1887(1)	1681(1)	24(1)
O(71)	7984(1)	2256(1)	535(1)	43(1)
C(11)	7173(1)	2581(1)	2321(1)	24(1)
C(12)	7851(1)	2269(1)	2963(1)	28(1)
C(13)	8885(2)	2548(1)	3421(1)	38(1)
C(14)	9257(2)	3116(1)	3254(1)	41(1)
C(15)	8603(2)	3416(1)	2614(1)	36(1)
C(16)	7550(1)	3159(1)	2138(1)	27(1)
C(21)	7564(1)	1632(1)	3130(1)	29(1)
C(22)	8323(1)	1179(1)	2946(1)	33(1)
C(23)	8153(2)	580(1)	3115(1)	36(1)
C(24)	7163(2)	437(1)	3456(1)	40(1)
C(25)	6374(2)	876(1)	3640(1)	37(1)
C(26)	6601(1)	1473(1)	3484(1)	33(1)
C(31)	3398(1)	1727(1)	2118(1)	25(1)
C(32)	2938(1)	1133(1)	2075(1)	28(1)
C(33)	2050(1)	980(1)	2498(1)	33(1)
C(34)	1619(1)	1393(1)	2955(1)	35(1)
C(35)	2046(1)	1979(1)	2979(1)	32(1)
C(36)	2934(1)	2158(1)	2569(1)	26(1)
C(41)	3361(1)	654(1)	1604(1)	29(1)
C(42)	4623(2)	532(1)	1649(1)	32(1)
C(43)	4992(2)	59(1)	1234(1)	37(1)
C(44)	4075(2)	-290(1)	773(1)	43(1)
C(45)	2810(2)	-179(1)	716(1)	42(1)
C(46)	2466(2)	294(1)	1132(1)	37(1)
C(51)	3257(1)	2814(1)	2616(1)	27(1)
C(52)	4382(1)	3033(1)	3060(1)	28(1)
C(53)	4603(1)	3647(1)	3160(1)	30(1)
C(54)	3668(2)	4042(1)	2806(1)	35(1)
C(55)	2534(2)	3843(1)	2366(1)	36(1)
C(56)	2343(1)	3225(1)	2279(1)	33(1)
C(61)	6859(1)	3490(1)	1453(1)	30(1)
C(62)	5553(2)	3533(1)	1285(1)	32(1)
C(63)	4908(2)	3839(1)	644(1)	40(1)
C(64)	5591(2)	4118(1)	164(1)	46(1)
C(65)	6889(2)	4092(1)	319(1)	45(1)
C(66)	7512(2)	3775(1)	959(1)	37(1)
C(72)	8491(2)	2488(1)	-84(1)	51(1)
C(73)	9891(2)	2507(1)	224(1)	64(1)
C(74)	10108(2)	1971(1)	752(1)	58(1)
C(75)	8987(2)	1988(1)	1103(1)	49(1)
C(231)	9029(2)	105(1)	2939(1)	51(1)
C(251)	5300(2)	721(1)	4008(1)	55(1)
C(431)	6361(2)	-63(1)	1281(1)	49(1)
C(451)	1831(2)	-567(1)	213(1)	64(1)
C(531)	5823(2)	3872(1)	3631(1)	41(1)
C(551)	1528(2)	4284(1)	2002(1)	54(1)
C(631)	3498(2)	3858(1)	467(1)	62(1)
C(651)	7612(2)	4405(1)	-201(1)	67(1)

Tabelle E.34: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **12**.

Li–O(71)	1,906(3)	N(2)–N(1)–C(11)	110,73(11)
Li–N(1)	2,009(3)	N(2)–N(1)–Li	134,02(12)
Li–Al	2,597(3)	C(11)–N(1)–Li	115,15(12)
Li–H(2)	2,168(15)	N(1)–N(2)–N(3)	114,96(11)
Li–H(3)	1,961(15)	N(2)–N(3)–C(31)	110,17(11)
Al–N(3)	1,9349(13)	N(2)–N(3)–Al	122,23(9)
Al–H(1)	1,493(17)	C(31)–N(3)–Al	127,55(9)
Al–H(2)	1,543(14)	C(72)–O(71)–C(75)	109,11(13)
Al–H(3)	1,565(15)	C(72)–O(71)–Li	128,96(14)
N(1)–N(2)	1,2880(15)	C(75)–O(71)–Li	121,77(13)
N(1)–C(11)	1,4324(17)	C(12)–C(11)–C(16)	120,68(13)
N(2)–N(3)	1,3259(15)	C(12)–C(11)–N(1)	121,83(12)
N(3)–C(31)	1,4331(18)	C(16)–C(11)–N(1)	117,22(12)
O(71)–C(72)	1,4369(19)	C(13)–C(12)–C(11)	118,46(14)
O(71)–C(75)	1,452(2)	C(13)–C(12)–C(21)	119,02(14)
C(11)–C(12)	1,408(2)	C(11)–C(12)–C(21)	122,32(13)
C(11)–C(16)	1,4130(19)	C(14)–C(13)–C(12)	121,47(15)
C(12)–C(13)	1,392(2)	C(13)–C(14)–C(15)	119,88(15)
C(12)–C(21)	1,499(2)	C(14)–C(15)–C(16)	121,05(15)
C(13)–C(14)	1,382(2)	C(15)–C(16)–C(11)	118,43(14)
C(14)–C(15)	1,382(2)	C(15)–C(16)–C(61)	120,25(13)
C(15)–C(16)	1,398(2)	C(11)–C(16)–C(61)	121,32(13)
C(16)–C(61)	1,486(2)	C(26)–C(21)–C(22)	118,34(14)
C(21)–C(26)	1,386(2)	C(26)–C(21)–C(12)	123,08(14)
C(21)–C(22)	1,392(2)	C(22)–C(21)–C(12)	118,54(14)
C(22)–C(23)	1,390(2)	C(23)–C(22)–C(21)	121,98(15)
C(23)–C(24)	1,390(2)	C(24)–C(23)–C(22)	117,99(15)
C(23)–C(231)	1,507(2)	C(24)–C(23)–C(231)	121,47(15)
C(24)–C(25)	1,391(2)	C(22)–C(23)–C(231)	120,54(16)
C(25)–C(26)	1,392(2)	C(23)–C(24)–C(25)	121,65(15)
C(25)–C(251)	1,506(2)	C(24)–C(25)–C(26)	118,60(15)
C(31)–C(32)	1,4134(19)	C(24)–C(25)–C(251)	121,60(16)
C(31)–C(36)	1,4167(19)	C(26)–C(25)–C(251)	119,80(16)
C(32)–C(33)	1,396(2)	C(21)–C(26)–C(25)	121,40(15)
C(32)–C(41)	1,494(2)	C(32)–C(31)–C(36)	119,88(13)
C(33)–C(34)	1,379(2)	C(32)–C(31)–N(3)	118,98(12)
C(34)–C(35)	1,386(2)	C(36)–C(31)–N(3)	121,12(12)
C(35)–C(36)	1,396(2)	C(33)–C(32)–C(31)	118,82(13)
C(36)–C(51)	1,5032(19)	C(33)–C(32)–C(41)	117,85(13)
C(41)–C(42)	1,392(2)	C(31)–C(32)–C(41)	123,33(13)
C(41)–C(46)	1,399(2)	C(34)–C(33)–C(32)	121,61(14)
C(42)–C(43)	1,397(2)	C(33)–C(34)–C(35)	119,46(14)
C(43)–C(44)	1,390(2)	C(34)–C(35)–C(36)	121,43(14)
C(43)–C(431)	1,507(2)	C(35)–C(36)–C(31)	118,76(13)
C(44)–C(45)	1,388(2)	C(35)–C(36)–C(51)	115,53(13)
C(45)–C(46)	1,388(2)	C(31)–C(36)–C(51)	125,61(12)
C(45)–C(451)	1,511(2)	C(42)–C(41)–C(46)	118,58(14)
C(51)–C(56)	1,393(2)	C(42)–C(41)–C(32)	122,16(13)
C(51)–C(52)	1,400(2)	C(46)–C(41)–C(32)	119,17(14)
C(52)–C(53)	1,394(2)	C(41)–C(42)–C(43)	120,95(15)
C(53)–C(54)	1,394(2)	C(44)–C(43)–C(42)	118,74(15)
C(53)–C(531)	1,502(2)	C(44)–C(43)–C(431)	120,96(15)
C(54)–C(55)	1,390(2)	C(42)–C(43)–C(431)	120,30(15)

C(55)–C(56)	1,397(2)	C(45)–C(44)–C(43)	121,70(15)
C(55)–C(551)	1,514(2)	C(46)–C(45)–C(44)	118,48(15)
C(61)–C(62)	1,399(2)	C(46)–C(45)–C(451)	120,89(17)
C(61)–C(66)	1,403(2)	C(44)–C(45)–C(451)	120,64(16)
C(62)–C(63)	1,388(2)	C(45)–C(46)–C(41)	121,56(16)
C(63)–C(64)	1,398(2)	C(56)–C(51)–C(52)	118,50(14)
C(63)–C(631)	1,507(3)	C(56)–C(51)–C(36)	118,51(13)
C(64)–C(65)	1,389(3)	C(52)–C(51)–C(36)	122,55(13)
C(65)–C(66)	1,391(2)	C(53)–C(52)–C(51)	121,44(14)
C(65)–C(651)	1,514(2)	C(54)–C(53)–C(52)	118,17(14)
C(72)–C(73)	1,513(3)	C(54)–C(53)–C(531)	121,32(14)
C(73)–C(74)	1,508(3)	C(52)–C(53)–C(531)	120,51(14)
C(74)–C(75)	1,494(2)	C(55)–C(54)–C(53)	122,13(14)
O(71)–Li–N(1)	115,66(16)	C(54)–C(55)–C(56)	118,21(14)
O(71)–Li–Al	147,71(17)	C(54)–C(55)–C(551)	120,85(15)
N(1)–Li–Al	78,17(10)	C(56)–C(55)–C(551)	120,93(15)
O(71)–Li–H(2)	111,6(4)	C(51)–C(56)–C(55)	121,54(14)
N(1)–Li–H(2)	92,0(4)	C(62)–C(61)–C(66)	117,98(15)
Al–Li–H(2)	36,4(4)	C(62)–C(61)–C(16)	121,72(13)
O(71)–Li–H(3)	152,2(5)	C(66)–C(61)–C(16)	120,29(14)
N(1)–Li–H(3)	91,9(5)	C(63)–C(62)–C(61)	121,70(15)
Al–Li–H(3)	36,9(5)	C(62)–C(63)–C(64)	118,66(17)
H(2)–Li–H(3)	68,4(6)	C(62)–C(63)–C(631)	120,12(16)
N(3)–Al–Li	90,56(7)	C(64)–C(63)–C(631)	121,21(17)
N(3)–Al–H(1)	109,9(7)	C(65)–C(64)–C(63)	121,35(17)
Li–Al–H(1)	158,3(7)	C(64)–C(65)–C(66)	118,82(16)
N(3)–Al–H(2)	107,9(6)	C(64)–C(65)–C(651)	120,51(18)
Li–Al–H(2)	56,5(5)	C(66)–C(65)–C(651)	120,67(19)
H(1)–Al–H(2)	120,0(8)	C(65)–C(66)–C(61)	121,48(16)
N(3)–Al–H(3)	104,2(6)	O(71)–C(72)–C(73)	104,98(15)
Li–Al–H(3)	48,9(6)	C(74)–C(73)–C(72)	102,51(16)
H(1)–Al–H(3)	116,2(8)	C(75)–C(74)–C(73)	102,13(16)
H(2)–Al–H(3)	96,9(8)	O(71)–C(75)–C(74)	106,35(14)

E.3.12 [*o,o*-(DmpN₃)₂-biphenylAlH₂][Li(thf)₄] · 3 THF (**13**)**Tabelle E.35:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **13**.

Summenformel	C ₈₈ H ₁₁₆ N ₆ O ₇ AlLi
Molmasse	1403,79g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Metrik	a = 21,8905(7) Å, α = 90,00 b = 15,1086(4) Å, β = 105,946(2) c = 25,3227(7) Å, γ = 90,00
Zellvolumen	8052,8(4) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,158 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,082 mm ⁻¹
F(000)	3032
Messbereich	0,97 < Θ < 27,86 -26 ≤ h ≤ 28, -19 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe	113348
Unabhängige Reflexe / R _{int}	18912
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	12240
Vollständigkeit bis Θ _{max}	98,7%
Anzahl Parameter (N _p)	936
Restraints	0
GOF	1,390
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0717, wR2 = 0,2049
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,1070, wR2 = 0,2233
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,566 / -0,413 e Å ⁻³

Tabelle E.36: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung **13**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Al	2584(1)	227(1)	2503(1)	27(1)
Li	3198(2)	-2721(3)	4656(2)	57(1)
H(1)	3124(10)	646(14)	2906(9)	38(6)
H(2)	2064(10)	766(14)	2109(9)	38(6)
N(1)	3215(1)	510(1)	1745(1)	24(1)
N(2)	3372(1)	-294(1)	1863(1)	23(1)
N(3)	3029(1)	-645(1)	2178(1)	23(1)
N(4)	2094(1)	-638(1)	2781(1)	23(1)

N(5)	1745(1)	-264(1)	3088(1)	24(1)
N(6)	1933(1)	521(1)	3225(1)	25(1)
C(11)	3568(1)	919(1)	1416(1)	25(1)
C(12)	3222(1)	1458(1)	981(1)	29(1)
C(13)	3549(1)	1882(2)	651(1)	36(1)
C(14)	4198(1)	1800(2)	750(1)	39(1)
C(15)	4537(1)	1306(2)	1193(1)	35(1)
C(16)	4240(1)	862(1)	1537(1)	27(1)
C(21)	2523(1)	1618(1)	877(1)	29(1)
C(22)	2090(1)	1297(1)	402(1)	32(1)
C(23)	1446(1)	1510(2)	306(1)	35(1)
C(24)	1224(1)	2029(2)	662(1)	38(1)
C(25)	1660(1)	2337(1)	1132(1)	36(1)
C(26)	2309(1)	2139(1)	1251(1)	32(1)
C(31)	3271(1)	-1469(1)	2398(1)	22(1)
C(32)	2872(1)	-2136(1)	2506(1)	22(1)
C(33)	3148(1)	-2946(1)	2713(1)	29(1)
C(34)	3788(1)	-3117(1)	2798(1)	34(1)
C(35)	4178(1)	-2459(1)	2697(1)	36(1)
C(36)	3928(1)	-1640(1)	2509(1)	30(1)
C(41)	1802(1)	-1401(1)	2502(1)	23(1)
C(42)	2160(1)	-2084(1)	2354(1)	23(1)
C(43)	1832(1)	-2811(1)	2066(1)	31(1)
C(44)	1178(1)	-2885(2)	1936(1)	39(1)
C(45)	828(1)	-2216(2)	2084(1)	38(1)
C(46)	1135(1)	-1478(1)	2355(1)	30(1)
C(51)	4649(1)	425(1)	2040(1)	27(1)
C(52)	5000(1)	-348(1)	1995(1)	31(1)
C(53)	5418(1)	-700(1)	2466(1)	34(1)
C(54)	5490(1)	-332(2)	2981(1)	36(1)
C(55)	5135(1)	415(2)	3019(1)	34(1)
C(56)	4722(1)	802(1)	2557(1)	29(1)
C(61)	1577(1)	958(1)	3541(1)	26(1)
C(62)	1923(1)	1510(1)	3966(1)	30(1)
C(63)	1600(1)	1968(2)	4287(1)	39(1)
C(64)	948(1)	1894(2)	4185(1)	45(1)
C(65)	608(1)	1390(2)	3753(1)	38(1)
C(66)	907(1)	915(1)	3415(1)	30(1)
C(71)	2625(1)	1638(1)	4077(1)	30(1)
C(72)	2861(1)	2167(1)	3719(1)	35(1)
C(73)	3514(1)	2292(2)	3833(1)	41(1)
C(74)	3941(1)	1922(2)	4286(1)	44(1)
C(75)	3696(1)	1429(2)	4639(1)	42(1)
C(76)	3046(1)	1279(2)	4546(1)	36(1)
C(81)	486(1)	465(1)	2921(1)	31(1)
C(82)	400(1)	841(2)	2400(1)	35(1)
C(83)	-21(1)	439(2)	1947(1)	42(1)
C(84)	-364(1)	-308(2)	1994(1)	45(1)
C(85)	-283(1)	-664(2)	2512(1)	43(1)
C(86)	140(1)	-298(2)	2980(1)	36(1)
O(91)	3436(1)	-3935(1)	4559(1)	67(1)
O(92)	3401(1)	-2592(1)	5445(1)	61(1)
O(93)	2311(1)	-2624(1)	4295(1)	59(1)
O(94)	3638(1)	-1870(1)	4332(1)	67(1)
O(101)	2581(1)	5020(1)	2792(1)	69(1)

C(102)	1918(1)	4904(2)	2639(1)	58(1)
C(103)	1736(1)	4494(2)	2083(1)	68(1)
C(104)	2271(2)	4749(2)	1847(1)	65(1)
C(105)	2829(1)	4770(2)	2345(1)	66(1)
O(201)	1528(1)	-4013(2)	5510(1)	76(1)
C(202)	1630(1)	-4339(2)	6051(1)	59(1)
C(203)	1012(2)	-4708(2)	6094(1)	62(1)
C(204)	535(2)	-4147(3)	5677(2)	96(1)
C(205)	887(2)	-3935(3)	5262(2)	98(1)
C(221)	2296(1)	717(2)	-2(1)	45(1)
C(241)	528(1)	2244(2)	556(1)	52(1)
C(261)	2757(1)	2480(2)	1770(1)	39(1)
O(301)	807(3)	-3821(5)	510(2)	275(4)
C(302)	961(3)	-3831(4)	33(3)	164(3)
C(303)	1329(3)	-4626(6)	76(3)	200(4)
C(304)	1079(6)	-5219(4)	439(3)	227(5)
C(305)	846(3)	-4617(5)	748(2)	135(2)
C(521)	4908(1)	-814(2)	1456(1)	42(1)
C(541)	5938(1)	-730(2)	3486(1)	52(1)
C(561)	4360(1)	1622(1)	2636(1)	36(1)
C(721)	2425(1)	2577(2)	3217(1)	47(1)
C(741)	4649(1)	2045(2)	4385(1)	63(1)
C(761)	2809(1)	738(2)	4950(1)	52(1)
C(821)	750(1)	1666(2)	2319(1)	45(1)
C(841)	-803(1)	-740(2)	1489(1)	65(1)
C(861)	241(1)	-743(2)	3528(1)	51(1)
C(911)	3190(2)	-4414(2)	4054(1)	70(1)
C(912)	3613(2)	-5161(3)	4067(2)	112(2)
C(913)	4068(2)	-5173(3)	4571(2)	118(2)
C(914)	3920(2)	-4450(2)	4924(1)	73(1)
C(921)	3099(1)	-3105(2)	5784(1)	60(1)
C(922)	2785(2)	-2437(2)	6055(1)	74(1)
C(923)	3210(2)	-1646(3)	6121(2)	97(1)
C(924)	3575(2)	-1781(3)	5719(2)	112(2)
C(931)	1840(2)	-3059(3)	4492(1)	88(1)
C(932)	1255(2)	-3119(3)	4036(1)	92(1)
C(933)	1476(2)	-3000(3)	3539(1)	101(1)
C(934)	2031(2)	-2397(3)	3726(1)	83(1)
C(941)	3447(2)	-994(3)	4122(3)	135(2)
C(942)	3969(3)	-606(3)	3967(2)	131(2)
C(943)	4473(2)	-1263(3)	4044(2)	90(1)
C(944)	4176(1)	-2098(2)	4157(1)	68(1)

Tabelle E.37: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **13**.

Al-N(4)	1,9429(15)	C(13)-C(12)-C(11)	118,63(18)
Al-N(3)	1,9498(15)	C(13)-C(12)-C(21)	119,05(18)
Al-H(1)	1,48(2)	C(11)-C(12)-C(21)	122,28(15)
Al-H(2)	1,53(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121,4(2)
Li-O(93)	1,911(5)	C(13)-C(14)-C(15)	119,60(17)
Li-O(94)	1,921(5)	C(14)-C(15)-C(16)	121,85(18)
Li-O(92)	1,935(5)	C(15)-C(16)-C(11)	118,00(18)
Li-O(91)	1,941(5)	C(15)-C(16)-C(51)	118,10(17)
N(1)-N(2)	1,275(2)	C(11)-C(16)-C(51)	123,66(15)

N(1)–C(11)	1,424(2)	C(22)–C(21)–C(26)	119,93(18)
N(2)–N(3)	1,3449(19)	C(22)–C(21)–C(12)	121,04(17)
N(3)–C(31)	1,407(2)	C(26)–C(21)–C(12)	118,96(18)
N(4)–N(5)	1,3529(19)	C(21)–C(22)–C(23)	118,92(19)
N(4)–C(41)	1,409(2)	C(21)–C(22)–C(221)	121,75(19)
N(5)–N(6)	1,272(2)	C(23)–C(22)–C(221)	119,3(2)
N(6)–C(61)	1,423(2)	C(24)–C(23)–C(22)	122,3(2)
C(11)–C(12)	1,410(3)	C(23)–C(24)–C(25)	117,99(19)
C(11)–C(16)	1,419(2)	C(23)–C(24)–C(241)	121,7(2)
C(12)–C(13)	1,397(3)	C(25)–C(24)–C(241)	120,3(2)
C(12)–C(21)	1,499(3)	C(24)–C(25)–C(26)	122,09(19)
C(13)–C(14)	1,379(3)	C(25)–C(26)–C(21)	118,7(2)
C(14)–C(15)	1,381(3)	C(25)–C(26)–C(261)	119,68(18)
C(15)–C(16)	1,395(3)	C(21)–C(26)–C(261)	121,57(18)
C(16)–C(51)	1,494(3)	C(32)–C(31)–N(3)	121,60(15)
C(21)–C(22)	1,397(3)	C(32)–C(31)–C(36)	118,83(17)
C(21)–C(26)	1,409(3)	N(3)–C(31)–C(36)	119,57(16)
C(22)–C(23)	1,400(3)	C(33)–C(32)–C(31)	118,16(16)
C(22)–C(221)	1,507(3)	C(33)–C(32)–C(42)	116,86(15)
C(23)–C(24)	1,381(3)	C(31)–C(32)–C(42)	124,57(16)
C(24)–C(25)	1,385(3)	C(34)–C(33)–C(32)	122,38(18)
C(24)–C(241)	1,509(3)	C(35)–C(34)–C(33)	119,23(19)
C(25)–C(26)	1,400(3)	C(34)–C(35)–C(36)	120,11(18)
C(26)–C(261)	1,500(3)	C(35)–C(36)–C(31)	121,19(18)
C(31)–C(32)	1,409(2)	C(42)–C(41)–C(46)	118,75(17)
C(31)–C(36)	1,411(2)	C(42)–C(41)–N(4)	121,62(16)
C(32)–C(33)	1,400(3)	C(46)–C(41)–N(4)	119,61(16)
C(32)–C(42)	1,501(2)	C(41)–C(42)–C(43)	118,03(16)
C(33)–C(34)	1,383(3)	C(41)–C(42)–C(32)	125,80(16)
C(34)–C(35)	1,380(3)	C(43)–C(42)–C(32)	116,06(15)
C(35)–C(36)	1,384(3)	C(44)–C(43)–C(42)	122,41(18)
C(41)–C(42)	1,407(2)	C(43)–C(44)–C(45)	119,5(2)
C(41)–C(46)	1,409(3)	C(44)–C(45)–C(46)	119,60(19)
C(42)–C(43)	1,404(3)	C(45)–C(46)–C(41)	121,70(18)
C(43)–C(44)	1,382(3)	C(56)–C(51)–C(52)	118,98(19)
C(44)–C(45)	1,382(3)	C(56)–C(51)–C(16)	120,43(18)
C(45)–C(46)	1,384(3)	C(52)–C(51)–C(16)	120,47(17)
C(51)–C(56)	1,397(3)	C(53)–C(52)–C(51)	119,26(19)
C(51)–C(52)	1,420(3)	C(53)–C(52)–C(521)	119,44(19)
C(52)–C(53)	1,393(3)	C(51)–C(52)–C(521)	121,25(19)
C(52)–C(521)	1,500(3)	C(54)–C(53)–C(52)	122,03(19)
C(53)–C(54)	1,387(3)	C(55)–C(54)–C(53)	118,0(2)
C(54)–C(55)	1,388(3)	C(55)–C(54)–C(541)	120,8(2)
C(54)–C(541)	1,506(3)	C(53)–C(54)–C(541)	121,3(2)
C(55)–C(56)	1,395(3)	C(54)–C(55)–C(56)	122,0(2)
C(56)–C(561)	1,513(3)	C(55)–C(56)–C(51)	119,74(19)
C(61)–C(62)	1,407(3)	C(55)–C(56)–C(561)	118,42(18)
C(61)–C(66)	1,413(3)	C(51)–C(56)–C(561)	121,84(19)
C(62)–C(63)	1,398(3)	C(62)–C(61)–C(66)	120,39(16)
C(62)–C(71)	1,497(3)	C(62)–C(61)–N(6)	116,18(16)
C(63)–C(64)	1,384(3)	C(66)–C(61)–N(6)	123,21(17)
C(64)–C(65)	1,372(3)	C(63)–C(62)–C(61)	119,17(18)
C(65)–C(66)	1,408(3)	C(63)–C(62)–C(71)	118,83(18)
C(66)–C(81)	1,498(3)	C(61)–C(62)–C(71)	121,99(16)
C(71)–C(76)	1,397(3)	C(64)–C(63)–C(62)	120,7(2)

C(71)–C(72)	1,410(3)	C(65)–C(64)–C(63)	119,99(18)
C(72)–C(73)	1,393(3)	C(64)–C(65)–C(66)	121,77(19)
C(72)–C(721)	1,496(3)	C(65)–C(66)–C(61)	117,81(19)
C(73)–C(74)	1,383(3)	C(65)–C(66)–C(81)	117,20(17)
C(74)–C(75)	1,381(3)	C(61)–C(66)–C(81)	124,78(16)
C(74)–C(741)	1,512(3)	C(76)–C(71)–C(72)	119,63(19)
C(75)–C(76)	1,396(3)	C(76)–C(71)–C(62)	120,90(18)
C(76)–C(761)	1,510(3)	C(72)–C(71)–C(62)	119,39(19)
C(81)–C(82)	1,401(3)	C(73)–C(72)–C(71)	118,7(2)
C(81)–C(86)	1,410(3)	C(73)–C(72)–C(721)	119,94(19)
C(82)–C(83)	1,398(3)	C(71)–C(72)–C(721)	121,3(2)
C(82)–C(821)	1,506(3)	C(74)–C(73)–C(72)	122,6(2)
C(83)–C(84)	1,378(3)	C(75)–C(74)–C(73)	117,4(2)
C(84)–C(85)	1,383(3)	C(75)–C(74)–C(741)	121,4(2)
C(84)–C(841)	1,521(3)	C(73)–C(74)–C(741)	121,1(2)
C(85)–C(86)	1,400(3)	C(74)–C(75)–C(76)	122,5(2)
C(86)–C(861)	1,502(3)	C(75)–C(76)–C(71)	119,02(19)
O(91)–C(914)	1,428(3)	C(75)–C(76)–C(761)	119,8(2)
O(91)–C(911)	1,439(3)	C(71)–C(76)–C(761)	121,15(19)
O(92)–C(924)	1,409(4)	C(82)–C(81)–C(86)	119,6(2)
O(92)–C(921)	1,444(3)	C(82)–C(81)–C(66)	119,62(19)
O(93)–C(931)	1,422(3)	C(86)–C(81)–C(66)	120,63(19)
O(93)–C(934)	1,444(4)	C(83)–C(82)–C(81)	119,0(2)
O(94)–C(944)	1,410(3)	C(83)–C(82)–C(821)	119,5(2)
O(94)–C(941)	1,444(4)	C(81)–C(82)–C(821)	121,6(2)
O(101)–C(102)	1,406(3)	C(84)–C(83)–C(82)	122,5(2)
O(101)–C(105)	1,433(3)	C(83)–C(84)–C(85)	118,0(2)
C(102)–C(103)	1,489(4)	C(83)–C(84)–C(841)	120,8(2)
C(103)–C(104)	1,504(4)	C(85)–C(84)–C(841)	121,2(2)
C(104)–C(105)	1,494(4)	C(84)–C(85)–C(86)	122,1(2)
O(201)–C(205)	1,375(4)	C(85)–C(86)–C(81)	118,9(2)
O(201)–C(202)	1,413(3)	C(85)–C(86)–C(861)	120,0(2)
C(202)–C(203)	1,495(4)	C(81)–C(86)–C(861)	121,0(2)
C(203)–C(204)	1,523(5)	C(914)–O(91)–C(911)	109,3(2)
C(204)–C(205)	1,499(4)	C(914)–O(91)–Li	127,6(2)
O(301)–C(305)	1,338(8)	C(911)–O(91)–Li	122,6(2)
O(301)–C(302)	1,341(7)	C(924)–O(92)–C(921)	106,3(2)
C(302)–C(303)	1,434(7)	C(924)–O(92)–Li	123,5(3)
C(303)–C(304)	1,490(10)	C(921)–O(92)–Li	123,2(2)
C(304)–C(305)	1,386(9)	C(931)–O(93)–C(934)	108,0(2)
C(911)–C(912)	1,454(4)	C(931)–O(93)–Li	122,4(2)
C(912)–C(913)	1,386(6)	C(934)–O(93)–Li	126,3(2)
C(913)–C(914)	1,503(5)	C(944)–O(94)–C(941)	106,9(2)
C(921)–C(922)	1,491(4)	C(944)–O(94)–Li	122,1(2)
C(922)–C(923)	1,496(5)	C(941)–O(94)–Li	129,9(2)
C(923)–C(924)	1,469(4)	C(102)–O(101)–C(105)	109,5(2)
C(931)–C(932)	1,473(5)	O(101)–C(102)–C(103)	107,6(2)
C(932)–C(933)	1,478(5)	C(102)–C(103)–C(104)	103,4(2)
C(933)–C(934)	1,488(5)	C(105)–C(104)–C(103)	102,5(2)
C(941)–C(942)	1,433(6)	O(101)–C(105)–C(104)	105,9(2)
C(942)–C(943)	1,455(6)	C(205)–O(201)–C(202)	110,0(2)
C(943)–C(944)	1,482(4)	O(201)–C(202)–C(203)	107,2(2)
N(4)–Al–N(3)	95,05(7)	C(202)–C(203)–C(204)	101,7(2)
N(4)–Al–H(1)	117,0(8)	C(205)–C(204)–C(203)	102,6(3)
N(3)–Al–H(1)	100,6(8)	O(201)–C(205)–C(204)	108,5(3)

N(4)–Al–H(2)	102,0(8)	C(305)–O(301)–C(302)	113,3(6)
N(3)–Al–H(2)	117,0(8)	O(301)–C(302)–C(303)	102,4(6)
H(1)–Al–H(2)	122,4(12)	C(302)–C(303)–C(304)	104,9(5)
O(93)–Li–O(94)	108,0(2)	C(305)–C(304)–C(303)	102,1(5)
O(93)–Li–O(92)	113,6(2)	O(301)–C(305)–C(304)	108,8(5)
O(94)–Li–O(92)	111,9(3)	O(91)–C(911)–C(912)	106,8(3)
O(93)–Li–O(91)	106,6(3)	C(913)–C(912)–C(911)	108,8(3)
O(94)–Li–O(91)	113,3(2)	C(912)–C(913)–C(914)	108,7(3)
O(92)–Li–O(91)	103,4(2)	O(91)–C(914)–C(913)	104,7(3)
N(2)–N(1)–C(11)	113,38(14)	O(92)–C(921)–C(922)	104,7(2)
N(1)–N(2)–N(3)	110,87(14)	C(921)–C(922)–C(923)	103,9(2)
N(2)–N(3)–C(31)	111,85(13)	C(924)–C(923)–C(922)	104,6(3)
N(2)–N(3)–Al	114,10(11)	O(92)–C(924)–C(923)	109,7(3)
C(31)–N(3)–Al	127,49(11)	O(93)–C(931)–C(932)	108,1(3)
N(5)–N(4)–C(41)	112,35(14)	C(931)–C(932)–C(933)	104,1(3)
N(5)–N(4)–Al	112,45(12)	C(934)–C(933)–C(932)	103,4(3)
C(41)–N(4)–Al	125,96(11)	O(93)–C(934)–C(933)	104,9(2)
N(6)–N(5)–N(4)	110,85(14)	O(94)–C(941)–C(942)	107,6(3)
N(5)–N(6)–C(61)	113,56(14)	C(941)–C(942)–C(943)	108,4(3)
C(12)–C(11)–C(16)	120,39(15)	C(942)–C(943)–C(944)	104,5(3)
C(12)–C(11)–N(1)	116,50(16)	O(94)–C(944)–C(943)	107,4(3)
C(16)–C(11)–N(1)	122,90(17)		

E.3.13 (Me₄ter)₂N₃ZnMe (14)**Tabelle E.38:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 14.

Summenformel	C ₄₅ H ₄₅ N ₃ Zn
Molmasse	693,21 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Metrik	a = 36,148(2) Å, α = 90,00° b = 11,2254(6) Å, β = 91,974(2)° c = 18,7358(11) Å, γ = 90,00°
Zellvolumen	7598,1(7) Å ³
Z	8
Röntgenografische Dichte	1,212 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,681 mm ⁻¹
F(000)	2928
Messbereich	1,90 < Θ < 28,02 -47 ≤ h ≤ 47, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	139972
Unabhängige Reflexe / R _{int}	9135
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6770
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,5%
Anzahl Parameter (N _p)	451
Restraints	0
GOF	1,029
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0355, wR2 = 0,0973
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0539, wR2 = 0,1053
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,500 / -0,397 e Å ⁻³

Tabelle E.39: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung 14.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Zn	9232(1)	8865(1)	3765(1)	38(1)
N(1)	8658(1)	8765(1)	3632(1)	24(1)
N(2)	8590(1)	9122(1)	4274(1)	23(1)
N(3)	8909(1)	9308(1)	4600(1)	24(1)
C(1)	9697(1)	8484(2)	3345(1)	57(1)
C(11)	8355(1)	8491(1)	3166(1)	24(1)
C(12)	8379(1)	7422(1)	2777(1)	27(1)
C(13)	8108(1)	7172(1)	2254(1)	33(1)

C(14)	7816(1)	7946(2)	2120(1)	37(1)
C(15)	7798(1)	9010(2)	2500(1)	33(1)
C(16)	8065(1)	9310(1)	3023(1)	26(1)
C(21)	8699(1)	6596(1)	2906(1)	32(1)
C(22)	8807(1)	6207(1)	3586(1)	38(1)
C(23)	9112(1)	5456(2)	3694(1)	50(1)
C(24)	9311(1)	5120(2)	3106(1)	55(1)
C(25)	9209(1)	5480(2)	2424(1)	51(1)
C(26)	8899(1)	6199(1)	2325(1)	38(1)
C(31)	8914(1)	9924(1)	5259(1)	24(1)
C(32)	9174(1)	10855(1)	5326(1)	26(1)
C(33)	9231(1)	11406(1)	5985(1)	32(1)
C(34)	9022(1)	11083(1)	6561(1)	33(1)
C(35)	8748(1)	10225(1)	6475(1)	31(1)
C(36)	8693(1)	9616(1)	5832(1)	26(1)
C(41)	9383(1)	11261(1)	4695(1)	26(1)
C(42)	9205(1)	11457(1)	4033(1)	29(1)
C(43)	9401(1)	11813(1)	3444(1)	32(1)
C(44)	9781(1)	12008(1)	3535(1)	34(1)
C(45)	9965(1)	11851(1)	4189(1)	33(1)
C(46)	9764(1)	11460(1)	4764(1)	30(1)
C(51)	8402(1)	8671(1)	5794(1)	29(1)
C(52)	8488(1)	7480(2)	5671(1)	35(1)
C(53)	8211(1)	6608(2)	5683(1)	45(1)
C(54)	7849(1)	6961(2)	5805(1)	49(1)
C(55)	7758(1)	8135(2)	5924(1)	42(1)
C(56)	8038(1)	8984(2)	5921(1)	33(1)
C(61)	8063(1)	10533(1)	3347(1)	27(1)
C(62)	7999(1)	10745(1)	4065(1)	31(1)
C(63)	8025(1)	11886(2)	4350(1)	37(1)
C(64)	8114(1)	12830(2)	3902(1)	37(1)
C(65)	8166(1)	12656(1)	3180(1)	32(1)
C(66)	8138(1)	11505(1)	2909(1)	29(1)
C(231)	9223(1)	5014(2)	4430(1)	79(1)
C(251)	9434(1)	5123(2)	1786(2)	83(1)
C(431)	9208(1)	11959(2)	2725(1)	45(1)
C(451)	10376(1)	12067(2)	4270(1)	50(1)
C(531)	8307(1)	5312(2)	5570(1)	71(1)
C(551)	7363(1)	8497(2)	6063(1)	62(1)
C(631)	7977(1)	12084(2)	5137(1)	58(1)
C(651)	8254(1)	13693(2)	2699(1)	44(1)

Tabelle E.40: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] in Verbindung 14.

Zn–C(1)	1,9291(17)	C(13)–C(12)–C(21)	120,75(14)
Zn–N(3)	2,0442(12)	C(11)–C(12)–C(21)	120,30(14)
Zn–N(1)	2,0819(13)	C(14)–C(13)–C(12)	121,06(15)
N(1)–N(2)	1,2988(17)	C(13)–C(14)–C(15)	119,66(16)
N(1)–C(11)	1,4116(19)	C(16)–C(15)–C(14)	121,52(16)
N(2)–N(3)	1,3050(17)	C(15)–C(16)–C(11)	117,93(14)
N(3)–C(31)	1,4153(18)	C(15)–C(16)–C(61)	119,50(14)
C(11)–C(12)	1,408(2)	C(11)–C(16)–C(61)	122,15(14)
C(11)–C(16)	1,414(2)	C(22)–C(21)–C(26)	118,47(16)
C(12)–C(13)	1,390(2)	C(22)–C(21)–C(12)	122,33(14)

C(12)–C(21)	1,496(2)	C(26)–C(21)–C(12)	119,20(16)
C(13)–C(14)	1,382(2)	C(21)–C(22)–C(23)	121,18(17)
C(14)–C(15)	1,394(2)	C(24)–C(23)–C(22)	118,45(19)
C(15)–C(16)	1,392(2)	C(24)–C(23)–C(231)	120,6(2)
C(16)–C(61)	1,501(2)	C(22)–C(23)–C(231)	120,98(19)
C(21)–C(22)	1,389(2)	C(25)–C(24)–C(23)	121,90(19)
C(21)–C(26)	1,401(2)	C(24)–C(25)–C(26)	118,83(18)
C(22)–C(23)	1,399(3)	C(24)–C(25)–C(251)	121,2(2)
C(23)–C(24)	1,387(3)	C(26)–C(25)–C(251)	120,0(2)
C(23)–C(231)	1,506(3)	C(25)–C(26)–C(21)	121,10(19)
C(24)–C(25)	1,378(3)	C(36)–C(31)–C(32)	120,69(13)
C(25)–C(26)	1,390(3)	C(36)–C(31)–N(3)	123,94(13)
C(25)–C(251)	1,522(3)	C(32)–C(31)–N(3)	115,28(12)
C(31)–C(36)	1,4022(19)	C(33)–C(32)–C(31)	119,08(14)
C(31)–C(32)	1,410(2)	C(33)–C(32)–C(41)	120,28(13)
C(32)–C(33)	1,389(2)	C(31)–C(32)–C(41)	120,63(13)
C(32)–C(41)	1,495(2)	C(34)–C(33)–C(32)	120,58(14)
C(33)–C(34)	1,385(2)	C(33)–C(34)–C(35)	119,76(15)
C(34)–C(35)	1,387(2)	C(34)–C(35)–C(36)	121,42(14)
C(35)–C(36)	1,393(2)	C(35)–C(36)–C(31)	118,23(13)
C(36)–C(51)	1,494(2)	C(35)–C(36)–C(51)	118,01(13)
C(41)–C(42)	1,395(2)	C(31)–C(36)–C(51)	123,76(13)
C(41)–C(46)	1,397(2)	C(42)–C(41)–C(46)	118,68(14)
C(42)–C(43)	1,390(2)	C(42)–C(41)–C(32)	121,43(13)
C(43)–C(44)	1,396(2)	C(46)–C(41)–C(32)	119,88(14)
C(43)–C(431)	1,505(2)	C(43)–C(42)–C(41)	121,29(14)
C(44)–C(45)	1,385(2)	C(42)–C(43)–C(44)	118,32(16)
C(45)–C(46)	1,391(2)	C(42)–C(43)–C(431)	120,70(15)
C(45)–C(451)	1,507(2)	C(44)–C(43)–C(431)	120,97(15)
C(51)–C(56)	1,390(2)	C(45)–C(44)–C(43)	121,89(14)
C(51)–C(52)	1,393(2)	C(44)–C(45)–C(46)	118,54(14)
C(52)–C(53)	1,399(2)	C(44)–C(45)–C(451)	120,72(15)
C(53)–C(54)	1,394(3)	C(46)–C(45)–C(451)	120,72(16)
C(53)–C(531)	1,512(3)	C(45)–C(46)–C(41)	121,23(16)
C(54)–C(55)	1,379(3)	C(56)–C(51)–C(52)	119,11(15)
C(55)–C(56)	1,392(2)	C(56)–C(51)–C(36)	118,80(14)
C(55)–C(551)	1,513(3)	C(52)–C(51)–C(36)	122,01(14)
C(61)–C(62)	1,395(2)	C(51)–C(52)–C(53)	120,41(17)
C(61)–C(66)	1,397(2)	C(54)–C(53)–C(52)	118,64(18)
C(62)–C(63)	1,389(2)	C(54)–C(53)–C(531)	121,11(18)
C(63)–C(64)	1,395(2)	C(52)–C(53)–C(531)	120,25(19)
C(63)–C(631)	1,508(2)	C(55)–C(54)–C(53)	122,01(16)
C(64)–C(65)	1,386(2)	C(54)–C(55)–C(56)	118,30(17)
C(65)–C(66)	1,391(2)	C(54)–C(55)–C(551)	121,16(17)
C(65)–C(651)	1,513(2)	C(56)–C(55)–C(551)	120,55(19)
C(1)–Zn–N(3)	153,36(8)	C(51)–C(56)–C(55)	121,51(17)
C(1)–Zn–N(1)	144,88(7)	C(62)–C(61)–C(66)	118,38(14)
N(3)–Zn–N(1)	60,86(5)	C(62)–C(61)–C(16)	123,36(14)
N(2)–N(1)–C(11)	118,07(12)	C(66)–C(61)–C(16)	118,24(14)
N(2)–N(1)–Zn	95,39(9)	C(63)–C(62)–C(61)	121,09(15)
C(11)–N(1)–Zn	146,55(9)	C(62)–C(63)–C(64)	118,90(15)
N(1)–N(2)–N(3)	106,79(11)	C(62)–C(63)–C(631)	120,16(16)
N(2)–N(3)–C(31)	118,03(11)	C(64)–C(63)–C(631)	120,86(16)
N(2)–N(3)–Zn	96,96(9)	C(65)–C(64)–C(63)	121,44(15)
C(31)–N(3)–Zn	142,90(9)	C(64)–C(65)–C(66)	118,48(15)

C(12)–C(11)–N(1)	116,54(13)	C(64)–C(65)–C(651)	120,80(15)
C(12)–C(11)–C(16)	120,88(14)	C(66)–C(65)–C(651)	120,72(16)
N(1)–C(11)–C(16)	122,06(13)	C(65)–C(66)–C(61)	121,62(15)
C(13)–C(12)–C(11)	118,91(15)		

E.3.14 Dmp₂N₃ZnMe (15)

Tabelle E.41: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **15**.

Summenformel	C ₉₈ H ₁₀₆ N ₆ Zn ₂
Molmasse	1498,63 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Metrik	a = 10,8620(3) Å, α = 82,994(2) b = 16,4533(4) Å, β = 89,083(2) c = 23,9100(7) Å, γ = 80,056(2)
Zellvolumen	4177,4(2) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,191 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,624 mm ⁻¹
F(000)	1592
Messbereich	1,44 < Θ < 29,53 -15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -32 ≤ l ≤ 33
Gemessene Reflexe	156995
Unabhängige Reflexe / R _{int}	23182
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	15966
Vollständigkeit bis Θ_{\max}	99,3%
Anzahl Parameter (N _p)	976
Restraints	0
GOF	1,016
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0457, wR2 = 0,1298
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0701, wR2 = 0,1385
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,775 / -0,921 e Å ⁻³

Tabelle E.42: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) von Verbindung 15.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Zn(1)	2409(1)	739(1)	4286(1)	35(1)
Zn(2)	2733(1)	3701(1)	9379(1)	37(1)
N(1)	3153(1)	1571(1)	3776(1)	22(1)
N(2)	2232(1)	2208(1)	3765(1)	21(1)
N(3)	1431(1)	2013(1)	4139(1)	23(1)
N(4)	1539(1)	2935(1)	9145(1)	20(1)
N(5)	2187(1)	2717(1)	8706(1)	19(1)
N(6)	3157(1)	3102(1)	8684(1)	20(1)
C(1)	1974(2)	-229(1)	4734(1)	44(1)
C(2)	3103(3)	4429(2)	9903(1)	57(1)
C(11)	4173(1)	1627(1)	3404(1)	21(1)
C(12)	4737(2)	882(1)	3209(1)	23(1)
C(13)	5737(2)	876(1)	2837(1)	29(1)
C(14)	6184(2)	1600(1)	2660(1)	30(1)
C(15)	5671(2)	2328(1)	2874(1)	26(1)
C(16)	4686(2)	2361(1)	3257(1)	22(1)
C(21)	4288(2)	80(1)	3399(1)	24(1)
C(22)	4869(2)	-451(1)	3862(1)	30(1)
C(23)	4470(2)	-1205(1)	4025(1)	36(1)
C(24)	3486(2)	-1439(1)	3753(1)	36(1)
C(25)	2930(2)	-912(1)	3295(1)	34(1)
C(26)	3331(2)	-162(1)	3105(1)	28(1)
C(31)	265(2)	2558(1)	4160(1)	25(1)
C(32)	-632(2)	2632(1)	3732(1)	30(1)
C(33)	-1804(2)	3106(1)	3798(1)	44(1)
C(34)	-2104(2)	3492(2)	4282(1)	49(1)
C(35)	-1214(2)	3410(1)	4701(1)	43(1)
C(36)	-20(2)	2949(1)	4651(1)	29(1)
C(41)	-381(2)	2200(1)	3214(1)	27(1)
C(42)	49(2)	2626(1)	2723(1)	32(1)
C(43)	178(2)	2242(1)	2231(1)	36(1)
C(44)	-103(2)	1453(1)	2211(1)	33(1)
C(45)	-512(2)	1044(1)	2702(1)	32(1)
C(46)	-658(2)	1405(1)	3204(1)	30(1)
C(51)	933(2)	2942(1)	5093(1)	27(1)
C(52)	1535(2)	3633(1)	5081(1)	29(1)
C(53)	2369(2)	3662(1)	5511(1)	32(1)
C(54)	2638(2)	3022(1)	5951(1)	32(1)
C(55)	2045(2)	2335(1)	5949(1)	34(1)
C(56)	1195(2)	2286(1)	5533(1)	31(1)
C(61)	4344(2)	3144(1)	3527(1)	23(1)
C(62)	4632(2)	3137(1)	4101(1)	27(1)
C(63)	4484(2)	3884(1)	4330(1)	33(1)
C(64)	4070(2)	4638(1)	4019(1)	37(1)
C(65)	3770(2)	4638(1)	3454(1)	37(1)
C(66)	3903(2)	3912(1)	3200(1)	28(1)
C(71)	388(1)	2659(1)	9258(1)	20(1)
C(72)	146(2)	2433(1)	9832(1)	24(1)
C(73)	-1007(2)	2218(1)	9985(1)	31(1)
C(74)	-1903(2)	2213(1)	9584(1)	35(1)
C(75)	-1663(2)	2432(1)	9020(1)	29(1)

C(76)	-527(2)	2668(1)	8846(1)	22(1)
C(81)	1107(2)	2406(1)	10276(1)	24(1)
C(82)	1105(2)	3075(1)	10585(1)	29(1)
C(83)	2002(2)	3015(1)	11005(1)	34(1)
C(84)	2895(2)	2302(1)	11132(1)	38(1)
C(85)	2873(2)	1642(1)	10825(1)	38(1)
C(86)	2000(2)	1678(1)	10401(1)	31(1)
C(91)	-414(1)	2976(1)	8235(1)	22(1)
C(92)	-483(2)	3829(1)	8063(1)	26(1)
C(93)	-513(2)	4112(1)	7487(1)	32(1)
C(94)	-452(2)	3574(1)	7078(1)	32(1)
C(95)	-369(2)	2735(1)	7256(1)	31(1)
C(96)	-365(2)	2424(1)	7826(1)	25(1)
C(101)	4108(1)	2923(1)	8284(1)	20(1)
C(102)	4704(2)	3593(1)	8073(1)	22(1)
C(103)	5726(2)	3453(1)	7717(1)	28(1)
C(104)	6144(2)	2669(1)	7559(1)	31(1)
C(105)	5556(2)	2016(1)	7766(1)	28(1)
C(106)	4545(2)	2122(1)	8136(1)	22(1)
C(107)	4253(2)	4452(1)	8230(1)	23(1)
C(108)	3237(2)	4962(1)	7943(1)	31(1)
C(109)	2829(2)	5755(1)	8094(1)	37(1)
C(110)	3409(2)	6059(1)	8515(1)	32(1)
C(111)	4442(2)	5554(1)	8781(1)	32(1)
C(112)	4875(2)	4754(1)	8648(1)	28(1)
C(113)	2604(2)	4652(2)	7472(1)	56(1)
C(114)	2937(2)	6917(1)	8677(1)	45(1)
C(115)	5975(2)	4219(1)	8959(1)	47(1)
C(116)	4092(2)	1350(1)	8396(1)	21(1)
C(117)	3314(2)	964(1)	8093(1)	23(1)
C(118)	3002(2)	210(1)	8332(1)	26(1)
C(119)	3452(2)	-173(1)	8855(1)	28(1)
C(120)	4225(2)	219(1)	9144(1)	30(1)
C(121)	4549(2)	975(1)	8928(1)	27(1)
C(122)	2844(2)	1349(1)	7513(1)	32(1)
C(123)	3099(2)	-985(1)	9112(1)	43(1)
C(124)	5373(2)	1382(1)	9264(1)	48(1)
C(221)	5898(2)	-210(1)	4189(1)	47(1)
C(241)	3033(2)	-2242(1)	3958(1)	49(1)
C(261)	2771(2)	364(1)	2586(1)	45(1)
C(421)	397(2)	3470(1)	2733(1)	46(1)
C(441)	59(2)	1052(2)	1674(1)	46(1)
C(461)	-1133(2)	941(1)	3725(1)	44(1)
C(521)	1278(2)	4337(1)	4608(1)	39(1)
C(541)	3502(2)	3081(2)	6429(1)	45(1)
C(561)	527(2)	1547(1)	5566(1)	43(1)
C(621)	5126(2)	2345(1)	4468(1)	40(1)
C(641)	3961(2)	5446(1)	4279(1)	55(1)
C(661)	3600(2)	3965(1)	2581(1)	39(1)
C(821)	146(2)	3863(1)	10465(1)	44(1)
C(841)	3837(2)	2249(2)	11599(1)	55(1)
C(861)	1966(2)	936(2)	10089(1)	53(1)
C(921)	-512(2)	4447(1)	8484(1)	39(1)
C(941)	-473(2)	3905(2)	6459(1)	49(1)
C(961)	-312(2)	1502(1)	7997(1)	38(1)

Tabelle E.43: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **15**.

Zn(1)–C(1)	1,9312(19)	C(11)–C(16)–C(61)	124,83(14)
Zn(1)–N(1)	1,9909(13)	C(26)–C(21)–C(22)	119,69(16)
Zn(1)–N(3)	2,1692(14)	C(26)–C(21)–C(12)	120,61(15)
Zn(2)–C(2)	1,927(2)	C(22)–C(21)–C(12)	119,64(15)
Zn(2)–N(6)	2,0419(13)	C(23)–C(22)–C(21)	119,24(17)
Zn(2)–N(4)	2,0838(13)	C(23)–C(22)–C(221)	119,65(17)
N(1)–N(2)	1,3159(19)	C(21)–C(22)–C(221)	121,11(17)
N(1)–C(11)	1,4168(19)	C(24)–C(23)–C(22)	121,86(18)
N(2)–N(3)	1,2882(18)	C(25)–C(24)–C(23)	118,12(17)
N(3)–C(31)	1,425(2)	C(25)–C(24)–C(241)	121,24(19)
N(4)–N(5)	1,3061(18)	C(23)–C(24)–C(241)	120,63(19)
N(4)–C(71)	1,4133(19)	C(24)–C(25)–C(26)	121,89(17)
N(5)–N(6)	1,3167(17)	C(25)–C(26)–C(21)	119,10(17)
N(6)–C(101)	1,4144(19)	C(25)–C(26)–C(261)	120,52(17)
C(11)–C(12)	1,402(2)	C(21)–C(26)–C(261)	120,36(17)
C(11)–C(16)	1,420(2)	C(32)–C(31)–C(36)	120,74(16)
C(12)–C(13)	1,393(2)	C(32)–C(31)–N(3)	120,73(16)
C(12)–C(21)	1,502(2)	C(36)–C(31)–N(3)	118,15(15)
C(13)–C(14)	1,380(3)	C(33)–C(32)–C(31)	118,83(18)
C(14)–C(15)	1,383(3)	C(33)–C(32)–C(41)	118,85(17)
C(15)–C(16)	1,395(2)	C(31)–C(32)–C(41)	122,29(16)
C(16)–C(61)	1,499(2)	C(32)–C(33)–C(34)	121,2(2)
C(21)–C(26)	1,403(2)	C(35)–C(34)–C(33)	119,33(19)
C(21)–C(22)	1,408(2)	C(34)–C(35)–C(36)	121,49(19)
C(22)–C(23)	1,394(3)	C(35)–C(36)–C(31)	118,39(18)
C(22)–C(221)	1,508(3)	C(35)–C(36)–C(51)	119,05(17)
C(23)–C(24)	1,392(3)	C(31)–C(36)–C(51)	122,39(15)
C(24)–C(25)	1,388(3)	C(46)–C(41)–C(42)	119,90(17)
C(24)–C(241)	1,511(3)	C(46)–C(41)–C(32)	120,38(15)
C(25)–C(26)	1,400(3)	C(42)–C(41)–C(32)	119,55(17)
C(26)–C(261)	1,496(3)	C(43)–C(42)–C(41)	118,92(18)
C(31)–C(32)	1,404(2)	C(43)–C(42)–C(421)	120,59(18)
C(31)–C(36)	1,411(2)	C(41)–C(42)–C(421)	120,47(19)
C(32)–C(33)	1,390(3)	C(44)–C(43)–C(42)	122,09(17)
C(32)–C(41)	1,501(3)	C(45)–C(44)–C(43)	117,76(18)
C(33)–C(34)	1,395(3)	C(45)–C(44)–C(441)	121,45(19)
C(34)–C(35)	1,383(3)	C(43)–C(44)–C(441)	120,78(18)
C(35)–C(36)	1,397(3)	C(44)–C(45)–C(46)	122,12(18)
C(36)–C(51)	1,489(3)	C(41)–C(46)–C(45)	119,21(16)
C(41)–C(46)	1,395(3)	C(41)–C(46)–C(461)	120,74(17)
C(41)–C(42)	1,408(2)	C(45)–C(46)–C(461)	120,04(17)
C(42)–C(43)	1,395(3)	C(52)–C(51)–C(56)	119,66(17)
C(42)–C(421)	1,505(3)	C(52)–C(51)–C(36)	118,33(17)
C(43)–C(44)	1,391(3)	C(56)–C(51)–C(36)	121,93(16)
C(44)–C(45)	1,387(3)	C(53)–C(52)–C(51)	119,16(17)
C(44)–C(441)	1,508(3)	C(53)–C(52)–C(521)	120,44(17)
C(45)–C(46)	1,396(3)	C(51)–C(52)–C(521)	120,40(17)
C(46)–C(461)	1,512(3)	C(54)–C(53)–C(52)	122,12(17)
C(51)–C(52)	1,403(2)	C(53)–C(54)–C(55)	117,69(18)
C(51)–C(56)	1,406(3)	C(53)–C(54)–C(541)	121,38(17)
C(52)–C(53)	1,392(3)	C(55)–C(54)–C(541)	120,89(18)
C(52)–C(521)	1,509(3)	C(56)–C(55)–C(54)	122,06(18)
C(53)–C(54)	1,391(3)	C(55)–C(56)–C(51)	119,29(17)

C(54)–C(55)	1,394(3)	C(55)–C(56)–C(561)	120,01(18)
C(54)–C(541)	1,512(3)	C(51)–C(56)–C(561)	120,67(18)
C(55)–C(56)	1,387(3)	C(62)–C(61)–C(66)	119,12(16)
C(56)–C(561)	1,513(3)	C(62)–C(61)–C(16)	119,34(15)
C(61)–C(62)	1,410(2)	C(66)–C(61)–C(16)	120,92(15)
C(61)–C(66)	1,414(2)	C(63)–C(62)–C(61)	119,31(17)
C(62)–C(63)	1,389(3)	C(63)–C(62)–C(621)	118,89(17)
C(62)–C(621)	1,501(3)	C(61)–C(62)–C(621)	121,78(16)
C(63)–C(64)	1,374(3)	C(64)–C(63)–C(62)	122,66(19)
C(64)–C(65)	1,396(3)	C(63)–C(64)–C(65)	117,60(18)
C(64)–C(641)	1,519(3)	C(63)–C(64)–C(641)	121,3(2)
C(65)–C(66)	1,389(3)	C(65)–C(64)–C(641)	121,1(2)
C(66)–C(661)	1,511(3)	C(66)–C(65)–C(64)	122,41(18)
C(71)–C(76)	1,407(2)	C(65)–C(66)–C(61)	118,89(17)
C(71)–C(72)	1,412(2)	C(65)–C(66)–C(661)	119,32(17)
C(72)–C(73)	1,390(2)	C(61)–C(66)–C(661)	121,77(17)
C(72)–C(81)	1,493(2)	C(76)–C(71)–C(72)	120,31(14)
C(73)–C(74)	1,379(3)	C(76)–C(71)–N(4)	124,14(14)
C(74)–C(75)	1,386(2)	C(72)–C(71)–N(4)	115,32(14)
C(75)–C(76)	1,398(2)	C(73)–C(72)–C(71)	119,14(15)
C(76)–C(91)	1,498(2)	C(73)–C(72)–C(81)	119,49(14)
C(81)–C(82)	1,397(2)	C(71)–C(72)–C(81)	121,36(14)
C(81)–C(86)	1,409(3)	C(74)–C(73)–C(72)	120,97(16)
C(82)–C(83)	1,395(3)	C(73)–C(74)–C(75)	119,87(16)
C(82)–C(821)	1,516(3)	C(74)–C(75)–C(76)	121,27(16)
C(83)–C(84)	1,393(3)	C(75)–C(76)–C(71)	118,40(14)
C(84)–C(85)	1,386(3)	C(75)–C(76)–C(91)	116,87(14)
C(84)–C(841)	1,511(3)	C(71)–C(76)–C(91)	124,57(14)
C(85)–C(86)	1,388(3)	C(82)–C(81)–C(86)	119,59(16)
C(86)–C(861)	1,513(3)	C(82)–C(81)–C(72)	121,23(16)
C(91)–C(92)	1,403(2)	C(86)–C(81)–C(72)	119,13(16)
C(91)–C(96)	1,408(2)	C(83)–C(82)–C(81)	119,31(18)
C(92)–C(93)	1,396(2)	C(83)–C(82)–C(821)	119,85(18)
C(92)–C(921)	1,512(3)	C(81)–C(82)–C(821)	120,83(17)
C(93)–C(94)	1,392(3)	C(84)–C(83)–C(82)	121,79(18)
C(94)–C(95)	1,382(3)	C(85)–C(84)–C(83)	117,97(17)
C(94)–C(941)	1,513(2)	C(85)–C(84)–C(841)	121,5(2)
C(95)–C(96)	1,396(2)	C(83)–C(84)–C(841)	120,5(2)
C(96)–C(961)	1,513(3)	C(84)–C(85)–C(86)	122,04(19)
C(101)–C(106)	1,406(2)	C(85)–C(86)–C(81)	119,28(18)
C(101)–C(102)	1,409(2)	C(85)–C(86)–C(861)	120,86(19)
C(102)–C(103)	1,392(2)	C(81)–C(86)–C(861)	119,81(17)
C(102)–C(107)	1,505(2)	C(92)–C(91)–C(96)	119,51(15)
C(103)–C(104)	1,388(3)	C(92)–C(91)–C(76)	120,05(15)
C(104)–C(105)	1,380(2)	C(96)–C(91)–C(76)	120,14(15)
C(105)–C(106)	1,399(2)	C(93)–C(92)–C(91)	119,06(16)
C(106)–C(116)	1,501(2)	C(93)–C(92)–C(921)	119,27(16)
C(107)–C(108)	1,399(2)	C(91)–C(92)–C(921)	121,67(16)
C(107)–C(112)	1,400(2)	C(94)–C(93)–C(92)	122,18(17)
C(108)–C(109)	1,393(3)	C(95)–C(94)–C(93)	117,84(16)
C(108)–C(113)	1,513(3)	C(95)–C(94)–C(941)	121,66(19)
C(109)–C(110)	1,382(3)	C(93)–C(94)–C(941)	120,50(19)
C(110)–C(111)	1,387(3)	C(94)–C(95)–C(96)	122,15(17)
C(110)–C(114)	1,511(3)	C(95)–C(96)–C(91)	119,23(16)
C(111)–C(112)	1,391(3)	C(95)–C(96)–C(961)	119,89(16)

C(112)–C(115)	1,503(3)	C(91)–C(96)–C(961)	120,88(15)
C(116)–C(117)	1,400(2)	C(106)–C(101)–C(102)	120,22(14)
C(116)–C(121)	1,404(2)	C(106)–C(101)–N(6)	123,84(14)
C(117)–C(118)	1,394(2)	C(102)–C(101)–N(6)	115,65(14)
C(117)–C(122)	1,510(2)	C(103)–C(102)–C(101)	119,37(15)
C(118)–C(119)	1,386(3)	C(103)–C(102)–C(107)	119,80(14)
C(119)–C(120)	1,383(2)	C(101)–C(102)–C(107)	120,83(14)
C(119)–C(123)	1,509(2)	C(104)–C(103)–C(102)	120,75(15)
C(120)–C(121)	1,388(2)	C(105)–C(104)–C(103)	119,60(16)
C(121)–C(124)	1,502(3)	C(104)–C(105)–C(106)	121,63(16)
C(1)–Zn(1)–N(1)	168,19(8)	C(105)–C(106)–C(101)	118,39(14)
C(1)–Zn(1)–N(3)	131,29(8)	C(105)–C(106)–C(116)	116,91(15)
N(1)–Zn(1)–N(3)	60,48(5)	C(101)–C(106)–C(116)	124,37(14)
C(2)–Zn(2)–N(6)	151,15(8)	C(108)–C(107)–C(112)	119,83(16)
C(2)–Zn(2)–N(4)	147,66(8)	C(108)–C(107)–C(102)	119,78(15)
N(6)–Zn(2)–N(4)	61,18(5)	C(112)–C(107)–C(102)	120,34(15)
N(2)–N(1)–C(11)	119,09(13)	C(109)–C(108)–C(107)	119,20(17)
N(2)–N(1)–Zn(1)	99,31(9)	C(109)–C(108)–C(113)	120,86(18)
C(11)–N(1)–Zn(1)	140,76(11)	C(107)–C(108)–C(113)	119,94(17)
N(3)–N(2)–N(1)	107,54(13)	C(110)–C(109)–C(108)	121,93(18)
N(2)–N(3)–C(31)	118,34(14)	C(109)–C(110)–C(111)	117,92(17)
N(2)–N(3)–Zn(1)	91,83(9)	C(109)–C(110)–C(114)	120,94(19)
C(31)–N(3)–Zn(1)	146,13(11)	C(111)–C(110)–C(114)	121,14(19)
N(5)–N(4)–C(71)	119,42(13)	C(110)–C(111)–C(112)	122,16(18)
N(5)–N(4)–Zn(2)	95,41(9)	C(111)–C(112)–C(107)	118,91(17)
C(71)–N(4)–Zn(2)	144,96(11)	C(111)–C(112)–C(115)	120,39(17)
N(4)–N(5)–N(6)	106,38(12)	C(107)–C(112)–C(115)	120,69(17)
N(5)–N(6)–C(101)	119,77(12)	C(117)–C(116)–C(121)	119,86(15)
N(5)–N(6)–Zn(2)	97,03(9)	C(117)–C(116)–C(106)	120,80(14)
C(101)–N(6)–Zn(2)	142,68(10)	C(121)–C(116)–C(106)	119,08(14)
C(12)–C(11)–N(1)	115,85(14)	C(118)–C(117)–C(116)	118,85(15)
C(12)–C(11)–C(16)	119,77(14)	C(118)–C(117)–C(122)	120,73(15)
N(1)–C(11)–C(16)	124,24(14)	C(116)–C(117)–C(122)	120,40(15)
C(13)–C(12)–C(11)	120,08(15)	C(119)–C(118)–C(117)	122,08(15)
C(13)–C(12)–C(21)	118,86(15)	C(120)–C(119)–C(118)	117,99(16)
C(11)–C(12)–C(21)	121,06(14)	C(120)–C(119)–C(123)	120,32(17)
C(14)–C(13)–C(12)	120,31(16)	C(118)–C(119)–C(123)	121,68(16)
C(13)–C(14)–C(15)	119,75(15)	C(119)–C(120)–C(121)	122,15(16)
C(14)–C(15)–C(16)	121,98(16)	C(120)–C(121)–C(116)	119,06(15)
C(15)–C(16)–C(11)	117,83(15)	C(120)–C(121)–C(124)	120,09(16)
C(15)–C(16)–C(61)	117,00(14)	C(116)–C(121)–C(124)	120,86(16)

E.3.15 Dmp₂N₃ZnCH₂SiMe₃ (**16**)**Tabelle E.44:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **16**.

Summenformel	C ₅₂ H ₆₁ N ₃ SiZn
Molmasse	821,50 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Metrik	a = 11,2011(6) Å, α = 90,00 b = 15,7859(9) Å, β = 90,00 c = 26,8593(14) Å, γ = 90,00
Zellvolumen	4749,2(4) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,149 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,578 mm ⁻¹
F(000)	1752
Messbereich	1,50 < Θ < 28,74 -9 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 21, -36 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe	60585
Unabhängige Reflexe / R _{int}	12263
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	7804
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,7%
Anzahl Parameter (N _p)	529
Restraints	0
GOF	0,860
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0385, wR2 = 0,0745
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0737, wR2 = 0,0807
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,347 / -0,332 e Å ⁻³

Tabelle E.45: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung **16**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Zn	8185(1)	9459(1)	1409(1)	42(1)
C(1)	8304(2)	8250(1)	1292(1)	45(1)
Si(11)	8571(1)	7863(1)	652(1)	64(1)
C(111)	7395(4)	7091(2)	480(2)	127(2)
C(112)	8590(4)	8735(3)	186(1)	115(1)
C(113)	10038(3)	7299(2)	617(1)	96(1)
N(1)	7623(1)	10660(1)	1397(1)	25(1)
N(2)	8441(1)	10992(1)	1691(1)	24(1)

N(3)	9179(1)	10394(1)	1802(1)	24(1)
C(11)	6622(2)	11144(1)	1251(1)	26(1)
C(12)	5525(2)	10709(1)	1257(1)	25(1)
C(13)	4499(2)	11116(1)	1093(1)	34(1)
C(14)	4529(2)	11952(2)	945(1)	40(1)
C(15)	5600(2)	12380(1)	947(1)	37(1)
C(16)	6667(2)	11990(1)	1090(1)	28(1)
C(21)	5428(2)	9836(1)	1455(1)	26(1)
C(22)	5165(2)	9142(2)	1145(1)	37(1)
C(23)	5022(2)	8345(1)	1361(1)	45(1)
C(24)	5127(2)	8207(1)	1861(1)	43(1)
C(25)	5374(2)	8898(2)	2165(1)	40(1)
C(26)	5513(2)	9708(1)	1972(1)	29(1)
C(31)	10170(2)	10604(1)	2120(1)	26(1)
C(32)	11288(2)	10710(1)	1894(1)	31(1)
C(33)	12273(2)	10861(2)	2197(1)	46(1)
C(34)	12149(2)	10909(2)	2706(1)	52(1)
C(35)	11056(2)	10786(2)	2923(1)	42(1)
C(36)	10044(2)	10612(1)	2635(1)	30(1)
C(41)	11417(1)	10627(1)	1345(1)	28(1)
C(42)	11604(2)	9839(1)	1128(1)	34(1)
C(43)	11707(2)	9773(1)	615(1)	36(1)
C(44)	11646(2)	10479(2)	308(1)	35(1)
C(45)	11496(2)	11267(1)	532(1)	33(1)
C(46)	11385(2)	11357(1)	1045(1)	30(1)
C(51)	8915(2)	10403(1)	2905(1)	30(1)
C(52)	8537(2)	9562(1)	2948(1)	32(1)
C(53)	7559(2)	9376(2)	3255(1)	42(1)
C(54)	6960(2)	9997(2)	3514(1)	45(1)
C(55)	7331(2)	10830(2)	3456(1)	45(1)
C(56)	8287(2)	11051(2)	3150(1)	39(1)
C(61)	7767(2)	12526(1)	1022(1)	27(1)
C(62)	7997(2)	13197(1)	1343(1)	31(1)
C(63)	8861(2)	13793(1)	1214(1)	35(1)
C(64)	9492(2)	13749(1)	773(1)	34(1)
C(65)	9272(2)	13061(1)	466(1)	34(1)
C(66)	8432(2)	12442(1)	580(1)	31(1)
C(221)	5058(2)	9265(2)	591(1)	55(1)
C(241)	4993(3)	7334(2)	2090(1)	72(1)
C(261)	5716(2)	10442(2)	2323(1)	39(1)
C(421)	11737(2)	9044(1)	1450(1)	49(1)
C(441)	11734(2)	10396(2)	-250(1)	51(1)
C(461)	11248(2)	12211(1)	1279(1)	43(1)
C(521)	9164(2)	8845(2)	2685(1)	43(1)
C(541)	5929(3)	9778(2)	3855(1)	76(1)
C(561)	8606(2)	11956(2)	3073(1)	53(1)
C(621)	7324(2)	13290(2)	1826(1)	48(1)
C(641)	10379(2)	14423(2)	631(1)	51(1)
C(661)	8223(2)	11712(1)	230(1)	44(1)

Tabelle E.46: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung 16.

Zn–C(1)	1,939(2)	C(16)–C(11)–C(12)	119,86(17)
Zn–N(1)	1,9992(15)	C(16)–C(11)–N(1)	124,80(17)
Zn–N(3)	2,1299(16)	C(12)–C(11)–N(1)	115,29(17)
C(1)–Si(11)	1,847(2)	C(13)–C(12)–C(11)	119,60(18)
Si(11)–C(111)	1,853(3)	C(13)–C(12)–C(21)	118,98(17)
Si(11)–C(112)	1,862(4)	C(11)–C(12)–C(21)	121,37(17)
Si(11)–C(113)	1,872(3)	C(14)–C(13)–C(12)	120,97(19)
N(1)–N(2)	1,318(2)	C(15)–C(14)–C(13)	119,2(2)
N(1)–C(11)	1,412(2)	C(14)–C(15)–C(16)	122,1(2)
N(2)–N(3)	1,290(2)	C(15)–C(16)–C(11)	118,15(19)
N(3)–C(31)	1,439(2)	C(15)–C(16)–C(61)	114,82(17)
C(11)–C(16)	1,405(3)	C(11)–C(16)–C(61)	126,93(18)
C(11)–C(12)	1,408(3)	C(26)–C(21)–C(22)	119,14(19)
C(12)–C(13)	1,388(3)	C(26)–C(21)–C(12)	118,97(18)
C(12)–C(21)	1,483(3)	C(22)–C(21)–C(12)	121,71(19)
C(13)–C(14)	1,379(3)	C(23)–C(22)–C(21)	118,6(2)
C(14)–C(15)	1,377(3)	C(23)–C(22)–C(221)	121,3(2)
C(15)–C(16)	1,397(3)	C(21)–C(22)–C(221)	120,1(2)
C(16)–C(61)	1,506(3)	C(24)–C(23)–C(22)	122,9(2)
C(21)–C(26)	1,406(3)	C(23)–C(24)–C(25)	118,0(2)
C(21)–C(22)	1,408(3)	C(23)–C(24)–C(241)	122,3(2)
C(22)–C(23)	1,394(3)	C(25)–C(24)–C(241)	119,7(2)
C(22)–C(221)	1,505(3)	C(26)–C(25)–C(24)	121,7(2)
C(23)–C(24)	1,366(4)	C(25)–C(26)–C(21)	119,5(2)
C(24)–C(25)	1,390(3)	C(25)–C(26)–C(261)	119,4(2)
C(24)–C(241)	1,517(3)	C(21)–C(26)–C(261)	121,04(18)
C(25)–C(26)	1,387(3)	C(36)–C(31)–C(32)	121,38(17)
C(26)–C(261)	1,511(3)	C(36)–C(31)–N(3)	120,93(16)
C(31)–C(36)	1,389(3)	C(32)–C(31)–N(3)	117,35(17)
C(31)–C(32)	1,401(3)	C(33)–C(32)–C(31)	118,43(19)
C(32)–C(33)	1,392(3)	C(33)–C(32)–C(41)	121,15(18)
C(32)–C(41)	1,490(3)	C(31)–C(32)–C(41)	120,37(17)
C(33)–C(34)	1,375(3)	C(34)–C(33)–C(32)	120,7(2)
C(34)–C(35)	1,371(3)	C(35)–C(34)–C(33)	120,4(2)
C(35)–C(36)	1,400(3)	C(34)–C(35)–C(36)	121,1(2)
C(36)–C(51)	1,495(3)	C(31)–C(36)–C(35)	117,98(18)
C(41)–C(42)	1,389(3)	C(31)–C(36)–C(51)	124,59(17)
C(41)–C(46)	1,406(3)	C(35)–C(36)–C(51)	117,34(18)
C(42)–C(43)	1,386(3)	C(42)–C(41)–C(46)	119,82(19)
C(42)–C(421)	1,531(3)	C(42)–C(41)–C(32)	120,56(19)
C(43)–C(44)	1,389(3)	C(46)–C(41)–C(32)	119,6(2)
C(44)–C(45)	1,393(3)	C(43)–C(42)–C(41)	119,80(19)
C(44)–C(441)	1,506(3)	C(43)–C(42)–C(421)	119,4(2)
C(45)–C(46)	1,390(3)	C(41)–C(42)–C(421)	120,8(2)
C(46)–C(461)	1,495(3)	C(42)–C(43)–C(44)	121,7(2)
C(51)–C(52)	1,399(3)	C(43)–C(44)–C(45)	117,79(19)
C(51)–C(56)	1,405(3)	C(43)–C(44)–C(441)	121,3(2)
C(52)–C(53)	1,403(3)	C(45)–C(44)–C(441)	121,0(2)
C(52)–C(521)	1,507(3)	C(46)–C(45)–C(44)	122,0(2)
C(53)–C(54)	1,377(3)	C(45)–C(46)–C(41)	118,8(2)
C(54)–C(55)	1,388(3)	C(45)–C(46)–C(461)	121,2(2)
C(54)–C(541)	1,514(3)	C(41)–C(46)–C(461)	120,0(2)
C(55)–C(56)	1,394(3)	C(52)–C(51)–C(56)	120,08(19)

C(56)–C(561)	1,487(3)	C(52)–C(51)–C(36)	120,4(2)
C(61)–C(62)	1,391(3)	C(56)–C(51)–C(36)	119,4(2)
C(61)–C(66)	1,408(3)	C(51)–C(52)–C(53)	118,9(2)
C(62)–C(63)	1,393(3)	C(51)–C(52)–C(521)	122,25(19)
C(62)–C(621)	1,507(3)	C(53)–C(52)–C(521)	118,8(2)
C(63)–C(64)	1,381(3)	C(54)–C(53)–C(52)	121,9(2)
C(64)–C(65)	1,386(3)	C(53)–C(54)–C(55)	118,2(2)
C(64)–C(641)	1,506(3)	C(53)–C(54)–C(541)	120,9(2)
C(65)–C(66)	1,391(3)	C(55)–C(54)–C(541)	120,9(2)
C(66)–C(661)	1,505(3)	C(54)–C(55)–C(56)	122,2(2)
C(1)–Zn–N(1)	162,39(8)	C(55)–C(56)–C(51)	118,6(2)
C(1)–Zn–N(3)	136,67(8)	C(55)–C(56)–C(561)	120,4(2)
N(1)–Zn–N(3)	60,95(6)	C(51)–C(56)–C(561)	120,9(2)
Si(11)–C(1)–Zn	119,15(14)	C(62)–C(61)–C(66)	119,81(18)
C(1)–Si(11)–C(111)	109,53(17)	C(62)–C(61)–C(16)	120,28(18)
C(1)–Si(11)–C(112)	112,58(15)	C(66)–C(61)–C(16)	118,85(18)
C(111)–Si(11)–C(112)	109,06(19)	C(61)–C(62)–C(63)	119,25(19)
C(1)–Si(11)–C(113)	110,28(13)	C(61)–C(62)–C(621)	121,02(19)
C(111)–Si(11)–C(113)	107,37(17)	C(63)–C(62)–C(621)	119,7(2)
C(112)–Si(11)–C(113)	107,86(19)	C(64)–C(63)–C(62)	122,3(2)
N(2)–N(1)–C(11)	120,23(15)	C(63)–C(64)–C(65)	117,4(2)
N(2)–N(1)–Zn	98,54(11)	C(63)–C(64)–C(641)	121,4(2)
C(11)–N(1)–Zn	140,12(13)	C(65)–C(64)–C(641)	121,3(2)
N(3)–N(2)–N(1)	107,06(14)	C(64)–C(65)–C(66)	122,6(2)
N(2)–N(3)–C(31)	117,62(16)	C(65)–C(66)–C(61)	118,5(2)
N(2)–N(3)–Zn	93,31(10)	C(65)–C(66)–C(661)	120,4(2)
C(31)–N(3)–Zn	148,96(13)	C(61)–C(66)–C(661)	121,06(19)

E.3.16 *o,o*-(DmpN₃ZnMe)₂-biphenyl (17)**Tabelle E.47:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung 17.

Summenformel	C ₆₂ H ₆₄ N ₆ Zn ₂
Molmasse	1023,93 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Metrik	a = 12,8133(6) Å, α = 77,174(3) b = 14,1133(6) Å, β = 70,933(3) c = 18,0633(7) Å, γ = 70,416(2)
Zellvolumen	2885,4(2) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,179 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,873 mm ⁻¹
F(000)	1076
Messbereich	1,75 < Θ < 28,30 -17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	28164
Unabhängige Reflexe / R _{int}	14129
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	5469
Vollständigkeit bis Θ_{\max}	98,4%
Anzahl Parameter (N _p)	645
Restraints	0
GOF	0,731
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0448, wR2 = 0,0815
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,1358, wR2 = 0,0967
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,463 / -0,668 e Å ⁻³

Tabelle E.48: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung 17.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Zn(1)	10821(1)	5062(1)	6597(1)	68(1)
Zn(2)	6962(1)	7587(1)	7466(1)	60(1)
C(1)	12253(2)	5371(2)	6154(2)	54(1)
C(2)	5631(2)	7353(3)	7379(2)	71(1)
N(1)	10001(2)	3982(2)	7490(1)	37(1)
N(2)	9108(2)	4305(2)	7210(1)	36(1)
N(3)	9217(2)	5085(2)	6670(1)	34(1)
N(4)	8671(2)	7507(2)	6733(1)	31(1)

N(5)	8830(2)	8061(2)	7155(1)	31(1)
N(6)	7959(2)	8181(2)	7793(1)	29(1)
C(11)	9963(2)	3172(2)	8118(2)	36(1)
C(12)	11048(2)	2546(2)	8211(2)	38(1)
C(13)	11072(3)	1747(2)	8825(2)	49(1)
C(14)	10075(3)	1559(2)	9321(2)	59(1)
C(15)	9016(3)	2196(2)	9227(2)	52(1)
C(16)	8935(2)	3012(2)	8639(2)	41(1)
C(21)	12148(2)	2703(2)	7671(2)	37(1)
C(22)	12708(2)	3284(2)	7861(2)	44(1)
C(23)	13766(3)	3365(2)	7362(2)	52(1)
C(24)	14290(2)	2912(2)	6682(2)	48(1)
C(25)	13726(2)	2348(2)	6503(2)	44(1)
C(26)	12669(2)	2235(2)	6981(2)	39(1)
C(31)	8330(2)	5497(2)	6288(1)	32(1)
C(32)	8404(2)	6339(2)	5708(1)	32(1)
C(33)	7576(2)	6694(2)	5288(2)	43(1)
C(34)	6694(3)	6272(2)	5443(2)	47(1)
C(35)	6614(2)	5464(2)	6026(2)	45(1)
C(36)	7420(2)	5080(2)	6452(2)	40(1)
C(41)	9485(2)	7387(2)	5980(1)	31(1)
C(42)	9356(2)	6810(2)	5492(1)	32(1)
C(43)	10136(3)	6736(2)	4738(2)	47(1)
C(44)	10997(3)	7196(2)	4477(2)	58(1)
C(45)	11124(3)	7762(2)	4969(2)	56(1)
C(46)	10376(2)	7849(2)	5715(2)	44(1)
C(51)	7754(2)	3687(2)	8639(2)	40(1)
C(52)	7359(2)	4607(3)	8932(2)	52(1)
C(53)	6223(3)	5186(3)	8994(2)	65(1)
C(54)	5464(3)	4874(3)	8775(2)	56(1)
C(55)	5883(2)	3959(2)	8475(2)	48(1)
C(56)	7009(2)	3354(2)	8402(2)	43(1)
C(61)	7979(2)	8758(2)	8344(1)	27(1)
C(62)	6917(2)	9160(2)	8878(1)	26(1)
C(63)	6884(2)	9713(2)	9441(1)	34(1)
C(64)	7862(2)	9884(2)	9473(2)	37(1)
C(65)	8899(2)	9493(2)	8941(1)	36(1)
C(66)	9001(2)	8910(2)	8378(1)	29(1)
C(71)	5811(2)	9059(2)	8833(1)	28(1)
C(72)	5319(2)	8319(2)	9338(1)	32(1)
C(73)	4284(2)	8261(2)	9283(2)	39(1)
C(74)	3717(2)	8920(2)	8750(2)	36(1)
C(75)	4197(2)	9657(2)	8280(2)	40(1)
C(76)	5235(2)	9751(2)	8307(1)	32(1)
C(81)	10181(2)	8490(2)	7870(2)	35(1)
C(82)	10795(2)	7505(2)	8063(2)	45(1)
C(83)	11919(3)	7120(3)	7584(2)	59(1)
C(84)	12411(3)	7711(3)	6939(2)	63(1)
C(85)	11785(3)	8697(3)	6773(2)	62(1)
C(86)	10678(2)	9104(2)	7217(2)	45(1)
C(221)	12143(3)	3807(3)	8601(2)	76(1)
C(241)	15434(3)	3022(3)	6151(2)	75(1)
C(261)	12087(3)	1598(2)	6766(2)	53(1)
C(521)	8151(3)	4995(3)	9175(2)	80(1)
C(541)	4223(3)	5505(3)	8853(2)	79(1)

C(561)	7427(3)	2385(2)	8037(2)	62(1)
C(721)	5882(2)	7620(2)	9950(2)	46(1)
C(741)	2628(2)	8814(2)	8663(2)	53(1)
C(761)	5704(3)	10599(2)	7796(2)	55(1)
C(821)	10282(3)	6845(2)	8770(2)	66(1)
C(841)	13610(3)	7264(3)	6404(2)	96(2)
C(861)	9997(3)	10161(2)	6994(2)	66(1)

Tabelle E.49: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung 17.

Zn(1)–C(1)	1,902(3)	C(16)–C(11)–N(1)	123,4(2)
Zn(1)–N(3)	2,006(2)	C(12)–C(11)–N(1)	115,4(2)
Zn(1)–N(1)	2,214(2)	C(13)–C(12)–C(11)	118,3(3)
Zn(2)–C(2)	1,903(3)	C(13)–C(12)–C(21)	119,5(2)
Zn(2)–N(6)	2,0285(19)	C(11)–C(12)–C(21)	122,2(2)
Zn(2)–N(4)	2,137(2)	C(14)–C(13)–C(12)	121,2(3)
N(1)–N(2)	1,304(3)	C(13)–C(14)–C(15)	119,5(3)
N(1)–C(11)	1,423(3)	C(16)–C(15)–C(14)	122,0(3)
N(2)–N(3)	1,313(3)	C(15)–C(16)–C(11)	117,8(3)
N(3)–C(31)	1,413(3)	C(15)–C(16)–C(51)	116,9(3)
N(4)–N(5)	1,307(2)	C(11)–C(16)–C(51)	125,2(2)
N(4)–C(41)	1,422(3)	C(26)–C(21)–C(22)	119,2(3)
N(5)–N(6)	1,312(2)	C(26)–C(21)–C(12)	120,2(2)
N(6)–C(61)	1,429(3)	C(22)–C(21)–C(12)	120,6(3)
C(11)–C(16)	1,403(4)	C(23)–C(22)–C(21)	118,8(3)
C(11)–C(12)	1,415(3)	C(23)–C(22)–C(221)	121,6(3)
C(12)–C(13)	1,395(4)	C(21)–C(22)–C(221)	119,6(3)
C(12)–C(21)	1,485(4)	C(24)–C(23)–C(22)	122,9(3)
C(13)–C(14)	1,370(4)	C(23)–C(24)–C(25)	117,5(3)
C(14)–C(15)	1,394(4)	C(23)–C(24)–C(241)	121,5(3)
C(15)–C(16)	1,384(4)	C(25)–C(24)–C(241)	121,0(3)
C(16)–C(51)	1,493(4)	C(24)–C(25)–C(26)	122,2(3)
C(21)–C(26)	1,400(3)	C(25)–C(26)–C(21)	119,4(2)
C(21)–C(22)	1,409(4)	C(25)–C(26)–C(261)	120,4(3)
C(22)–C(23)	1,387(4)	C(21)–C(26)–C(261)	120,1(3)
C(22)–C(221)	1,517(4)	C(36)–C(31)–C(32)	119,9(2)
C(23)–C(24)	1,374(4)	C(36)–C(31)–N(3)	122,4(2)
C(24)–C(25)	1,384(4)	C(32)–C(31)–N(3)	117,6(2)
C(24)–C(241)	1,503(4)	C(33)–C(32)–C(31)	117,4(3)
C(25)–C(26)	1,387(4)	C(33)–C(32)–C(42)	119,5(2)
C(26)–C(261)	1,520(3)	C(31)–C(32)–C(42)	123,0(2)
C(31)–C(36)	1,396(3)	C(34)–C(33)–C(32)	122,4(3)
C(31)–C(32)	1,407(3)	C(33)–C(34)–C(35)	119,6(3)
C(32)–C(33)	1,397(3)	C(34)–C(35)–C(36)	120,1(3)
C(32)–C(42)	1,483(3)	C(35)–C(36)–C(31)	120,5(3)
C(33)–C(34)	1,371(4)	C(46)–C(41)–C(42)	120,2(2)
C(34)–C(35)	1,377(4)	C(46)–C(41)–N(4)	121,7(2)
C(35)–C(36)	1,382(3)	C(42)–C(41)–N(4)	118,1(2)
C(41)–C(46)	1,401(3)	C(41)–C(42)–C(43)	117,4(3)
C(41)–C(42)	1,404(3)	C(41)–C(42)–C(32)	123,9(2)
C(42)–C(43)	1,404(3)	C(43)–C(42)–C(32)	118,6(2)
C(43)–C(44)	1,366(4)	C(44)–C(43)–C(42)	122,3(3)
C(44)–C(45)	1,397(4)	C(43)–C(44)–C(45)	119,9(3)
C(45)–C(46)	1,378(4)	C(46)–C(45)–C(44)	119,5(3)

C(51)–C(52)	1,384(4)	C(45)–C(46)–C(41)	120,8(3)
C(51)–C(56)	1,404(3)	C(52)–C(51)–C(56)	119,7(3)
C(52)–C(53)	1,390(4)	C(52)–C(51)–C(16)	120,1(2)
C(52)–C(521)	1,514(4)	C(56)–C(51)–C(16)	120,1(3)
C(53)–C(54)	1,382(4)	C(51)–C(52)–C(53)	119,4(3)
C(54)–C(55)	1,381(4)	C(51)–C(52)–C(521)	120,8(3)
C(54)–C(541)	1,517(4)	C(53)–C(52)–C(521)	119,9(3)
C(55)–C(56)	1,388(4)	C(54)–C(53)–C(52)	122,4(3)
C(56)–C(561)	1,508(4)	C(55)–C(54)–C(53)	117,2(3)
C(61)–C(62)	1,404(3)	C(55)–C(54)–C(541)	120,8(3)
C(61)–C(66)	1,419(3)	C(53)–C(54)–C(541)	122,1(3)
C(62)–C(63)	1,396(3)	C(54)–C(55)–C(56)	122,6(3)
C(62)–C(71)	1,501(3)	C(55)–C(56)–C(51)	118,8(3)
C(63)–C(64)	1,373(3)	C(55)–C(56)–C(561)	120,0(3)
C(64)–C(65)	1,379(3)	C(51)–C(56)–C(561)	121,2(3)
C(65)–C(66)	1,393(3)	C(62)–C(61)–C(66)	120,4(2)
C(66)–C(81)	1,488(3)	C(62)–C(61)–N(6)	116,2(2)
C(71)–C(72)	1,401(3)	C(66)–C(61)–N(6)	123,3(2)
C(71)–C(76)	1,402(3)	C(63)–C(62)–C(61)	118,9(2)
C(72)–C(73)	1,391(3)	C(63)–C(62)–C(71)	119,1(2)
C(72)–C(721)	1,509(3)	C(61)–C(62)–C(71)	121,9(2)
C(73)–C(74)	1,389(4)	C(64)–C(63)–C(62)	121,3(2)
C(74)–C(75)	1,370(4)	C(63)–C(64)–C(65)	119,3(2)
C(74)–C(741)	1,513(3)	C(64)–C(65)–C(66)	122,5(2)
C(75)–C(76)	1,396(3)	C(65)–C(66)–C(61)	117,5(2)
C(76)–C(761)	1,509(4)	C(65)–C(66)–C(81)	116,9(2)
C(81)–C(82)	1,380(4)	C(61)–C(66)–C(81)	125,6(2)
C(81)–C(86)	1,404(4)	C(72)–C(71)–C(76)	119,8(2)
C(82)–C(83)	1,410(4)	C(72)–C(71)–C(62)	120,9(2)
C(82)–C(821)	1,506(4)	C(76)–C(71)–C(62)	119,2(2)
C(83)–C(84)	1,376(4)	C(73)–C(72)–C(71)	119,0(2)
C(84)–C(85)	1,376(4)	C(73)–C(72)–C(721)	120,6(2)
C(84)–C(841)	1,531(4)	C(71)–C(72)–C(721)	120,4(2)
C(85)–C(86)	1,379(4)	C(74)–C(73)–C(72)	122,1(3)
C(86)–C(861)	1,497(4)	C(75)–C(74)–C(73)	117,8(2)
C(1)–Zn(1)–N(3)	157,27(11)	C(75)–C(74)–C(741)	120,5(3)
C(1)–Zn(1)–N(1)	141,70(10)	C(73)–C(74)–C(741)	121,7(3)
N(3)–Zn(1)–N(1)	60,32(8)	C(74)–C(75)–C(76)	122,7(3)
C(2)–Zn(2)–N(6)	160,48(11)	C(75)–C(76)–C(71)	118,6(2)
C(2)–Zn(2)–N(4)	136,26(11)	C(75)–C(76)–C(761)	120,4(2)
N(6)–Zn(2)–N(4)	61,12(8)	C(71)–C(76)–C(761)	120,9(2)
N(2)–N(1)–C(11)	114,9(2)	C(82)–C(81)–C(86)	120,5(3)
N(2)–N(1)–Zn(1)	90,48(15)	C(82)–C(81)–C(66)	119,3(3)
C(11)–N(1)–Zn(1)	154,52(17)	C(86)–C(81)–C(66)	120,2(2)
N(1)–N(2)–N(3)	108,8(2)	C(81)–C(82)–C(83)	118,9(3)
N(2)–N(3)–C(31)	115,4(2)	C(81)–C(82)–C(821)	121,0(3)
N(2)–N(3)–Zn(1)	99,88(15)	C(83)–C(82)–C(821)	120,1(3)
C(31)–N(3)–Zn(1)	143,51(18)	C(84)–C(83)–C(82)	121,2(3)
N(5)–N(4)–C(41)	115,2(2)	C(83)–C(84)–C(85)	118,5(3)
N(5)–N(4)–Zn(2)	92,45(14)	C(83)–C(84)–C(841)	120,3(4)
C(41)–N(4)–Zn(2)	148,87(16)	C(85)–C(84)–C(841)	121,1(4)
N(4)–N(5)–N(6)	108,09(19)	C(84)–C(85)–C(86)	122,5(3)
N(5)–N(6)–C(61)	116,81(19)	C(85)–C(86)–C(81)	118,5(3)
N(5)–N(6)–Zn(2)	97,34(14)	C(85)–C(86)–C(861)	121,1(3)
C(61)–N(6)–Zn(2)	144,85(16)	C(81)–C(86)–C(861)	120,4(3)

C(16)–C(11)–C(12)	121,1(2)
-------------------	----------

E.3.17 Zn[*o,o*-(DmpN₃)₂ZnMe-biphenyl]₂ · C₇H₁₆ (**18**)**Tabelle E.50:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **18**.

Summenformel	C ₆₈ H ₇₇ N ₆ Zn _{1,5}
Molmasse	1076,41 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4 ₃ 2 ₁ 2
Metrik	a = 16,5950(3) Å, α = 90,00° b = 16,5950(3) Å, β = 90,00° c = 44,0587(17) Å, γ = 90,00°
Zellvolumen	12133,5(6) Å ³
Z	8
Röntgenografische Dichte	1,179 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,642 mm ⁻¹
F(000)	4576
Messbereich	1,74 < Θ < 27,78 -19 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -57 ≤ l ≤ 57
Gemessene Reflexe	174312
Unabhängige Reflexe / R _{int}	14281
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	10640
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,4%
Anzahl Parameter (N _p)	696
Restraints	16
GOF	0,965
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0369, wR2 = 0,0888
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0576, wR2 = 0,0944
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,345 / -0,324 e Å ⁻³

Tabelle E.51: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung **18**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Zn(1)	1201(1)	1201(1)	0	42(1)
Zn(2)	431(1)	-1262(1)	772(1)	47(1)
C(2)	771(2)	-694(2)	1132(1)	70(1)
N(1)	1578(1)	1925(1)	416(1)	28(1)
N(2)	1864(1)	1265(1)	532(1)	27(1)

N(3)	1694(1)	659(1)	346(1)	24(1)
N(4)	193(1)	-1550(1)	350(1)	29(1)
N(5)	-327(1)	-2145(1)	381(1)	30(1)
N(6)	-427(1)	-2258(1)	671(1)	34(1)
C(11)	1796(1)	2652(1)	565(1)	31(1)
C(12)	1208(2)	3270(1)	570(1)	38(1)
C(13)	1444(2)	4046(1)	658(1)	52(1)
C(14)	2223(2)	4205(1)	748(1)	59(1)
C(15)	2764(2)	3585(1)	770(1)	52(1)
C(16)	2578(1)	2798(1)	681(1)	37(1)
C(21)	339(1)	3115(1)	515(1)	39(1)
C(22)	-46(2)	3378(1)	246(1)	42(1)
C(23)	-874(2)	3256(2)	218(1)	50(1)
C(24)	-1328(2)	2885(2)	442(1)	54(1)
C(25)	-940(2)	2649(2)	705(1)	52(1)
C(26)	-117(1)	2750(2)	747(1)	42(1)
C(31)	1980(1)	-101(1)	429(1)	25(1)
C(32)	1677(1)	-794(1)	287(1)	27(1)
C(33)	1966(1)	-1549(1)	378(1)	32(1)
C(34)	2547(1)	-1627(1)	603(1)	40(1)
C(35)	2857(1)	-938(1)	737(1)	39(1)
C(36)	2586(1)	-186(1)	653(1)	33(1)
C(41)	357(1)	-1235(1)	64(1)	27(1)
C(42)	1066(1)	-773(1)	37(1)	25(1)
C(43)	1209(1)	-369(1)	-236(1)	28(1)
C(44)	682(1)	-432(1)	-478(1)	32(1)
C(45)	7(1)	-921(1)	-455(1)	33(1)
C(46)	-163(1)	-1315(1)	-185(1)	32(1)
C(51)	3210(1)	2172(1)	733(1)	37(1)
C(52)	3847(2)	2070(2)	528(1)	45(1)
C(53)	4459(2)	1529(2)	600(1)	56(1)
C(54)	4463(2)	1084(2)	868(1)	52(1)
C(55)	3835(1)	1205(1)	1069(1)	43(1)
C(56)	3208(1)	1733(1)	1007(1)	36(1)
C(61)	-900(1)	-2944(1)	748(1)	39(1)
C(62)	-577(1)	-3720(2)	710(1)	44(1)
C(63)	-1047(2)	-4378(2)	793(1)	55(1)
C(64)	-1802(2)	-4265(2)	923(1)	64(1)
C(65)	-2103(2)	-3494(2)	966(1)	62(1)
C(66)	-1658(1)	-2821(2)	878(1)	47(1)
C(71)	262(1)	-3802(1)	592(1)	39(1)
C(72)	409(2)	-3977(1)	286(1)	43(1)
C(73)	1191(2)	-4018(1)	182(1)	50(1)
C(74)	1851(2)	-3892(1)	373(1)	48(1)
C(75)	1701(1)	-3726(1)	674(1)	43(1)
C(76)	922(1)	-3677(1)	788(1)	41(1)
C(81)	-1964(1)	-1977(2)	913(1)	47(1)
C(82)	-2473(2)	-1655(2)	690(1)	53(1)
C(83)	-2702(2)	-850(2)	710(1)	57(1)
C(84)	-2427(2)	-351(2)	940(1)	57(1)
C(85)	-1928(2)	-690(2)	1159(1)	57(1)
C(86)	-1702(2)	-1487(2)	1150(1)	51(1)
C(221)	435(2)	3758(2)	-4(1)	52(1)
C(241)	-2216(2)	2705(2)	395(1)	83(1)
C(261)	269(2)	2460(2)	1037(1)	53(1)

C(521)	3857(2)	2528(2)	235(1)	68(1)
C(541)	5121(2)	493(2)	938(1)	85(1)
C(561)	2519(2)	1798(2)	1227(1)	49(1)
C(721)	-287(2)	-4103(2)	68(1)	61(1)
C(741)	2704(2)	-3957(2)	255(1)	72(1)
C(761)	796(2)	-3473(2)	1116(1)	55(1)
C(821)	-2727(2)	-2157(2)	420(1)	68(1)
C(841)	-2611(2)	536(2)	936(1)	80(1)
C(861)	-1144(2)	-1824(2)	1392(1)	61(1)
C(101)	-5004(3)	-1863(4)	481(2)	162(2)
C(102)	-5172(6)	-2619(5)	312(2)	247(5)
C(103)	-4946(6)	-2664(5)	-22(2)	313(9)
C(104)	-5267(4)	-3487(5)	-140(2)	290(7)
C(105)	-5039(8)	-3660(7)	-466(2)	496(18)
C(106)	-5242(7)	-4550(6)	-549(2)	280(6)
C(107)	-6063(7)	-4590(7)	-701(2)	325(8)

Tabelle E.52: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **18**.

Zn(1)–N(3)	1,9499(15)	N(5)–N(6)–Zn(2)	90,50(11)
Zn(1)–N(3)'	1,9499(15)	C(61)–N(6)–Zn(2)	153,84(14)
Zn(1)–N(1)	2,2780(16)	C(16)–C(11)–C(12)	120,17(19)
Zn(1)–N(1)'	2,2780(16)	C(16)–C(11)–N(1)	123,07(19)
Zn(2)–C(2)	1,928(3)	C(12)–C(11)–N(1)	116,51(18)
Zn(2)–N(4)	1,9618(16)	C(13)–C(12)–C(11)	118,5(2)
Zn(2)–N(6)	2,2270(17)	C(13)–C(12)–C(21)	118,4(2)
N(1)–N(2)	1,299(2)	C(11)–C(12)–C(21)	122,79(19)
N(1)–C(11)	1,421(3)	C(14)–C(13)–C(12)	121,2(2)
N(2)–N(3)	1,327(2)	C(15)–C(14)–C(13)	119,5(2)
N(3)–C(31)	1,396(2)	C(14)–C(15)–C(16)	122,5(2)
N(4)–N(5)	1,318(2)	C(15)–C(16)–C(11)	117,6(2)
N(4)–C(41)	1,393(2)	C(15)–C(16)–C(51)	116,9(2)
N(5)–N(6)	1,302(2)	C(11)–C(16)–C(51)	125,43(19)
N(6)–C(61)	1,424(3)	C(26)–C(21)–C(22)	119,8(2)
C(11)–C(16)	1,416(3)	C(26)–C(21)–C(12)	118,65(19)
C(11)–C(12)	1,416(3)	C(22)–C(21)–C(12)	121,4(2)
C(12)–C(13)	1,402(3)	C(23)–C(22)–C(21)	118,3(2)
C(12)–C(21)	1,485(3)	C(23)–C(22)–C(221)	121,4(2)
C(13)–C(14)	1,377(4)	C(21)–C(22)–C(221)	120,3(2)
C(14)–C(15)	1,369(4)	C(24)–C(23)–C(22)	122,5(2)
C(15)–C(16)	1,398(3)	C(25)–C(24)–C(23)	118,0(3)
C(16)–C(51)	1,493(3)	C(25)–C(24)–C(241)	120,8(3)
C(21)–C(26)	1,406(4)	C(23)–C(24)–C(241)	121,1(3)
C(21)–C(22)	1,416(3)	C(24)–C(25)–C(26)	122,5(3)
C(22)–C(23)	1,393(4)	C(25)–C(26)–C(21)	118,9(2)
C(22)–C(221)	1,499(4)	C(25)–C(26)–C(261)	119,5(2)
C(23)–C(24)	1,386(4)	C(21)–C(26)–C(261)	121,5(2)
C(24)–C(25)	1,379(4)	N(3)–C(31)–C(32)	120,18(17)
C(24)–C(241)	1,519(4)	N(3)–C(31)–C(36)	120,91(17)
C(25)–C(26)	1,388(4)	C(32)–C(31)–C(36)	118,90(18)
C(26)–C(261)	1,510(3)	C(33)–C(32)–C(31)	118,82(17)
C(31)–C(32)	1,403(3)	C(33)–C(32)–C(42)	117,74(17)
C(31)–C(36)	1,416(3)	C(31)–C(32)–C(42)	123,43(17)
C(32)–C(33)	1,401(3)	C(34)–C(33)–C(32)	121,79(19)

C(32)–C(42)	1,496(3)	C(33)–C(34)–C(35)	119,1(2)
C(33)–C(34)	1,386(3)	C(36)–C(35)–C(34)	120,6(2)
C(34)–C(35)	1,389(3)	C(35)–C(36)–C(31)	120,8(2)
C(35)–C(36)	1,377(3)	N(4)–C(41)–C(46)	123,45(18)
C(41)–C(46)	1,401(3)	N(4)–C(41)–C(42)	116,26(16)
C(41)–C(42)	1,408(3)	C(46)–C(41)–C(42)	120,18(17)
C(42)–C(43)	1,397(3)	C(43)–C(42)–C(41)	118,31(17)
C(43)–C(44)	1,383(3)	C(43)–C(42)–C(32)	121,87(17)
C(44)–C(45)	1,386(3)	C(41)–C(42)–C(32)	119,52(16)
C(45)–C(46)	1,387(3)	C(44)–C(43)–C(42)	121,27(18)
C(51)–C(52)	1,401(3)	C(43)–C(44)–C(45)	119,95(18)
C(51)–C(56)	1,411(3)	C(44)–C(45)–C(46)	120,24(18)
C(52)–C(53)	1,394(4)	C(45)–C(46)–C(41)	119,93(19)
C(52)–C(521)	1,496(4)	C(52)–C(51)–C(56)	119,5(2)
C(53)–C(54)	1,392(4)	C(52)–C(51)–C(16)	121,1(2)
C(54)–C(55)	1,381(4)	C(56)–C(51)–C(16)	119,1(2)
C(54)–C(541)	1,500(4)	C(53)–C(52)–C(51)	118,6(2)
C(55)–C(56)	1,387(3)	C(53)–C(52)–C(521)	121,1(2)
C(56)–C(561)	1,502(3)	C(51)–C(52)–C(521)	120,2(2)
C(61)–C(66)	1,396(3)	C(54)–C(53)–C(52)	122,7(2)
C(61)–C(62)	1,406(3)	C(55)–C(54)–C(53)	117,5(2)
C(62)–C(63)	1,392(3)	C(55)–C(54)–C(541)	120,9(3)
C(62)–C(71)	1,491(3)	C(53)–C(54)–C(541)	121,6(3)
C(63)–C(64)	1,390(4)	C(54)–C(55)–C(56)	122,2(2)
C(64)–C(65)	1,387(4)	C(55)–C(56)–C(51)	119,5(2)
C(65)–C(66)	1,395(4)	C(55)–C(56)–C(561)	119,3(2)
C(66)–C(81)	1,497(4)	C(51)–C(56)–C(561)	121,1(2)
C(71)–C(72)	1,401(3)	C(66)–C(61)–C(62)	121,9(2)
C(71)–C(76)	1,410(3)	C(66)–C(61)–N(6)	118,5(2)
C(72)–C(73)	1,377(4)	C(62)–C(61)–N(6)	119,5(2)
C(72)–C(721)	1,516(3)	C(63)–C(62)–C(61)	118,2(2)
C(73)–C(74)	1,399(4)	C(63)–C(62)–C(71)	122,9(2)
C(74)–C(75)	1,376(3)	C(61)–C(62)–C(71)	118,8(2)
C(74)–C(741)	1,511(4)	C(64)–C(63)–C(62)	120,5(3)
C(75)–C(76)	1,390(3)	C(65)–C(64)–C(63)	120,4(2)
C(76)–C(761)	1,502(3)	C(64)–C(65)–C(66)	120,6(3)
C(81)–C(86)	1,395(4)	C(65)–C(66)–C(61)	118,3(3)
C(81)–C(82)	1,401(3)	C(65)–C(66)–C(81)	122,7(2)
C(82)–C(83)	1,393(4)	C(61)–C(66)–C(81)	119,0(2)
C(82)–C(821)	1,511(4)	C(72)–C(71)–C(76)	118,9(2)
C(83)–C(84)	1,386(4)	C(72)–C(71)–C(62)	121,1(2)
C(84)–C(85)	1,391(4)	C(76)–C(71)–C(62)	119,9(2)
C(84)–C(841)	1,503(5)	C(73)–C(72)–C(71)	119,7(2)
C(85)–C(86)	1,376(4)	C(73)–C(72)–C(721)	120,0(2)
C(86)–C(861)	1,517(4)	C(71)–C(72)–C(721)	120,3(2)
C(101)–C(102)	1,487(4)	C(72)–C(73)–C(74)	122,0(2)
C(102)–C(103)	1,517(5)	C(75)–C(74)–C(73)	118,0(2)
C(103)–C(104)	1,556(4)	C(75)–C(74)–C(741)	121,0(2)
C(104)–C(105)	1,513(5)	C(73)–C(74)–C(741)	121,0(3)
C(105)–C(106)	1,558(5)	C(74)–C(75)–C(76)	121,8(2)
C(106)–C(107)	1,520(5)	C(75)–C(76)–C(71)	119,6(2)
N(3)–Zn(1)–N(3)'	176,58(10)	C(75)–C(76)–C(761)	119,4(2)
N(3)–Zn(1)–N(1)	59,96(6)	C(71)–C(76)–C(761)	121,0(2)
N(3)'–Zn(1)–N(1)	122,30(6)	C(86)–C(81)–C(82)	119,5(3)
N(3)–Zn(1)–N(1)'	122,30(6)	C(86)–C(81)–C(66)	121,0(2)

N(3)'-Zn(1)-N(1)'	59,96(6)	C(82)-C(81)-C(66)	119,3(2)
N(1)-Zn(1)-N(1)'	110,97(9)	C(83)-C(82)-C(81)	119,1(3)
C(2)-Zn(2)-N(4)	163,28(11)	C(83)-C(82)-C(821)	120,2(2)
C(2)-Zn(2)-N(6)	135,65(11)	C(81)-C(82)-C(821)	120,6(3)
N(4)-Zn(2)-N(6)	59,99(6)	C(84)-C(83)-C(82)	121,9(3)
N(2)-N(1)-C(11)	116,13(15)	C(83)-C(84)-C(85)	117,6(3)
N(2)-N(1)-Zn(1)	88,41(11)	C(83)-C(84)-C(841)	120,6(3)
C(11)-N(1)-Zn(1)	152,88(13)	C(85)-C(84)-C(841)	121,7(3)
N(1)-N(2)-N(3)	108,56(14)	C(86)-C(85)-C(84)	122,1(3)
N(2)-N(3)-C(31)	116,81(15)	C(85)-C(86)-C(81)	119,8(3)
N(2)-N(3)-Zn(1)	102,83(11)	C(85)-C(86)-C(861)	120,0(3)
C(31)-N(3)-Zn(1)	139,78(12)	C(81)-C(86)-C(861)	120,2(3)
N(5)-N(4)-C(41)	120,19(15)	C(101)-C(102)-C(103)	118,8(6)
N(5)-N(4)-Zn(2)	102,50(12)	C(102)-C(103)-C(104)	106,3(5)
C(41)-N(4)-Zn(2)	136,74(13)	C(105)-C(104)-C(103)	113,4(5)
N(6)-N(5)-N(4)	107,01(15)	C(104)-C(105)-C(106)	110,4(5)
N(5)-N(6)-C(61)	114,85(17)	C(107)-C(106)-C(105)	109,9(6)

Mit einem Apostroph gekennzeichnete Atome wurden durch die Symmetrieoperation $x, y, -z$ erzeugt.

E.3.18 $\text{Dmp}_2\text{N}_3\text{ZnI}_2\text{K}(\text{OEt}_2)_2$ (**19**)

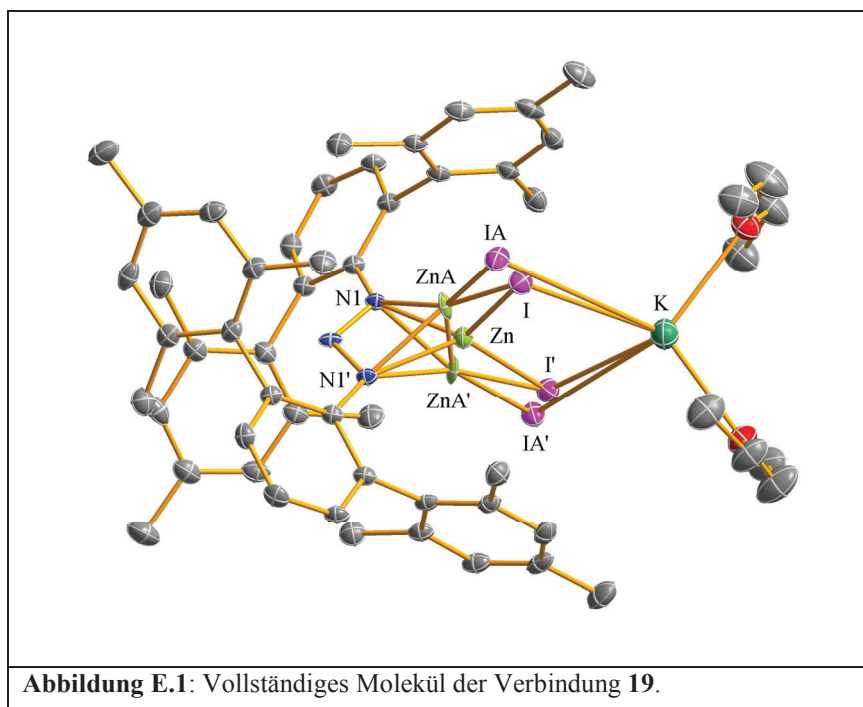


Tabelle E.53: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **19**.

Summenformel	$C_{56}H_{70}N_3ZnI_2KO_2$
Molmasse	1175,42 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Metrik	$a = 20,440(2)$ Å, $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 16,2154(16)$ Å, $\beta = 114,386(2)^\circ$ $c = 18,2467(17)$ Å, $\gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	$5508,1(9)$ Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	$1,417$ g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$1,683$ mm ⁻¹
F(000)	2392
Messbereich	$2,19 < \Theta < 29,66$ $-28 \leq h \leq 28, -22 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	20506
Unabhängige Reflexe / R_{int}	7717
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_o)	4913
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,1%
Anzahl Parameter (N_p)	321
Restraints	0
GOF	1,012
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0506, wR2 = 0,1385$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0890, wR2 = 0,1558$
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	$1,203 / -1,167$ e Å ⁻³

Tabelle E.54: Atomkoordinaten ($\times 10^4$), äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) und Besetzungsfaktoren von Verbindung **19**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	k
K	0	3898(1)	2500	58(1)	
I	837(1)	5495(1)	3712(1)	38(1)	0,910
IA	1172(2)	5724(2)	4095(2)	40(1)	0,090
Zn	0	6362(1)	2500	25(1)	0,840
ZnA	396(4)	6537(3)	2834(4)	25(1)	0,080
N(1)	258(2)	7489(2)	2106(2)	22(1)	
N(2)	0	7983(3)	2500	19(1)	
C(11)	478(2)	7832(2)	1535(2)	22(1)	
C(12)	1050(2)	7420(2)	1443(2)	24(1)	
C(13)	1277(2)	7686(3)	859(2)	29(1)	
C(14)	949(2)	8355(3)	365(2)	32(1)	

C(15)	392(2)	8750(2)	457(2)	30(1)
C(16)	145(2)	8508(2)	1027(2)	24(1)
C(21)	1458(2)	6734(2)	1980(2)	25(1)
C(22)	1404(2)	5929(3)	1690(2)	30(1)
C(23)	1842(2)	5318(3)	2203(3)	37(1)
C(24)	2335(2)	5485(3)	2968(3)	39(1)
C(25)	2392(2)	6301(3)	3238(3)	37(1)
C(26)	1961(2)	6918(3)	2767(2)	29(1)
C(31)	361(4)	3178(5)	949(4)	76(2)
C(32)	955(4)	2729(4)	1584(4)	72(2)
O(33)	1000(2)	2924(2)	2350(2)	56(1)
C(34)	1599(4)	2585(5)	2981(4)	91(2)
C(35)	1610(3)	2820(5)	3779(4)	72(2)
C(61)	-487(2)	8991(2)	1034(2)	27(1)
C(62)	-379(2)	9806(3)	1303(2)	29(1)
C(63)	-993(3)	10281(3)	1202(3)	38(1)
C(64)	-1677(2)	9970(3)	849(3)	38(1)
C(65)	-1760(2)	9164(3)	583(3)	37(1)
C(66)	-1181(2)	8664(3)	671(2)	31(1)
C(221)	896(3)	5713(3)	840(3)	39(1)
C(241)	2791(3)	4806(4)	3511(4)	57(1)
C(261)	2044(2)	7797(3)	3078(3)	39(1)
C(621)	361(3)	10170(3)	1698(3)	41(1)
C(641)	-2311(3)	10521(4)	736(4)	56(1)
C(661)	-1303(2)	7786(3)	381(3)	43(1)

Tabelle E.55: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung 19.

K-O(33)'	2,684(4)	I'-Zn-IA'	13,61(7)
K-O(33)	2,684(4)	I-Zn-IA'	127,39(8)
K-I	3,3761(14)	ZnA-Zn-IA	44,5(3)
K-I'	3,3761(14)	ZnA'-Zn-IA	160,3(4)
K-C(31)'	3,412(7)	N(1)'-Zn-IA	100,05(11)
K-Zn	3,995(2)	N(1)-Zn-IA	113,96(11)
I-IA	0,838(4)	I'-Zn-IA	127,39(8)
I-ZnA	2,245(5)	I-Zn-IA	13,61(7)
I-Zn	2,5817(6)	IA'-Zn-IA	140,85(15)
IA-ZnA	2,557(6)	ZnA-Zn-K	109,9(3)
IA-Zn	3,086(4)	ZnA'-Zn-K	109,9(3)
Zn-ZnA	0,837(7)	N(1)'-Zn-K	150,05(8)
Zn-ZnA'	0,837(7)	N(1)-Zn-K	150,05(8)
Zn-N(1)'	2,110(3)	I'-Zn-K	57,022(18)
Zn-N(1)	2,110(3)	I-Zn-K	57,022(18)
Zn-I'	2,5817(6)	IA'-Zn-K	70,42(7)
Zn-IA'	3,086(4)	IA-Zn-K	70,42(7)
ZnA-ZnA'	1,575(14)	Zn-ZnA-ZnA'	19,9(3)
ZnA-N(1)	1,979(6)	Zn-ZnA-N(1)	87,1(4)
ZnA-N(1)'	2,075(6)	ZnA'-ZnA-N(1)	70,4(3)
ZnA-N(2)	2,474(6)	Zn-ZnA-N(1)'	80,8(4)
N(1)-N(2)	1,324(4)	ZnA'-ZnA-N(1)'	64,0(3)
N(1)-C(11)	1,409(5)	N(1)-ZnA-N(1)'	62,6(2)
N(1)-ZnA'	2,075(6)	Zn-ZnA-I	104,2(4)
N(2)-N(1)'	1,324(4)	ZnA'-ZnA-I	122,2(3)
N(2)-ZnA'	2,474(6)	N(1)-ZnA-I	165,9(4)

C(11)–C(16)	1,414(5)	N(1)'–ZnA–I	126,8(3)
C(11)–C(12)	1,415(5)	Zn–ZnA–N(2)	91,3(4)
C(12)–C(13)	1,395(5)	ZnA'–ZnA–N(2)	71,45(17)
C(12)–C(21)	1,489(5)	N(1)–ZnA–N(2)	32,21(11)
C(13)–C(14)	1,393(6)	N(1)'–ZnA–N(2)	32,34(11)
C(14)–C(15)	1,375(6)	I–ZnA–N(2)	152,0(3)
C(15)–C(16)	1,387(5)	Zn–ZnA–IA	122,3(4)
C(16)–C(61)	1,517(5)	ZnA'–ZnA–IA	138,9(4)
C(21)–C(22)	1,395(6)	N(1)–ZnA–IA	150,5(4)
C(21)–C(26)	1,410(5)	N(1)'–ZnA–IA	120,6(3)
C(22)–C(23)	1,403(6)	I–ZnA–IA	18,67(10)
C(22)–C(221)	1,508(6)	N(2)–ZnA–IA	136,8(3)
C(23)–C(24)	1,370(7)	N(2)–N(1)–C(11)	118,9(3)
C(24)–C(25)	1,399(7)	N(2)–N(1)–ZnA	94,9(3)
C(24)–C(241)	1,518(6)	C(11)–N(1)–ZnA	143,5(3)
C(25)–C(26)	1,375(6)	N(2)–N(1)–ZnA'	90,7(3)
C(26)–C(261)	1,518(6)	C(11)–N(1)–ZnA'	138,0(3)
C(31)–C(32)	1,478(8)	ZnA–N(1)–ZnA'	45,6(4)
C(32)–O(33)	1,398(7)	N(2)–N(1)–Zn	97,3(2)
O(33)–C(34)	1,402(7)	C(11)–N(1)–Zn	142,7(2)
C(34)–C(35)	1,497(9)	ZnA–N(1)–Zn	23,3(2)
C(61)–C(62)	1,396(6)	ZnA'–N(1)–Zn	23,1(2)
C(61)–C(66)	1,398(5)	N(1)'–N(2)–N(1)	105,4(4)
C(62)–C(63)	1,417(6)	N(1)'–N(2)–ZnA'	52,8(2)
C(62)–C(621)	1,501(6)	N(1)–N(2)–ZnA'	57,0(2)
C(63)–C(64)	1,371(7)	N(1)'–N(2)–ZnA	57,0(2)
C(64)–C(65)	1,380(7)	N(1)–N(2)–ZnA	52,8(2)
C(64)–C(641)	1,517(7)	ZnA'–N(2)–ZnA	37,1(3)
C(65)–C(66)	1,388(6)	N(1)–C(11)–C(16)	125,2(3)
C(66)–C(661)	1,504(6)	N(1)–C(11)–C(12)	115,6(3)
O(33)'–K–O(33)	107,95(17)	C(16)–C(11)–C(12)	119,1(3)
O(33)'–K–I	125,83(8)	C(13)–C(12)–C(11)	119,7(3)
O(33)–K–I	108,47(8)	C(13)–C(12)–C(21)	117,5(3)
O(33)'–K–I'	108,47(8)	C(11)–C(12)–C(21)	122,7(3)
O(33)–K–I'	125,83(8)	C(14)–C(13)–C(12)	120,9(4)
I–K–I'	79,81(4)	C(15)–C(14)–C(13)	119,0(4)
O(33)'–K–C(31)'	43,91(13)	C(14)–C(15)–C(16)	122,3(4)
O(33)–K–C(31)'	108,54(16)	C(15)–C(16)–C(11)	119,0(3)
I–K–C(31)'	86,79(12)	C(15)–C(16)–C(61)	115,8(3)
I'–K–C(31)'	125,53(14)	C(11)–C(16)–C(61)	125,1(3)
O(33)'–K–Zn	126,02(9)	C(22)–C(21)–C(26)	119,6(4)
O(33)–K–Zn	126,02(9)	C(22)–C(21)–C(12)	120,9(3)
I–K–Zn	39,90(2)	C(26)–C(21)–C(12)	119,1(3)
I'–K–Zn	39,90(2)	C(21)–C(22)–C(23)	118,6(4)
C(31)'–K–Zn	110,01(14)	C(21)–C(22)–C(221)	121,4(4)
IA–I–ZnA	102,2(3)	C(23)–C(22)–C(221)	120,0(4)
IA–I–Zn	119,9(2)	C(24)–C(23)–C(22)	122,6(4)
ZnA–I–Zn	18,32(19)	C(23)–C(24)–C(25)	117,7(4)
IA–I–K	154,9(2)	C(23)–C(24)–C(241)	121,1(5)
ZnA–I–K	99,48(17)	C(25)–C(24)–C(241)	121,1(4)
Zn–I–K	83,07(3)	C(26)–C(25)–C(24)	121,9(4)
I–IA–ZnA	59,1(2)	C(25)–C(26)–C(21)	119,5(4)
I–IA–Zn	46,49(19)	C(25)–C(26)–C(261)	120,4(4)
ZnA–IA–Zn	13,26(15)	C(21)–C(26)–C(261)	120,1(4)
ZnA–Zn–ZnA'	140,3(7)	O(33)–C(32)–C(31)	111,4(5)

ZnA–Zn–N(1)'	76,1(4)	C(32)–O(33)–C(34)	114,0(5)
ZnA'–Zn–N(1)'	69,5(4)	C(32)–O(33)–K	119,8(3)
ZnA–Zn–N(1)	69,5(4)	C(34)–O(33)–K	126,2(4)
ZnA'–Zn–N(1)	76,1(4)	O(33)–C(34)–C(35)	110,8(5)
N(1)'–Zn–N(1)	59,89(16)	C(62)–C(61)–C(66)	120,6(4)
ZnA–Zn–I'	155,2(4)	C(62)–C(61)–C(16)	118,7(3)
ZnA'–Zn–I'	57,5(3)	C(66)–C(61)–C(16)	120,1(3)
N(1)'–Zn–I'	126,39(8)	C(61)–C(62)–C(63)	117,7(4)
N(1)–Zn–I'	110,49(8)	C(61)–C(62)–C(621)	121,6(4)
ZnA–Zn–I	57,5(3)	C(63)–C(62)–C(621)	120,7(4)
ZnA'–Zn–I	155,2(4)	C(64)–C(63)–C(62)	122,6(4)
N(1)'–Zn–I	110,49(8)	C(63)–C(64)–C(65)	117,8(4)
N(1)–Zn–I	126,39(8)	C(63)–C(64)–C(641)	119,8(5)
I'–Zn–I	114,04(4)	C(65)–C(64)–C(641)	122,3(5)
ZnA–Zn–IA'	160,3(4)	C(64)–C(65)–C(66)	122,4(4)
ZnA'–Zn–IA'	44,5(3)	C(65)–C(66)–C(61)	118,9(4)
N(1)'–Zn–IA'	113,96(11)	C(65)–C(66)–C(661)	120,2(4)
N(1)–Zn–IA'	100,05(11)	C(61)–C(66)–C(661)	120,9(4)

Mit einem Apostroph gekennzeichnete Atome wurden durch die Symmetrioperation $-x, y, -z + 0,5$ erzeugt.

E.3.19 $[p,p\text{-(DmpN}_3)_2\text{Zn-biphenyl}]_3 \cdot 3 \text{C}_7\text{H}_8$ (**20**)

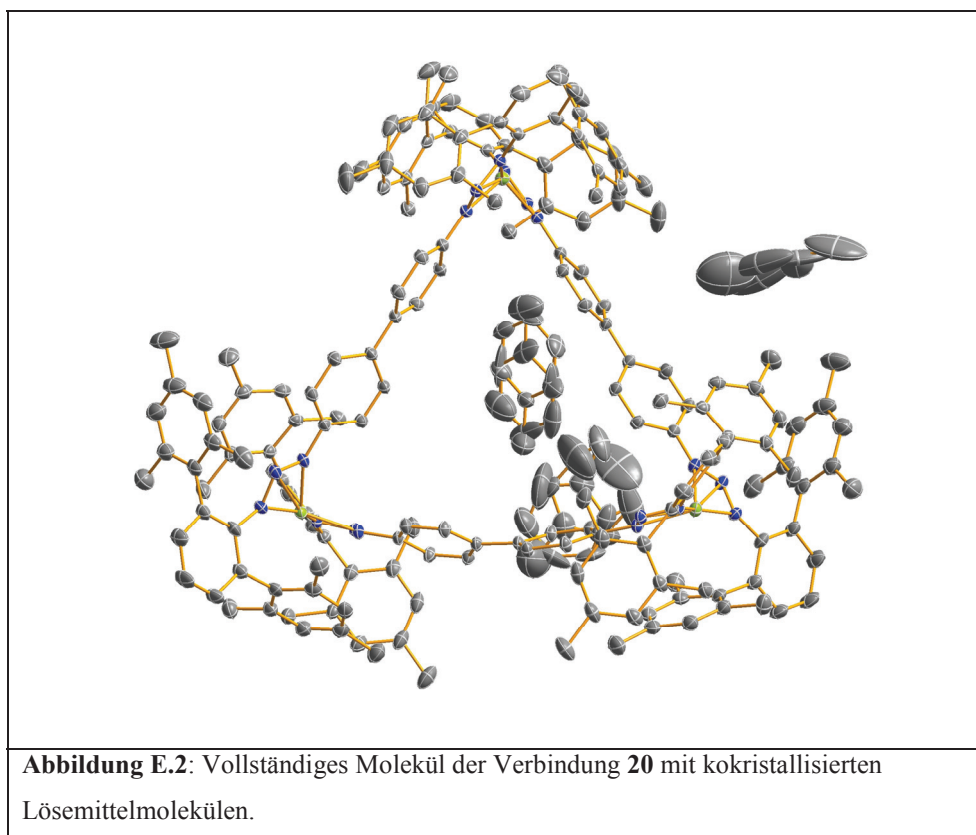


Tabelle E.56: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **20**.

Summenformel	$C_{111}H_{111}N_9Zn_{1,5}$
Molmasse	1669,14 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Metrik	$a = 28,2844(8) \text{ \AA}, \alpha = 90,00^\circ$ $b = 34,0914(10) \text{ \AA}, \beta = 103,715(2)^\circ$ $c = 22,8928(7) \text{ \AA}, \gamma = 90,00^\circ$
Zellvolumen	$21445,1(11) \text{ \AA}^3$
Z	8
Röntgenografische Dichte	$1,034 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,385 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	7080
Messbereich	$1,44 < \Theta < 26,73$ $-35 \leq h \leq 35, -43 \leq k \leq 43, -28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	132421
Unabhängige Reflexe / R_{int}	22694
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (N_o)	12326
Vollständigkeit bis Θ_{max}	99,6%
Anzahl Parameter (N_p)	1179
Restraints	225
GOF	0,860
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0534, wR2 = 0,1297$
Gütefaktoren aller Daten	$R1 = 0,0932, wR2 = 0,1406$
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	$0,623 / -0,542 \text{ e \AA}^{-3}$

Die Arenringe von drei kokristallisierten Toluolmolekülen wurden unter Vorgabe idealer hexagonaler Symmetrie und einem C–C-Abstand von 1,39 Å verfeinert. Die Verfeinerung der Methylkohlenstoffatome erfolgte mit DFIX, SADI und FLAT Restraints. Bei zwei der Toluolmoleküle wurde außerdem ein Fehlordnungsmodell mit einem Besetzungsfaktor von 0,50 benutzt. Die Beiträge von zwei weiteren kokristallisierten *n*-Heptanmolekülen in solvenszugänglichen Hohlräumen der Struktur wurden durch die BYPASS-Methode ^[80] unter Benutzung der im Programmpaket PLATON ^[81] implementierten SQUEEZE-Routine eliminiert.

Tabelle E.57: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) von Verbindung **20**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Zn(1)	3599(1)	3850(1)	-282(1)	37(1)
Zn(2)	5000	611(1)	2500	36(1)
N(1)	5654(1)	494(1)	2311(1)	33(1)
N(2)	5649(1)	793(1)	1946(1)	34(1)
N(3)	5230(1)	962(1)	1887(1)	33(1)
N(4)	4049(1)	3389(1)	-357(1)	33(1)
N(5)	4181(1)	3529(1)	-826(1)	37(1)
N(6)	3919(1)	3850(1)	-984(1)	36(1)
N(7)	3023(1)	3889(1)	108(1)	32(1)
N(8)	3291(1)	3977(1)	650(1)	33(1)
N(9)	3734(1)	4031(1)	604(1)	33(1)
C(11)	6075(1)	261(1)	2486(1)	37(1)
C(12)	6149(1)	94(1)	3066(1)	44(1)
C(13)	6532(1)	-162(1)	3262(1)	57(1)
C(14)	6847(1)	-254(1)	2914(2)	69(1)
C(15)	6788(1)	-81(1)	2355(2)	58(1)
C(16)	6408(1)	180(1)	2128(1)	44(1)
C(21)	5847(1)	220(1)	3484(1)	42(1)
C(22)	5471(1)	-13(1)	3596(1)	51(1)
C(23)	5211(1)	121(1)	3999(1)	55(1)
C(24)	5316(1)	468(1)	4309(1)	50(1)
C(25)	5699(1)	694(1)	4200(1)	46(1)
C(26)	5959(1)	577(1)	3789(1)	42(1)
C(31)	5122(1)	1306(1)	1543(1)	33(1)
C(32)	5389(1)	1455(1)	1151(1)	39(1)
C(33)	5235(1)	1793(1)	830(1)	41(1)
C(34)	4820(1)	1996(1)	884(1)	34(1)
C(35)	4559(1)	1843(1)	1277(1)	37(1)
C(36)	4707(1)	1506(1)	1603(1)	35(1)
C(41)	4278(1)	3047(1)	-83(1)	35(1)
C(42)	4519(1)	2770(1)	-350(1)	39(1)
C(43)	4703(1)	2435(1)	-38(1)	42(1)
C(44)	4648(1)	2363(1)	552(1)	35(1)
C(45)	4417(1)	2651(1)	812(1)	37(1)
C(46)	4231(1)	2985(1)	505(1)	36(1)
C(51)	6378(1)	347(1)	1517(1)	46(1)
C(52)	6208(1)	105(1)	1010(2)	58(1)
C(53)	6194(1)	256(1)	447(2)	75(1)
C(54)	6338(1)	636(1)	359(1)	71(1)
C(55)	6523(1)	864(1)	865(1)	58(1)
C(56)	6544(1)	726(1)	1444(1)	47(1)
C(61)	4044(1)	4090(1)	-1432(1)	43(1)
C(62)	4026(1)	4497(1)	-1323(1)	47(1)
C(63)	4139(1)	4759(1)	-1741(1)	62(1)
C(64)	4268(1)	4622(1)	-2250(2)	72(1)
C(65)	4286(1)	4223(1)	-2346(1)	67(1)
C(66)	4175(1)	3949(1)	-1950(1)	49(1)
C(71)	3937(1)	4649(1)	-749(1)	45(1)
C(72)	3486(1)	4802(1)	-715(1)	50(1)
C(73)	3441(1)	4975(1)	-182(1)	57(1)
C(74)	3828(1)	5003(1)	318(1)	56(1)

C(75)	4264(1)	4840(1)	279(1)	57(1)
C(76)	4329(1)	4659(1)	-241(1)	49(1)
C(81)	4185(1)	3526(1)	-2099(1)	53(1)
C(82)	3762(1)	3352(1)	-2459(1)	66(1)
C(83)	3773(2)	2960(1)	-2617(2)	84(1)
C(84)	4187(2)	2732(1)	-2430(2)	85(1)
C(85)	4595(2)	2909(1)	-2078(2)	74(1)
C(86)	4606(1)	3301(1)	-1917(1)	57(1)
C(91)	2535(1)	3776(1)	85(1)	34(1)
C(92)	2357(1)	3453(1)	-281(1)	35(1)
C(93)	1878(1)	3327(1)	-323(1)	41(1)
C(94)	1588(1)	3514(1)	-9(1)	46(1)
C(95)	1764(1)	3830(1)	348(1)	44(1)
C(96)	2236(1)	3971(1)	405(1)	38(1)
C(101)	2678(1)	3208(1)	-570(1)	35(1)
C(102)	2686(1)	3252(1)	-1176(1)	45(1)
C(103)	2944(1)	2983(1)	-1437(1)	53(1)
C(104)	3193(1)	2675(1)	-1112(1)	50(1)
C(105)	3200(1)	2646(1)	-503(1)	43(1)
C(106)	2954(1)	2908(1)	-227(1)	37(1)
C(107)	2410(1)	3584(1)	-1546(1)	67(1)
C(108)	3452(1)	2370(1)	-1411(2)	73(1)
C(109)	2970(1)	2864(1)	433(1)	47(1)
C(111)	2402(1)	4321(1)	798(1)	40(1)
C(112)	2354(1)	4695(1)	546(1)	45(1)
C(113)	2503(1)	5020(1)	912(1)	52(1)
C(114)	2715(1)	4978(1)	1525(1)	56(1)
C(115)	2753(1)	4606(1)	1761(1)	54(1)
C(116)	2600(1)	4276(1)	1415(1)	48(1)
C(117)	2131(1)	4753(1)	-119(1)	56(1)
C(118)	2880(1)	5339(1)	1908(2)	79(1)
C(119)	2650(1)	3872(1)	1698(1)	67(1)
C(121)	4083(1)	4100(1)	1146(1)	32(1)
C(122)	4566(1)	4019(1)	1153(1)	37(1)
C(123)	4923(1)	4058(1)	1678(1)	37(1)
C(124)	4807(1)	4177(1)	2213(1)	34(1)
C(125)	4331(1)	4272(1)	2192(1)	38(1)
C(126)	3966(1)	4235(1)	1669(1)	37(1)
C(221)	5350(1)	-405(1)	3290(2)	72(1)
C(241)	5018(1)	612(1)	4730(1)	66(1)
C(261)	6356(1)	841(1)	3662(1)	48(1)
C(521)	6065(1)	-313(1)	1076(2)	83(1)
C(541)	6311(2)	799(2)	-266(2)	120(2)
C(561)	6754(1)	985(1)	1977(1)	51(1)
C(721)	3057(1)	4784(1)	-1252(1)	69(1)
C(741)	3776(2)	5206(1)	891(2)	80(1)
C(761)	4809(1)	4475(1)	-260(2)	67(1)
C(821)	3305(1)	3592(1)	-2682(2)	91(1)
C(841)	4191(2)	2298(1)	-2594(2)	125(2)
C(861)	5068(1)	3477(1)	-1538(2)	78(1)
C(201)	4032(2)	2833(1)	2312(3)	65(2)
C(202)	4334(2)	2546(2)	2633(3)	74(4)
C(203)	4168(3)	2162(2)	2636(4)	89(4)
C(204)	3701(3)	2066(2)	2318(4)	102(5)
C(205)	3398(2)	2353(3)	1997(3)	91(3)

C(206)	3564(2)	2737(2)	1994(3)	129(7)
C(207)	4212(4)	3251(2)	2300(6)	159(8)
C(211)	3877(3)	2379(2)	2356(3)	124(4)
C(212)	3565(2)	2653(3)	2014(3)	105(6)
C(213)	3725(4)	3034(3)	1962(3)	163(8)
C(214)	4196(5)	3142(3)	2253(4)	184(12)
C(215)	4507(3)	2869(4)	2595(5)	194(9)
C(216)	4348(3)	2487(3)	2646(4)	167(12)
C(217)	3710(6)	1963(3)	2402(8)	218(12)
C(301)	4187(2)	1303(1)	-1965(3)	406(14)
C(302)	4122(3)	1371(2)	-1390(4)	441(15)
C(303)	4520(3)	1464(2)	-924(3)	460(14)
C(304)	4982(3)	1489(2)	-1034(3)	202(4)
C(305)	5046(2)	1420(2)	-1609(3)	467(14)
C(306)	4648(3)	1327(2)	-2074(2)	455(14)
C(307)	3731(3)	1221(2)	-2467(5)	379(10)
C(401)	5898(2)	3473(2)	975(3)	78(3)
C(402)	6237(3)	3490(2)	1525(4)	283(17)
C(403)	6490(3)	3835(3)	1706(4)	171(6)
C(404)	6404(3)	4164(2)	1337(5)	175(8)
C(405)	6065(3)	4148(2)	787(5)	103(4)
C(406)	5812(2)	3802(2)	607(3)	96(4)
C(407)	5618(4)	3102(3)	773(5)	143(5)
C(411)	6228(3)	3871(2)	1178(4)	111(3)
C(412)	5976(4)	3962(3)	596(4)	145(7)
C(413)	5673(4)	3685(5)	251(5)	277(16)
C(414)	5622(4)	3316(4)	488(7)	350(20)
C(415)	5874(6)	3225(3)	1070(7)	350(20)
C(416)	6177(5)	3502(3)	1416(4)	105(5)
C(417)	6565(8)	4169(5)	1553(8)	420(30)

Tabelle E.58: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **20**.

Zn(1)–N(6)	2,023(2)	C(121)–N(9)–Zn(1)	147,18(16)
Zn(1)–N(7)	2,0384(19)	N(1)–C(11)–C(16)	125,4(2)
Zn(1)–N(4)	2,0545(19)	N(1)–C(11)–C(12)	114,9(2)
Zn(1)–N(9)	2,0673(18)	C(16)–C(11)–C(12)	119,7(2)
Zn(1)–N(8)	2,5262(19)	C(13)–C(12)–C(11)	119,3(3)
Zn(2)–N(1)	2,0370(19)	C(13)–C(12)–C(21)	119,9(3)
Zn(2)–N(1)'	2,0370(19)	C(11)–C(12)–C(21)	120,5(2)
Zn(2)–N(3)'	2,0648(19)	C(14)–C(13)–C(12)	121,7(3)
Zn(2)–N(3)	2,0648(19)	C(13)–C(14)–C(15)	119,4(3)
N(1)–N(2)	1,315(3)	C(14)–C(15)–C(16)	122,0(3)
N(1)–C(11)	1,408(3)	C(15)–C(16)–C(11)	117,9(3)
N(2)–N(3)	1,295(3)	C(15)–C(16)–C(51)	117,2(3)
N(3)–C(31)	1,404(3)	C(11)–C(16)–C(51)	124,8(2)
N(4)–N(5)	1,308(2)	C(22)–C(21)–C(26)	119,5(3)
N(4)–C(41)	1,408(3)	C(22)–C(21)–C(12)	122,0(2)
N(5)–N(6)	1,320(3)	C(26)–C(21)–C(12)	118,4(2)
N(6)–C(61)	1,421(3)	C(23)–C(22)–C(21)	118,8(3)
N(7)–N(8)	1,325(2)	C(23)–C(22)–C(221)	120,2(3)
N(7)–C(91)	1,423(3)	C(21)–C(22)–C(221)	121,0(3)
N(8)–N(9)	1,295(3)	C(24)–C(23)–C(22)	122,8(3)
N(9)–C(121)	1,411(3)	C(23)–C(24)–C(25)	117,7(3)

C(11)–C(16)	1,413(4)	C(23)–C(24)–C(241)	121,6(3)
C(11)–C(12)	1,414(4)	C(25)–C(24)–C(241)	120,6(3)
C(12)–C(13)	1,382(4)	C(26)–C(25)–C(24)	121,3(3)
C(12)–C(21)	1,488(4)	C(25)–C(26)–C(21)	119,8(2)
C(13)–C(14)	1,365(4)	C(25)–C(26)–C(261)	119,6(2)
C(14)–C(15)	1,382(4)	C(21)–C(26)–C(261)	120,6(2)
C(15)–C(16)	1,398(4)	C(36)–C(31)–C(32)	118,8(2)
C(16)–C(51)	1,493(4)	C(36)–C(31)–N(3)	115,5(2)
C(21)–C(22)	1,401(4)	C(32)–C(31)–N(3)	125,7(2)
C(21)–C(26)	1,401(4)	C(33)–C(32)–C(31)	119,6(2)
C(22)–C(23)	1,386(4)	C(32)–C(33)–C(34)	122,3(2)
C(22)–C(221)	1,511(4)	C(33)–C(34)–C(35)	117,2(2)
C(23)–C(24)	1,376(4)	C(33)–C(34)–C(44)	123,7(2)
C(24)–C(25)	1,399(4)	C(35)–C(34)–C(44)	119,1(2)
C(24)–C(241)	1,505(4)	C(36)–C(35)–C(34)	121,5(2)
C(25)–C(26)	1,385(4)	C(35)–C(36)–C(31)	120,6(2)
C(26)–C(261)	1,519(3)	C(42)–C(41)–C(46)	119,3(2)
C(31)–C(36)	1,392(3)	C(42)–C(41)–N(4)	126,0(2)
C(31)–C(32)	1,399(3)	C(46)–C(41)–N(4)	114,6(2)
C(32)–C(33)	1,382(3)	C(43)–C(42)–C(41)	119,9(2)
C(33)–C(34)	1,393(3)	C(42)–C(43)–C(44)	121,6(2)
C(34)–C(35)	1,395(3)	C(45)–C(44)–C(43)	116,9(2)
C(34)–C(44)	1,483(3)	C(45)–C(44)–C(34)	120,4(2)
C(35)–C(36)	1,380(3)	C(43)–C(44)–C(34)	122,6(2)
C(41)–C(42)	1,388(3)	C(46)–C(45)–C(44)	121,9(2)
C(41)–C(46)	1,400(3)	C(45)–C(46)–C(41)	120,3(2)
C(42)–C(43)	1,382(3)	C(56)–C(51)–C(52)	120,0(3)
C(43)–C(44)	1,416(3)	C(56)–C(51)–C(16)	121,1(2)
C(44)–C(45)	1,391(3)	C(52)–C(51)–C(16)	118,7(3)
C(45)–C(46)	1,373(3)	C(53)–C(52)–C(51)	118,6(3)
C(51)–C(56)	1,397(4)	C(53)–C(52)–C(521)	120,0(3)
C(51)–C(52)	1,411(4)	C(51)–C(52)–C(521)	121,4(3)
C(52)–C(53)	1,381(5)	C(52)–C(53)–C(54)	122,6(3)
C(52)–C(521)	1,498(5)	C(53)–C(54)–C(55)	117,8(3)
C(53)–C(54)	1,385(5)	C(53)–C(54)–C(541)	121,8(4)
C(54)–C(55)	1,389(4)	C(55)–C(54)–C(541)	120,3(4)
C(54)–C(541)	1,520(5)	C(54)–C(55)–C(56)	121,8(3)
C(55)–C(56)	1,395(4)	C(55)–C(56)–C(51)	119,0(3)
C(56)–C(561)	1,509(4)	C(55)–C(56)–C(561)	119,4(3)
C(61)–C(66)	1,408(4)	C(51)–C(56)–C(561)	121,6(3)
C(61)–C(62)	1,413(4)	C(66)–C(61)–C(62)	120,7(2)
C(62)–C(63)	1,398(4)	C(66)–C(61)–N(6)	124,8(2)
C(62)–C(71)	1,490(4)	C(62)–C(61)–N(6)	114,5(2)
C(63)–C(64)	1,382(4)	C(63)–C(62)–C(61)	118,9(3)
C(64)–C(65)	1,381(4)	C(63)–C(62)–C(71)	119,7(2)
C(65)–C(66)	1,390(4)	C(61)–C(62)–C(71)	121,1(2)
C(66)–C(81)	1,485(4)	C(64)–C(63)–C(62)	120,7(3)
C(71)–C(72)	1,397(4)	C(65)–C(64)–C(63)	119,6(3)
C(71)–C(76)	1,405(4)	C(64)–C(65)–C(66)	122,4(3)
C(72)–C(73)	1,388(4)	C(65)–C(66)–C(61)	117,7(3)
C(72)–C(721)	1,511(4)	C(65)–C(66)–C(81)	118,9(2)
C(73)–C(74)	1,387(4)	C(61)–C(66)–C(81)	123,4(2)
C(74)–C(75)	1,376(4)	C(72)–C(71)–C(76)	119,8(3)
C(74)–C(741)	1,521(4)	C(72)–C(71)–C(62)	121,8(3)
C(75)–C(76)	1,390(4)	C(76)–C(71)–C(62)	118,3(3)

C(76)–C(761)	1,505(4)	C(73)–C(72)–C(71)	118,9(3)
C(81)–C(86)	1,392(4)	C(73)–C(72)–C(721)	120,6(3)
C(81)–C(82)	1,411(4)	C(71)–C(72)–C(721)	120,5(3)
C(82)–C(83)	1,387(5)	C(74)–C(73)–C(72)	122,3(3)
C(82)–C(821)	1,512(5)	C(75)–C(74)–C(73)	117,6(3)
C(83)–C(84)	1,386(5)	C(75)–C(74)–C(741)	120,8(3)
C(84)–C(85)	1,378(5)	C(73)–C(74)–C(741)	121,6(3)
C(84)–C(841)	1,527(5)	C(74)–C(75)–C(76)	122,5(3)
C(85)–C(86)	1,388(5)	C(75)–C(76)–C(71)	118,7(3)
C(86)–C(861)	1,511(5)	C(75)–C(76)–C(761)	120,9(3)
C(91)–C(92)	1,405(3)	C(71)–C(76)–C(761)	120,4(3)
C(91)–C(96)	1,410(3)	C(86)–C(81)–C(82)	119,4(3)
C(92)–C(93)	1,403(3)	C(86)–C(81)–C(66)	121,8(3)
C(92)–C(101)	1,499(3)	C(82)–C(81)–C(66)	118,7(3)
C(93)–C(94)	1,368(4)	C(83)–C(82)–C(81)	119,2(3)
C(94)–C(95)	1,374(4)	C(83)–C(82)–C(821)	120,2(4)
C(95)–C(96)	1,397(3)	C(81)–C(82)–C(821)	120,6(3)
C(96)–C(111)	1,501(3)	C(84)–C(83)–C(82)	122,0(4)
C(101)–C(102)	1,401(3)	C(85)–C(84)–C(83)	117,6(3)
C(101)–C(106)	1,406(3)	C(85)–C(84)–C(841)	120,9(4)
C(102)–C(103)	1,389(4)	C(83)–C(84)–C(841)	121,5(5)
C(102)–C(107)	1,514(4)	C(84)–C(85)–C(86)	122,7(3)
C(103)–C(104)	1,382(4)	C(85)–C(86)–C(81)	119,1(3)
C(104)–C(105)	1,393(4)	C(85)–C(86)–C(861)	119,8(3)
C(104)–C(108)	1,523(4)	C(81)–C(86)–C(861)	121,1(3)
C(105)–C(106)	1,376(3)	C(92)–C(91)–C(96)	120,4(2)
C(106)–C(109)	1,508(3)	C(92)–C(91)–N(7)	116,3(2)
C(111)–C(112)	1,391(4)	C(96)–C(91)–N(7)	123,3(2)
C(111)–C(116)	1,400(3)	C(93)–C(92)–C(91)	119,0(2)
C(112)–C(113)	1,395(4)	C(93)–C(92)–C(101)	118,5(2)
C(112)–C(117)	1,517(4)	C(91)–C(92)–C(101)	122,1(2)
C(113)–C(114)	1,397(4)	C(94)–C(93)–C(92)	120,7(2)
C(114)–C(115)	1,371(4)	C(93)–C(94)–C(95)	120,1(2)
C(114)–C(118)	1,520(4)	C(94)–C(95)–C(96)	121,9(2)
C(115)–C(116)	1,386(4)	C(95)–C(96)–C(91)	117,9(2)
C(116)–C(119)	1,512(4)	C(95)–C(96)–C(111)	119,1(2)
C(121)–C(122)	1,390(3)	C(91)–C(96)–C(111)	123,0(2)
C(121)–C(126)	1,392(3)	C(102)–C(101)–C(106)	119,6(2)
C(122)–C(123)	1,382(3)	C(102)–C(101)–C(92)	122,1(2)
C(123)–C(124)	1,402(3)	C(106)–C(101)–C(92)	118,2(2)
C(124)–C(125)	1,375(3)	C(103)–C(102)–C(101)	119,2(2)
C(124)–C(124)'	1,494(4)	C(103)–C(102)–C(107)	120,4(2)
C(125)–C(126)	1,388(3)	C(101)–C(102)–C(107)	120,4(2)
C(201)–C(202)	1,39	C(104)–C(103)–C(102)	121,6(3)
C(201)–C(206)	1,39	C(103)–C(104)–C(105)	118,5(2)
C(201)–C(207)	1,516(5)	C(103)–C(104)–C(108)	121,1(3)
C(202)–C(203)	1,39	C(105)–C(104)–C(108)	120,5(3)
C(203)–C(204)	1,39	C(106)–C(105)–C(104)	121,6(2)
C(204)–C(205)	1,39	C(105)–C(106)–C(101)	119,4(2)
C(205)–C(206)	1,39	C(105)–C(106)–C(109)	119,8(2)
C(211)–C(212)	1,39	C(101)–C(106)–C(109)	120,9(2)
C(211)–C(216)	1,39	C(112)–C(111)–C(116)	119,8(2)
C(211)–C(217)	1,506(5)	C(112)–C(111)–C(96)	119,5(2)
C(212)–C(213)	1,39	C(116)–C(111)–C(96)	120,7(2)
C(213)–C(214)	1,39	C(111)–C(112)–C(113)	119,5(2)

C(214)–C(215)	1,39	C(111)–C(112)–C(117)	120,9(2)
C(215)–C(216)	1,39	C(113)–C(112)–C(117)	119,6(3)
C(301)–C(302)	1,39	C(112)–C(113)–C(114)	121,2(3)
C(301)–C(306)	1,39	C(115)–C(114)–C(113)	117,8(3)
C(301)–C(307)	1,537(5)	C(115)–C(114)–C(118)	122,5(3)
C(302)–C(303)	1,39	C(113)–C(114)–C(118)	119,7(3)
C(303)–C(304)	1,39	C(114)–C(115)–C(116)	122,8(3)
C(304)–C(305)	1,39	C(115)–C(116)–C(111)	118,8(3)
C(305)–C(306)	1,39	C(115)–C(116)–C(119)	120,7(3)
C(401)–C(402)	1,39	C(111)–C(116)–C(119)	120,5(3)
C(401)–C(406)	1,39	C(122)–C(121)–C(126)	119,3(2)
C(401)–C(407)	1,507(5)	C(122)–C(121)–N(9)	117,2(2)
C(402)–C(403)	1,39	C(126)–C(121)–N(9)	123,5(2)
C(403)–C(404)	1,39	C(123)–C(122)–C(121)	120,2(2)
C(404)–C(405)	1,39	C(122)–C(123)–C(124)	121,0(2)
C(405)–C(406)	1,39	C(125)–C(124)–C(123)	117,8(2)
C(411)–C(412)	1,39	C(125)–C(124)–C(124)'	122,4(3)
C(411)–C(416)	1,39	C(123)–C(124)–C(124)'	119,7(3)
C(411)–C(417)	1,511(5)	C(124)–C(125)–C(126)	122,0(2)
C(412)–C(413)	1,39	C(125)–C(126)–C(121)	119,5(2)
C(413)–C(414)	1,39	C(202)–C(201)–C(206)	120
C(414)–C(415)	1,39	C(202)–C(201)–C(207)	120,4(4)
C(415)–C(416)	1,39	C(206)–C(201)–C(207)	119,6(4)
N(6)–Zn(1)–N(7)	154,48(8)	C(203)–C(202)–C(201)	120
N(6)–Zn(1)–N(4)	61,96(7)	C(202)–C(203)–C(204)	120
N(7)–Zn(1)–N(4)	131,45(7)	C(205)–C(204)–C(203)	120
N(6)–Zn(1)–N(9)	140,05(8)	C(206)–C(205)–C(204)	120
N(7)–Zn(1)–N(9)	62,03(7)	C(205)–C(206)–C(201)	120
N(4)–Zn(1)–N(9)	109,71(7)	C(212)–C(211)–C(216)	120
N(6)–Zn(1)–N(8)	168,56(7)	C(212)–C(211)–C(217)	120,3(4)
N(7)–Zn(1)–N(8)	31,49(6)	C(216)–C(211)–C(217)	119,7(4)
N(4)–Zn(1)–N(8)	123,15(7)	C(213)–C(212)–C(211)	120
N(9)–Zn(1)–N(8)	30,73(6)	C(212)–C(213)–C(214)	120
N(1)–Zn(2)–N(1)'	157,54(11)	C(213)–C(214)–C(215)	120
N(1)–Zn(2)–N(3)'	134,96(7)	C(214)–C(215)–C(216)	120
N(1)'–Zn(2)–N(3)'	61,28(7)	C(215)–C(216)–C(211)	120
N(1)–Zn(2)–N(3)	61,28(7)	C(302)–C(301)–C(306)	120
N(1)'–Zn(2)–N(3)	134,96(7)	C(302)–C(301)–C(307)	117,7(4)
N(3)'–Zn(2)–N(3)	109,04(10)	C(306)–C(301)–C(307)	122,3(4)
N(2)–N(1)–C(11)	119,91(19)	C(301)–C(302)–C(303)	120
N(2)–N(1)–Zn(2)	96,35(13)	C(304)–C(303)–C(302)	120
C(11)–N(1)–Zn(2)	143,02(17)	C(303)–C(304)–C(305)	120
N(3)–N(2)–N(1)	106,43(18)	C(306)–C(305)–C(304)	120
N(2)–N(3)–C(31)	120,15(19)	C(305)–C(306)–C(301)	120
N(2)–N(3)–Zn(2)	95,69(13)	C(402)–C(401)–C(406)	120
C(31)–N(3)–Zn(2)	143,44(16)	C(402)–C(401)–C(407)	120,8(4)
N(5)–N(4)–C(41)	118,55(19)	C(406)–C(401)–C(407)	119,2(4)
N(5)–N(4)–Zn(1)	95,32(13)	C(401)–C(402)–C(403)	120
C(41)–N(4)–Zn(1)	145,55(16)	C(404)–C(403)–C(402)	120
N(4)–N(5)–N(6)	105,98(18)	C(403)–C(404)–C(405)	120
N(5)–N(6)–C(61)	117,0(2)	C(404)–C(405)–C(406)	120
N(5)–N(6)–Zn(1)	96,39(13)	C(405)–C(406)–C(401)	120
C(61)–N(6)–Zn(1)	143,85(17)	C(412)–C(411)–C(416)	120
N(8)–N(7)–C(91)	115,38(18)	C(412)–C(411)–C(417)	120,3(4)
N(8)–N(7)–Zn(1)	95,01(13)	C(416)–C(411)–C(417)	119,7(4)

C(91)–N(7)–Zn(1)	146,64(15)	C(413)–C(412)–C(411)	120
N(9)–N(8)–N(7)	107,72(18)	C(412)–C(413)–C(414)	120
N(9)–N(8)–Zn(1)	54,66(11)	C(415)–C(414)–C(413)	120
N(7)–N(8)–Zn(1)	53,50(11)	C(416)–C(415)–C(414)	120
N(8)–N(9)–C(121)	116,25(18)	C(415)–C(416)–C(411)	120
N(8)–N(9)–Zn(1)	94,62(13)		

Mit einem Apostroph gekennzeichnete Atome wurden durch die Symmetrieoperation $-x + 1, y, -z + 0,5$ erzeugt.

E.3.20 Dmp₂N₃Li (21)

Tabelle E.59: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **21**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ N ₃ Li
Molmasse	675,86 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Metrik	a = 10,6283(4) Å, α = 90,00 b = 22,3411(8) Å, β = 92,138(2) c = 17,0130(6) Å, γ = 90,00
Zellvolumen	4036,2(3) Å ³
Z	4
Röntgenografische Dichte	1,112 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,064 mm ⁻¹
F(000)	1448
Messbereich	1,51 < Θ < 28,76 -14 ≤ h ≤ 14, -28 ≤ k ≤ 30, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	100460
Unabhängige Reflexe / R _{int}	10454
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	6754
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,6%
Anzahl Parameter (N _p)	481
Restraints	0
GOF	1,038
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0492, wR2 = 0,1299
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0834, wR2 = 0,1463
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,309 / -0,239 e Å ⁻³

Tabelle E.60: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) von Verbindung **21**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Li	2999(3)	4875(1)	7514(2)	63(1)
N(1)	1696(1)	4220(1)	7667(1)	28(1)
N(2)	2378(1)	3798(1)	7363(1)	24(1)
N(3)	3458(1)	4049(1)	7212(1)	31(1)
C(11)	508(1)	4077(1)	7950(1)	24(1)
C(12)	235(1)	4393(1)	8644(1)	26(1)
C(13)	-907(1)	4302(1)	9000(1)	31(1)
C(14)	-1797(1)	3922(1)	8655(1)	33(1)
C(15)	-1565(1)	3643(1)	7948(1)	28(1)
C(16)	-418(1)	3715(1)	7579(1)	24(1)
C(21)	1192(1)	4837(1)	8942(1)	27(1)
C(22)	2159(1)	4676(1)	9478(1)	32(1)
C(23)	3105(1)	5091(1)	9667(1)	38(1)
C(24)	3123(1)	5658(1)	9339(1)	39(1)
C(25)	2136(2)	5815(1)	8821(1)	43(1)
C(26)	1171(1)	5417(1)	8623(1)	37(1)
C(31)	4411(1)	3744(1)	6834(1)	27(1)
C(32)	5198(1)	4148(1)	6431(1)	30(1)
C(33)	6240(1)	3936(1)	6054(1)	36(1)
C(34)	6525(1)	3329(1)	6059(1)	37(1)
C(35)	5767(1)	2939(1)	6455(1)	34(1)
C(36)	4704(1)	3129(1)	6851(1)	28(1)
C(41)	4798(1)	4792(1)	6437(1)	32(1)
C(42)	5256(1)	5181(1)	7030(1)	36(1)
C(43)	4714(1)	5749(1)	7095(1)	43(1)
C(44)	3737(1)	5940(1)	6594(1)	44(1)
C(45)	3301(1)	5547(1)	6007(1)	41(1)
C(46)	3817(1)	4980(1)	5915(1)	35(1)
C(51)	3966(1)	2674(1)	7286(1)	28(1)
C(52)	4079(1)	2637(1)	8108(1)	34(1)
C(53)	3447(1)	2177(1)	8489(1)	37(1)
C(54)	2739(1)	1751(1)	8077(1)	37(1)
C(55)	2643(1)	1799(1)	7264(1)	36(1)
C(56)	3235(1)	2255(1)	6860(1)	30(1)
C(61)	-263(1)	3427(1)	6792(1)	24(1)
C(62)	-272(1)	2801(1)	6729(1)	28(1)
C(63)	-224(1)	2534(1)	5990(1)	35(1)
C(64)	-154(1)	2872(1)	5310(1)	37(1)
C(65)	-143(1)	3490(1)	5381(1)	36(1)
C(66)	-206(1)	3778(1)	6107(1)	30(1)
C(221)	2184(2)	4060(1)	9837(1)	54(1)
C(241)	4160(2)	6102(1)	9545(1)	58(1)
C(261)	127(2)	5601(1)	8041(1)	64(1)
C(421)	6263(2)	4977(1)	7621(1)	51(1)
C(441)	3177(2)	6559(1)	6665(1)	68(1)
C(461)	3286(2)	4562(1)	5293(1)	48(1)
C(521)	4857(2)	3080(1)	8582(1)	48(1)
C(541)	2091(2)	1254(1)	8508(1)	51(1)
C(561)	3056(1)	2308(1)	5977(1)	40(1)
C(621)	-308(2)	2416(1)	7453(1)	38(1)
C(641)	-77(2)	2570(1)	4517(1)	59(1)

C(661)	-232(2)	4453(1)	6143(1)	41(1)
--------	---------	---------	---------	-------

Tabelle E.61: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **21**.

Li–N(3)	1,981(3)	C(16)–C(11)–C(12)	119,93(11)
Li–N(1)	2,037(3)	N(1)–C(11)–C(12)	112,74(11)
Li–N(2)	2,505(3)	C(13)–C(12)–C(11)	119,97(11)
Li–C(42)	2,654(3)	C(13)–C(12)–C(21)	122,88(11)
Li–C(41)	2,703(3)	C(11)–C(12)–C(21)	117,10(10)
Li–C(43)	2,783(3)	C(14)–C(13)–C(12)	119,90(12)
N(1)–N(2)	1,3068(14)	C(15)–C(14)–C(13)	120,15(12)
N(1)–C(11)	1,4055(15)	C(14)–C(15)–C(16)	121,57(12)
N(2)–N(3)	1,3122(14)	C(15)–C(16)–C(11)	118,20(11)
N(3)–C(31)	1,3965(16)	C(15)–C(16)–C(61)	118,48(11)
C(11)–C(16)	1,4043(17)	C(11)–C(16)–C(61)	123,26(10)
C(11)–C(12)	1,4156(17)	C(22)–C(21)–C(26)	119,39(12)
C(12)–C(13)	1,3912(17)	C(22)–C(21)–C(12)	121,70(12)
C(12)–C(21)	1,4954(18)	C(26)–C(21)–C(12)	118,71(12)
C(13)–C(14)	1,3850(19)	C(21)–C(22)–C(23)	119,03(13)
C(14)–C(15)	1,3849(18)	C(21)–C(22)–C(221)	120,19(13)
C(15)–C(16)	1,4003(17)	C(23)–C(22)–C(221)	120,78(13)
C(16)–C(61)	1,5016(16)	C(24)–C(23)–C(22)	122,35(14)
C(21)–C(22)	1,3957(19)	C(23)–C(24)–C(25)	117,76(13)
C(21)–C(26)	1,404(2)	C(23)–C(24)–C(241)	121,81(15)
C(22)–C(23)	1,398(2)	C(25)–C(24)–C(241)	120,41(15)
C(22)–C(221)	1,505(2)	C(26)–C(25)–C(24)	121,60(14)
C(23)–C(24)	1,384(2)	C(25)–C(26)–C(21)	119,80(13)
C(24)–C(25)	1,390(2)	C(25)–C(26)–C(261)	119,99(14)
C(24)–C(241)	1,514(2)	C(21)–C(26)–C(261)	120,17(13)
C(25)–C(26)	1,390(2)	N(3)–C(31)–C(36)	129,02(11)
C(26)–C(261)	1,516(2)	N(3)–C(31)–C(32)	111,23(11)
C(31)–C(36)	1,4090(19)	C(36)–C(31)–C(32)	119,62(11)
C(31)–C(32)	1,4237(18)	C(33)–C(32)–C(31)	120,12(13)
C(32)–C(33)	1,3838(18)	C(33)–C(32)–C(41)	124,30(12)
C(32)–C(41)	1,500(2)	C(31)–C(32)–C(41)	115,56(11)
C(33)–C(34)	1,390(2)	C(32)–C(33)–C(34)	120,57(13)
C(34)–C(35)	1,380(2)	C(35)–C(34)–C(33)	119,26(13)
C(35)–C(36)	1,4029(18)	C(34)–C(35)–C(36)	122,56(13)
C(36)–C(51)	1,4965(18)	C(35)–C(36)–C(31)	117,86(12)
C(41)–C(42)	1,405(2)	C(35)–C(36)–C(51)	118,45(12)
C(41)–C(46)	1,409(2)	C(31)–C(36)–C(51)	123,66(11)
C(42)–C(43)	1,400(2)	C(42)–C(41)–C(46)	119,70(13)
C(42)–C(421)	1,511(2)	C(42)–C(41)–C(32)	120,56(12)
C(43)–C(44)	1,386(2)	C(46)–C(41)–C(32)	119,06(12)
C(44)–C(45)	1,394(2)	C(42)–C(41)–Li	72,87(10)
C(44)–C(441)	1,513(2)	C(46)–C(41)–Li	83,20(11)
C(45)–C(46)	1,391(2)	C(32)–C(41)–Li	106,22(10)
C(46)–C(461)	1,507(2)	C(43)–C(42)–C(41)	119,04(14)
C(51)–C(56)	1,4003(18)	C(43)–C(42)–C(421)	120,34(14)
C(51)–C(52)	1,4015(19)	C(41)–C(42)–C(421)	120,51(14)
C(52)–C(53)	1,399(2)	C(43)–C(42)–Li	80,25(10)
C(52)–C(521)	1,505(2)	C(41)–C(42)–Li	76,74(11)
C(53)–C(54)	1,387(2)	C(421)–C(42)–Li	110,00(13)
C(54)–C(55)	1,388(2)	C(44)–C(43)–C(42)	122,07(15)

C(54)–C(541)	1,511(2)	C(44)–C(43)–Li	83,69(12)
C(55)–C(56)	1,3940(19)	C(42)–C(43)–Li	70,02(10)
C(56)–C(561)	1,5109(19)	C(43)–C(44)–C(45)	117,93(14)
C(61)–C(62)	1,4026(18)	C(43)–C(44)–C(441)	121,26(16)
C(61)–C(66)	1,4083(18)	C(45)–C(44)–C(441)	120,79(16)
C(62)–C(63)	1,3950(18)	C(46)–C(45)–C(44)	122,10(14)
C(62)–C(621)	1,5041(18)	C(45)–C(46)–C(41)	119,14(14)
C(63)–C(64)	1,385(2)	C(45)–C(46)–C(461)	120,33(14)
C(64)–C(65)	1,387(2)	C(41)–C(46)–C(461)	120,45(13)
C(64)–C(641)	1,513(2)	C(56)–C(51)–C(52)	120,11(12)
C(65)–C(66)	1,3960(19)	C(56)–C(51)–C(36)	119,29(12)
C(66)–C(661)	1,510(2)	C(52)–C(51)–C(36)	120,42(12)
N(3)–Li–N(1)	62,59(9)	C(53)–C(52)–C(51)	118,83(13)
N(3)–Li–N(2)	31,33(6)	C(53)–C(52)–C(521)	119,85(13)
N(1)–Li–N(2)	31,33(5)	C(51)–C(52)–C(521)	121,32(13)
N(3)–Li–C(42)	85,70(11)	C(54)–C(53)–C(52)	121,95(13)
N(1)–Li–C(42)	148,28(14)	C(53)–C(54)–C(55)	118,04(13)
N(2)–Li–C(42)	116,96(12)	C(53)–C(54)–C(541)	120,52(14)
N(3)–Li–C(41)	64,68(10)	C(55)–C(54)–C(541)	121,44(14)
N(1)–Li–C(41)	122,53(14)	C(54)–C(55)–C(56)	121,99(13)
N(2)–Li–C(41)	93,13(10)	C(55)–C(56)–C(51)	119,05(13)
C(42)–Li–C(41)	30,39(5)	C(55)–C(56)–C(561)	120,29(12)
N(3)–Li–C(43)	114,64(13)	C(51)–C(56)–C(561)	120,64(12)
N(1)–Li–C(43)	172,43(19)	C(62)–C(61)–C(66)	119,61(11)
N(2)–Li–C(43)	145,12(13)	C(62)–C(61)–C(16)	119,63(11)
C(42)–Li–C(43)	29,72(5)	C(66)–C(61)–C(16)	120,58(12)
C(41)–Li–C(43)	52,26(7)	C(63)–C(62)–C(61)	119,56(12)
N(2)–N(1)–C(11)	119,26(10)	C(63)–C(62)–C(621)	119,82(12)
N(2)–N(1)–Li	94,51(11)	C(61)–C(62)–C(621)	120,61(11)
C(11)–N(1)–Li	146,23(12)	C(64)–C(63)–C(62)	121,69(14)
N(1)–N(2)–N(3)	105,73(10)	C(63)–C(64)–C(65)	118,08(12)
N(1)–N(2)–Li	54,16(9)	C(63)–C(64)–C(641)	120,51(15)
N(3)–N(2)–Li	51,72(9)	C(65)–C(64)–C(641)	121,41(14)
N(2)–N(3)–C(31)	122,47(11)	C(64)–C(65)–C(66)	122,38(13)
N(2)–N(3)–Li	96,95(11)	C(65)–C(66)–C(61)	118,67(13)
C(31)–N(3)–Li	139,77(12)	C(65)–C(66)–C(661)	119,84(12)
C(16)–C(11)–N(1)	127,00(11)	C(61)–C(66)–C(661)	121,49(12)

E.3.21 Dmp₂N₃K (22)**Tabelle E.62:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **22**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ N ₃ K
Molmasse	708,01 g/mol
Temperatur	172(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Metrik	a = 10,6700(2) Å, α = 90,00° b = 15,7143(4) Å, β = 92,8600(10)° c = 12,4252(6) Å, γ = 90,00°
Zellvolumen	2080,76(8) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,130 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,163 mm ⁻¹
F(000)	756
Messbereich	1,91 < Θ < 27,81 -13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	26527
Unabhängige Reflexe / R _{int}	8142
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	5651
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,6%
Anzahl Parameter (N _p)	484
Restraints	1
GOF	0,935
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0480, wR2 = 0,1093
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0751, wR2 = 0,1186
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,244 / -0,380 e Å ⁻³

Tabelle E.63: Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å × 10³) von Verbindung **22**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
K	6962(1)	1562(1)	1110(1)	70(1)
N(1)	6760(2)	371(1)	2635(2)	31(1)
N(2)	7801(2)	-66(1)	2577(1)	27(1)
N(3)	8449(2)	278(1)	1815(2)	30(1)
C(11)	5838(2)	100(2)	3330(2)	29(1)
C(12)	5043(2)	775(2)	3637(2)	32(1)
C(13)	4034(2)	601(2)	4271(2)	41(1)
C(14)	3783(2)	-210(2)	4596(2)	43(1)

C(15)	4530(2)	-875(2)	4277(2)	38(1)
C(16)	5566(2)	-742(2)	3640(2)	31(1)
C(21)	5294(2)	1651(2)	3242(2)	33(1)
C(22)	6273(2)	2139(2)	3719(2)	42(1)
C(23)	6530(3)	2944(2)	3297(3)	50(1)
C(24)	5852(3)	3277(2)	2424(3)	51(1)
C(25)	4886(3)	2788(2)	1974(3)	48(1)
C(26)	4592(2)	1983(2)	2360(2)	38(1)
C(31)	9640(2)	-55(2)	1624(2)	26(1)
C(32)	9974(2)	60(2)	546(2)	28(1)
C(33)	11129(2)	-218(2)	219(2)	35(1)
C(34)	11989(2)	-594(2)	949(2)	37(1)
C(35)	11687(2)	-663(2)	2018(2)	34(1)
C(36)	10534(2)	-403(2)	2383(2)	27(1)
C(41)	9071(2)	492(2)	-231(2)	34(1)
C(42)	9148(3)	1378(2)	-391(2)	48(1)
C(43)	8272(4)	1771(3)	-1079(3)	70(1)
C(44)	7319(4)	1321(3)	-1608(3)	77(1)
C(45)	7243(3)	450(3)	-1445(3)	69(1)
C(46)	8136(2)	15(2)	-761(2)	46(1)
C(51)	10327(2)	-482(2)	3561(2)	28(1)
C(52)	10221(2)	255(2)	4199(2)	35(1)
C(53)	10068(3)	156(2)	5301(2)	42(1)
C(54)	10034(3)	-634(2)	5787(2)	43(1)
C(55)	10162(2)	-1348(2)	5148(2)	37(1)
C(56)	10307(2)	-1285(2)	4035(2)	32(1)
C(61)	6254(2)	-1511(2)	3275(2)	30(1)
C(62)	6878(2)	-2045(2)	4035(2)	35(1)
C(63)	7429(2)	-2787(2)	3678(2)	40(1)
C(64)	7404(2)	-3013(2)	2593(2)	40(1)
C(65)	6789(2)	-2473(2)	1867(2)	41(1)
C(66)	6195(2)	-1734(2)	2179(2)	35(1)
C(221)	7052(3)	1790(2)	4664(2)	65(1)
C(241)	6137(4)	4161(2)	2004(4)	82(1)
C(261)	3546(3)	1471(3)	1798(3)	63(1)
C(421)	10141(4)	1905(2)	184(3)	74(1)
C(441)	6319(4)	1759(4)	-2338(3)	128(3)
C(461)	8072(3)	-934(2)	-603(3)	64(1)
C(521)	10300(3)	1128(2)	3715(2)	46(1)
C(541)	9834(3)	-731(3)	6982(2)	64(1)
C(561)	10409(3)	-2092(2)	3378(2)	40(1)
C(621)	6981(3)	-1822(2)	5216(2)	47(1)
C(641)	8024(3)	-3820(2)	2236(3)	60(1)
C(661)	5482(3)	-1196(2)	1352(2)	49(1)

Tabelle E.64: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **22**.

K-N(1)	2,681(2)	C(42)-K-C(22)	142,39(8)
K-N(3)	2,686(2)	C(26)-K-C(22)	42,54(7)
K-C(42)	3,072(3)	C(43)-K-C(22)	154,77(11)
K-C(26)	3,106(3)	C(25)-K-C(22)	48,79(7)
K-C(43)	3,136(3)	N(2)-K-C(22)	75,34(6)
K-C(25)	3,164(3)	C(21)-K-C(22)	23,72(6)
K-N(2)	3,241(2)	C(41)-K-C(22)	141,13(7)

K-C(21)	3,267(2)	C(24)-K-C(22)	41,42(7)
K-C(41)	3,322(2)	C(44)-K-C(22)	169,30(8)
K-C(24)	3,395(3)	N(2)-N(1)-C(11)	119,73(19)
K-C(44)	3,437(3)	N(2)-N(1)-K	103,17(13)
K-C(22)	3,480(3)	C(11)-N(1)-K	136,80(15)
N(1)-N(2)	1,311(3)	N(1)-N(2)-N(3)	107,54(17)
N(1)-C(11)	1,406(3)	N(1)-N(2)-K	53,63(11)
N(2)-N(3)	1,315(3)	N(3)-N(2)-K	53,90(11)
N(3)-C(31)	1,406(3)	N(2)-N(3)-C(31)	118,67(18)
C(11)-C(16)	1,411(4)	N(2)-N(3)-K	102,78(13)
C(11)-C(12)	1,423(3)	C(31)-N(3)-K	138,48(14)
C(12)-C(13)	1,393(3)	N(1)-C(11)-C(16)	127,7(2)
C(12)-C(21)	1,491(4)	N(1)-C(11)-C(12)	112,5(2)
C(13)-C(14)	1,368(4)	C(16)-C(11)-C(12)	119,5(2)
C(14)-C(15)	1,384(4)	C(13)-C(12)-C(11)	119,6(2)
C(15)-C(16)	1,408(3)	C(13)-C(12)-C(21)	121,6(2)
C(16)-C(61)	1,497(3)	C(11)-C(12)-C(21)	118,8(2)
C(21)-C(26)	1,397(4)	C(14)-C(13)-C(12)	121,2(2)
C(21)-C(22)	1,403(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119,7(2)
C(22)-C(23)	1,402(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121,9(2)
C(22)-C(221)	1,507(4)	C(15)-C(16)-C(11)	118,1(2)
C(23)-C(24)	1,376(4)	C(15)-C(16)-C(61)	117,4(2)
C(24)-C(25)	1,382(4)	C(11)-C(16)-C(61)	124,3(2)
C(24)-C(241)	1,520(5)	C(26)-C(21)-C(22)	119,2(3)
C(25)-C(26)	1,393(4)	C(26)-C(21)-C(12)	120,3(2)
C(26)-C(261)	1,518(4)	C(22)-C(21)-C(12)	120,5(2)
C(31)-C(32)	1,415(3)	C(26)-C(21)-K	70,93(13)
C(31)-C(36)	1,417(3)	C(22)-C(21)-K	86,69(14)
C(32)-C(33)	1,388(3)	C(12)-C(21)-K	109,98(14)
C(32)-C(41)	1,492(3)	C(23)-C(22)-C(21)	119,3(3)
C(33)-C(34)	1,389(3)	C(23)-C(22)-C(221)	120,6(3)
C(34)-C(35)	1,386(3)	C(21)-C(22)-C(221)	120,1(3)
C(35)-C(36)	1,394(3)	C(23)-C(22)-K	80,31(16)
C(36)-C(51)	1,496(3)	C(21)-C(22)-K	69,58(13)
C(41)-C(46)	1,388(4)	C(221)-C(22)-K	119,80(18)
C(41)-C(42)	1,410(4)	C(24)-C(23)-C(22)	122,2(3)
C(42)-C(43)	1,380(4)	C(24)-C(23)-K	73,22(17)
C(42)-C(421)	1,497(5)	C(22)-C(23)-K	76,62(15)
C(43)-C(44)	1,378(6)	C(23)-C(24)-C(25)	117,3(3)
C(44)-C(45)	1,386(6)	C(23)-C(24)-C(241)	120,8(3)
C(44)-C(441)	1,529(5)	C(25)-C(24)-C(241)	121,9(3)
C(45)-C(46)	1,420(4)	C(23)-C(24)-K	83,94(17)
C(46)-C(461)	1,506(5)	C(25)-C(24)-K	68,58(17)
C(51)-C(56)	1,393(3)	C(241)-C(24)-K	118,7(2)
C(51)-C(52)	1,411(3)	C(24)-C(25)-C(26)	122,8(3)
C(52)-C(53)	1,395(4)	C(24)-C(25)-K	87,44(17)
C(52)-C(521)	1,502(4)	C(26)-C(25)-K	74,83(16)
C(53)-C(54)	1,382(4)	C(25)-C(26)-C(21)	119,2(3)
C(54)-C(55)	1,386(4)	C(25)-C(26)-C(261)	119,7(3)
C(54)-C(541)	1,518(4)	C(21)-C(26)-C(261)	121,1(3)
C(55)-C(56)	1,402(3)	C(25)-C(26)-K	79,52(15)
C(56)-C(561)	1,515(4)	C(21)-C(26)-K	83,91(14)
C(61)-C(66)	1,404(3)	C(261)-C(26)-K	104,77(19)
C(61)-C(62)	1,406(3)	N(3)-C(31)-C(32)	112,64(19)
C(62)-C(63)	1,389(4)	N(3)-C(31)-C(36)	128,0(2)

C(62)–C(621)	1,507(4)	C(32)–C(31)–C(36)	119,08(19)
C(63)–C(64)	1,393(4)	C(33)–C(32)–C(31)	120,4(2)
C(64)–C(65)	1,380(4)	C(33)–C(32)–C(41)	120,5(2)
C(64)–C(641)	1,507(4)	C(31)–C(32)–C(41)	119,05(19)
C(65)–C(66)	1,387(4)	C(32)–C(33)–C(34)	120,7(2)
C(66)–C(661)	1,508(4)	C(35)–C(34)–C(33)	118,8(2)
N(1)–K–N(3)	46,51(6)	C(34)–C(35)–C(36)	122,7(2)
N(1)–K–C(42)	117,02(7)	C(35)–C(36)–C(31)	118,2(2)
N(3)–K–C(42)	70,97(7)	C(35)–C(36)–C(51)	118,0(2)
N(1)–K–C(26)	72,46(7)	C(31)–C(36)–C(51)	123,72(19)
N(3)–K–C(26)	118,63(7)	C(46)–C(41)–C(42)	120,8(3)
C(42)–K–C(26)	170,38(7)	C(46)–C(41)–C(32)	119,1(2)
N(1)–K–C(43)	137,86(8)	C(42)–C(41)–C(32)	120,0(2)
N(3)–K–C(43)	94,61(7)	C(46)–C(41)–K	91,27(15)
C(42)–K–C(43)	25,67(8)	C(42)–C(41)–K	67,47(13)
C(26)–K–C(43)	145,17(8)	C(32)–C(41)–K	109,71(14)
N(1)–K–C(25)	95,88(7)	C(43)–C(42)–C(41)	119,1(3)
N(3)–K–C(25)	139,32(7)	C(43)–C(42)–C(421)	119,4(3)
C(42)–K–C(25)	146,01(8)	C(41)–C(42)–C(421)	121,5(3)
C(26)–K–C(25)	25,66(8)	C(43)–C(42)–K	79,77(16)
C(43)–K–C(25)	125,49(8)	C(41)–C(42)–K	87,45(14)
N(1)–K–N(2)	23,20(5)	C(421)–C(42)–K	101,4(2)
N(3)–K–N(2)	23,31(5)	C(44)–C(43)–C(42)	121,8(4)
C(42)–K–N(2)	94,05(6)	C(44)–C(43)–K	90,54(19)
C(26)–K–N(2)	95,50(6)	C(42)–C(43)–K	74,56(16)
C(43)–K–N(2)	116,60(7)	C(43)–C(44)–C(45)	118,9(3)
C(25)–K–N(2)	117,90(7)	C(43)–C(44)–C(441)	121,9(5)
N(1)–K–C(21)	52,43(6)	C(45)–C(44)–C(441)	119,1(5)
N(3)–K–C(21)	95,98(6)	C(43)–C(44)–K	65,83(18)
C(42)–K–C(21)	163,16(7)	C(45)–C(44)–K	87,46(19)
C(26)–K–C(21)	25,17(6)	C(441)–C(44)–K	115,2(2)
C(43)–K–C(21)	169,38(8)	C(44)–C(45)–C(46)	121,4(4)
C(25)–K–C(21)	43,91(7)	C(41)–C(46)–C(45)	118,0(3)
N(2)–K–C(21)	74,00(6)	C(41)–C(46)–C(461)	120,6(2)
N(1)–K–C(41)	94,69(6)	C(45)–C(46)–C(461)	121,4(3)
N(3)–K–C(41)	51,68(6)	C(56)–C(51)–C(52)	120,1(2)
C(42)–K–C(41)	25,08(7)	C(56)–C(51)–C(36)	119,6(2)
C(26)–K–C(41)	161,39(8)	C(52)–C(51)–C(36)	120,2(2)
C(43)–K–C(41)	43,62(7)	C(53)–C(52)–C(51)	118,5(2)
C(25)–K–C(41)	168,98(7)	C(53)–C(52)–C(521)	120,4(2)
N(2)–K–C(41)	73,00(5)	C(51)–C(52)–C(521)	121,1(2)
C(21)–K–C(41)	146,95(7)	C(54)–C(53)–C(52)	122,4(2)
N(1)–K–C(24)	99,88(7)	C(53)–C(54)–C(55)	118,1(2)
N(3)–K–C(24)	130,81(8)	C(53)–C(54)–C(541)	121,7(3)
C(42)–K–C(24)	131,33(9)	C(55)–C(54)–C(541)	120,2(3)
C(26)–K–C(24)	43,74(7)	C(54)–C(55)–C(56)	121,8(3)
C(43)–K–C(24)	121,02(9)	C(51)–C(56)–C(55)	119,1(2)
C(25)–K–C(24)	23,98(7)	C(51)–C(56)–C(561)	121,9(2)
N(2)–K–C(24)	116,69(7)	C(55)–C(56)–C(561)	119,1(2)
C(21)–K–C(24)	50,10(7)	C(66)–C(61)–C(62)	120,0(2)
C(41)–K–C(24)	154,71(8)	C(66)–C(61)–C(16)	119,8(2)
N(1)–K–C(44)	129,39(10)	C(62)–C(61)–C(16)	120,1(2)
N(3)–K–C(44)	98,37(7)	C(63)–C(62)–C(61)	118,7(2)
C(42)–K–C(44)	43,01(9)	C(63)–C(62)–C(621)	119,7(2)
C(26)–K–C(44)	130,37(8)	C(61)–C(62)–C(621)	121,6(2)

C(43)–K–C(44)	23,63(10)	C(62)–C(63)–C(64)	122,4(2)
C(25)–K–C(44)	120,94(8)	C(65)–C(64)–C(63)	117,5(3)
N(2)–K–C(44)	115,12(8)	C(65)–C(64)–C(641)	121,7(3)
C(21)–K–C(44)	153,19(9)	C(63)–C(64)–C(641)	120,8(3)
C(41)–K–C(44)	48,78(7)	C(64)–C(65)–C(66)	122,7(2)
C(24)–K–C(44)	128,19(9)	C(65)–C(66)–C(61)	118,7(2)
N(1)–K–C(22)	59,65(7)	C(65)–C(66)–C(661)	120,1(2)
N(3)–K–C(22)	92,30(7)	C(61)–C(66)–C(661)	121,2(2)

E.3.22 Dmp₂N₃Cs (23)

Tabelle E.65: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **23**.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₀ N ₃ Cs
Molmasse	801,82 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 ₁
Metrik	a = 21,7885(2) Å, α = 90,00 b = 21,7885(2) Å, β = 90,00 c = 21,2013(4) Å, γ = 120,00
Zellvolumen	8716,6(2) Å ³
Z	6
Röntgenografische Dichte	0,916 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,662 mm ⁻¹
F(000)	2484
Messbereich	2,10 < Θ < 28,68 –24 ≤ h ≤ 27, –28 ≤ k ≤ 29, –28 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	70730
Unabhängige Reflexe / R _{int}	14676
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	8226
Vollständigkeit bis Θ _{max}	99,3%
Anzahl Parameter (N _p)	481
Restraints	1
GOF	0,828
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0395, wR2 = 0,0715
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0877, wR2 = 0,0819
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	0,409 / –0,371 e Å ⁻³

Tabelle E.66: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) von Verbindung **23**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cs	4749(1)	170(1)	1121(1)	61(1)
N(1)	5466(1)	1109(1)	-13(1)	36(1)
N(2)	5446(1)	665(1)	-432(1)	34(1)
N(3)	5081(1)	15(1)	-206(1)	39(1)
C(11)	5797(2)	1824(2)	-200(1)	32(1)
C(12)	6164(2)	2316(2)	291(1)	35(1)
C(13)	6508(2)	3032(2)	170(1)	41(1)
C(14)	6476(2)	3285(2)	-422(2)	44(1)
C(15)	6095(2)	2812(2)	-894(1)	43(1)
C(16)	5749(2)	2082(2)	-795(1)	36(1)
C(21)	6170(2)	2041(2)	940(1)	36(1)
C(22)	6679(2)	1862(2)	1105(2)	40(1)
C(23)	6657(2)	1591(2)	1700(2)	51(1)
C(24)	6153(2)	1499(2)	2147(1)	51(1)
C(25)	5661(2)	1692(2)	1978(1)	48(1)
C(26)	5659(2)	1964(2)	1384(1)	42(1)
C(31)	5064(2)	-529(2)	-566(1)	38(1)
C(32)	4461(2)	-1201(2)	-455(1)	38(1)
C(33)	4388(2)	-1791(2)	-759(2)	49(1)
C(34)	4904(2)	-1757(2)	-1164(2)	56(1)
C(35)	5505(2)	-1110(2)	-1250(2)	47(1)
C(36)	5610(2)	-489(2)	-953(1)	43(1)
C(41)	3928(2)	-1280(2)	31(1)	39(1)
C(42)	3920(2)	-1590(2)	612(1)	44(1)
C(43)	3424(2)	-1666(2)	1069(2)	48(1)
C(44)	2940(2)	-1450(2)	970(2)	54(1)
C(45)	2958(2)	-1139(2)	388(2)	51(1)
C(46)	3443(2)	-1049(2)	-80(1)	46(1)
C(51)	6322(2)	155(2)	-1030(1)	42(1)
C(52)	6787(2)	432(2)	-509(2)	46(1)
C(53)	7477(2)	999(2)	-609(2)	53(1)
C(54)	7719(2)	1302(2)	-1190(2)	60(1)
C(55)	7262(2)	1014(2)	-1696(2)	59(1)
C(56)	6573(2)	461(2)	-1625(2)	48(1)
C(61)	5300(2)	1624(2)	-1329(1)	37(1)
C(62)	5615(2)	1600(2)	-1891(1)	43(1)
C(63)	5188(2)	1234(2)	-2402(1)	55(1)
C(64)	4451(2)	876(2)	-2370(2)	53(1)
C(65)	4153(2)	905(2)	-1806(2)	55(1)
C(66)	4557(2)	1271(2)	-1283(2)	47(1)
C(221)	7263(2)	1988(2)	642(2)	54(1)
C(241)	6170(2)	1227(2)	2801(2)	77(1)
C(261)	5098(2)	2152(2)	1211(2)	58(1)
C(421)	4460(2)	-1812(2)	760(2)	60(1)
C(441)	2394(2)	-1547(2)	1455(2)	71(1)
C(461)	3432(2)	-726(2)	-705(1)	56(1)
C(521)	6559(2)	136(2)	140(2)	57(1)
C(541)	8460(2)	1926(3)	-1272(2)	98(2)
C(561)	6089(2)	196(2)	-2200(2)	64(1)
C(621)	6409(2)	1976(2)	-1956(2)	56(1)
C(641)	3997(2)	501(2)	-2939(2)	78(1)

C(661)	4196(2)	1298(2)	-686(2)	67(1)
--------	---------	---------	---------	-------

Tabelle E.67: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **23**.

Cs-N(3)	2,964(2)	C(25)-Cs-C(44)	141,57(8)
Cs-N(1)	3,035(2)	C(26)-Cs-C(44)	145,01(9)
Cs-C(25)	3,415(3)	C(42)-Cs-C(44)	38,81(9)
Cs-C(26)	3,432(3)	N(2)-Cs-C(44)	107,06(6)
Cs-C(42)	3,493(3)	C(43)-Cs-C(44)	21,28(8)
Cs-N(2)	3,559(2)	C(41)-Cs-C(44)	44,95(7)
Cs-C(43)	3,578(3)	C(24)-Cs-C(44)	148,64(7)
Cs-C(41)	3,586(3)	C(21)-Cs-C(44)	158,37(8)
Cs-C(24)	3,690(3)	C(46)-Cs-C(44)	37,89(7)
Cs-C(21)	3,705(3)	N(2)-N(1)-C(11)	116,2(2)
Cs-C(46)	3,751(3)	N(2)-N(1)-Cs	102,97(16)
Cs-C(44)	3,767(3)	C(11)-N(1)-Cs	140,81(17)
N(1)-N(2)	1,299(3)	N(1)-N(2)-N(3)	109,2(2)
N(1)-C(11)	1,407(4)	N(1)-N(2)-Cs	56,19(13)
N(2)-N(3)	1,319(3)	N(3)-N(2)-Cs	53,22(13)
N(3)-C(31)	1,396(4)	N(2)-N(3)-C(31)	117,2(2)
C(11)-C(16)	1,407(4)	N(2)-N(3)-Cs	105,91(16)
C(11)-C(12)	1,417(4)	C(31)-N(3)-Cs	135,36(19)
C(12)-C(13)	1,377(4)	C(16)-C(11)-N(1)	126,5(3)
C(12)-C(21)	1,504(4)	C(16)-C(11)-C(12)	118,8(3)
C(13)-C(14)	1,387(4)	N(1)-C(11)-C(12)	114,5(2)
C(14)-C(15)	1,378(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120,2(3)
C(15)-C(16)	1,394(4)	C(13)-C(12)-C(21)	120,9(3)
C(16)-C(61)	1,503(4)	C(11)-C(12)-C(21)	119,0(3)
C(21)-C(22)	1,389(4)	C(12)-C(13)-C(14)	120,8(3)
C(21)-C(26)	1,404(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119,4(3)
C(22)-C(23)	1,384(4)	C(14)-C(15)-C(16)	121,6(3)
C(22)-C(221)	1,520(4)	C(15)-C(16)-C(11)	119,1(3)
C(23)-C(24)	1,387(5)	C(15)-C(16)-C(61)	116,4(3)
C(24)-C(25)	1,381(5)	C(11)-C(16)-C(61)	124,3(3)
C(24)-C(241)	1,516(5)	C(22)-C(21)-C(26)	119,6(3)
C(25)-C(26)	1,392(4)	C(22)-C(21)-C(12)	120,7(3)
C(26)-C(261)	1,514(5)	C(26)-C(21)-C(12)	119,8(3)
C(31)-C(36)	1,412(4)	C(22)-C(21)-Cs	90,64(18)
C(31)-C(32)	1,414(4)	C(26)-C(21)-Cs	67,86(18)
C(32)-C(33)	1,375(4)	C(12)-C(21)-Cs	111,32(18)
C(32)-C(41)	1,498(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119,2(3)
C(33)-C(34)	1,386(5)	C(23)-C(22)-C(221)	120,8(3)
C(34)-C(35)	1,375(5)	C(21)-C(22)-C(221)	120,0(3)
C(35)-C(36)	1,403(4)	C(22)-C(23)-C(24)	122,6(3)
C(36)-C(51)	1,490(5)	C(25)-C(24)-C(23)	117,3(3)
C(41)-C(46)	1,397(5)	C(25)-C(24)-C(241)	122,0(3)
C(41)-C(42)	1,402(4)	C(23)-C(24)-C(241)	120,6(4)
C(42)-C(43)	1,399(5)	C(25)-C(24)-Cs	67,74(18)
C(42)-C(421)	1,511(5)	C(23)-C(24)-Cs	89,79(19)
C(43)-C(44)	1,369(5)	C(241)-C(24)-Cs	113,9(2)
C(44)-C(45)	1,399(5)	C(24)-C(25)-C(26)	122,2(3)
C(44)-C(441)	1,504(5)	C(24)-C(25)-Cs	90,3(2)
C(45)-C(46)	1,390(5)	C(26)-C(25)-Cs	78,94(18)
C(46)-C(461)	1,507(4)	C(25)-C(26)-C(21)	119,1(3)

C(51)–C(56)	1,405(4)	C(25)–C(26)–C(261)	120,6(3)
C(51)–C(52)	1,414(4)	C(21)–C(26)–C(261)	120,3(3)
C(52)–C(53)	1,405(5)	C(25)–C(26)–Cs	77,61(18)
C(52)–C(521)	1,494(5)	C(21)–C(26)–Cs	89,86(19)
C(53)–C(54)	1,373(5)	C(261)–C(26)–Cs	100,6(2)
C(54)–C(55)	1,383(5)	N(3)–C(31)–C(36)	127,0(3)
C(54)–C(541)	1,513(5)	N(3)–C(31)–C(32)	113,8(3)
C(55)–C(56)	1,386(5)	C(36)–C(31)–C(32)	118,6(3)
C(56)–C(561)	1,524(5)	C(33)–C(32)–C(31)	120,2(3)
C(61)–C(62)	1,390(4)	C(33)–C(32)–C(41)	119,7(3)
C(61)–C(66)	1,405(4)	C(31)–C(32)–C(41)	120,0(3)
C(62)–C(63)	1,391(4)	C(32)–C(33)–C(34)	122,0(3)
C(62)–C(621)	1,504(5)	C(35)–C(34)–C(33)	117,8(3)
C(63)–C(64)	1,391(5)	C(34)–C(35)–C(36)	122,9(3)
C(64)–C(65)	1,379(5)	C(35)–C(36)–C(31)	118,3(3)
C(64)–C(641)	1,513(4)	C(35)–C(36)–C(51)	116,8(3)
C(65)–C(66)	1,392(4)	C(31)–C(36)–C(51)	124,7(3)
C(66)–C(661)	1,508(5)	C(46)–C(41)–C(42)	119,5(3)
N(3)–Cs–N(1)	41,64(7)	C(46)–C(41)–C(32)	121,7(3)
N(3)–Cs–C(25)	123,98(7)	C(42)–C(41)–C(32)	118,8(3)
N(1)–Cs–C(25)	85,03(7)	C(46)–C(41)–Cs	85,74(18)
N(3)–Cs–C(26)	104,44(7)	C(42)–C(41)–Cs	74,87(17)
N(1)–Cs–C(26)	63,35(7)	C(32)–C(41)–Cs	108,98(18)
C(25)–Cs–C(26)	23,46(7)	C(43)–C(42)–C(41)	119,1(3)
N(3)–Cs–C(42)	66,68(7)	C(43)–C(42)–C(421)	119,9(3)
N(1)–Cs–C(42)	107,77(7)	C(41)–C(42)–C(421)	120,9(3)
C(25)–Cs–C(42)	163,89(8)	C(43)–C(42)–Cs	82,03(18)
C(26)–Cs–C(42)	171,11(7)	C(41)–C(42)–Cs	82,34(18)
N(3)–Cs–N(2)	20,87(6)	C(421)–C(42)–Cs	103,3(2)
N(1)–Cs–N(2)	20,84(5)	C(44)–C(43)–C(42)	122,4(3)
C(25)–Cs–N(2)	104,20(7)	C(44)–C(43)–Cs	87,1(2)
C(26)–Cs–N(2)	83,68(6)	C(42)–C(43)–Cs	75,20(17)
C(42)–Cs–N(2)	87,43(6)	C(43)–C(44)–C(45)	117,5(3)
N(3)–Cs–C(43)	87,14(7)	C(43)–C(44)–C(441)	122,4(3)
N(1)–Cs–C(43)	125,82(7)	C(45)–C(44)–C(441)	120,0(4)
C(25)–Cs–C(43)	148,71(7)	C(43)–C(44)–Cs	71,59(19)
C(26)–Cs–C(43)	164,21(8)	C(45)–C(44)–Cs	81,9(2)
C(42)–Cs–C(43)	22,77(8)	C(441)–C(44)–Cs	117,2(2)
N(2)–Cs–C(43)	107,09(7)	C(46)–C(45)–C(44)	122,2(4)
N(3)–Cs–C(41)	48,05(7)	C(46)–C(45)–Cs	76,33(19)
N(1)–Cs–C(41)	86,89(6)	C(44)–C(45)–Cs	76,9(2)
C(25)–Cs–C(41)	171,89(7)	C(45)–C(46)–C(41)	119,2(3)
C(26)–Cs–C(41)	149,09(7)	C(45)–C(46)–C(461)	120,2(3)
C(42)–Cs–C(41)	22,79(7)	C(41)–C(46)–C(461)	120,6(3)
N(2)–Cs–C(41)	67,70(6)	C(45)–C(46)–Cs	82,57(18)
C(43)–Cs–C(41)	39,39(7)	C(41)–C(46)–Cs	72,46(17)
N(3)–Cs–C(24)	119,68(8)	C(461)–C(46)–Cs	116,7(2)
N(1)–Cs–C(24)	89,59(7)	C(56)–C(51)–C(52)	118,2(3)
C(25)–Cs–C(24)	21,97(8)	C(56)–C(51)–C(36)	121,3(3)
C(26)–Cs–C(24)	39,64(8)	C(52)–C(51)–C(36)	120,2(3)
C(42)–Cs–C(24)	144,48(8)	C(53)–C(52)–C(51)	118,8(3)
N(2)–Cs–C(24)	104,30(7)	C(53)–C(52)–C(521)	119,8(3)
C(43)–Cs–C(24)	141,66(8)	C(51)–C(52)–C(521)	121,4(3)
C(41)–Cs–C(24)	157,47(9)	C(54)–C(53)–C(52)	122,9(3)
N(3)–Cs–C(21)	84,82(6)	C(53)–C(54)–C(55)	117,5(3)

N(1)-Cs-C(21)	46,45(6)	C(53)-C(54)-C(541)	121,0(4)
C(25)-Cs-C(21)	39,31(7)	C(55)-C(54)-C(541)	121,4(4)
C(26)-Cs-C(21)	22,28(7)	C(54)-C(55)-C(56)	122,1(3)
C(42)-Cs-C(21)	149,85(7)	C(55)-C(56)-C(51)	120,4(3)
N(2)-Cs-C(21)	64,90(6)	C(55)-C(56)-C(561)	119,1(3)
C(43)-Cs-C(21)	171,97(7)	C(51)-C(56)-C(561)	120,5(3)
C(41)-Cs-C(21)	132,60(6)	C(62)-C(61)-C(66)	119,6(3)
C(24)-Cs-C(21)	44,67(7)	C(62)-C(61)-C(16)	120,1(3)
N(3)-Cs-C(46)	54,37(7)	C(66)-C(61)-C(16)	120,0(3)
N(1)-Cs-C(46)	83,83(7)	C(61)-C(62)-C(63)	119,3(3)
C(25)-Cs-C(46)	156,33(9)	C(61)-C(62)-C(621)	120,8(3)
C(26)-Cs-C(46)	135,97(8)	C(63)-C(62)-C(621)	119,9(3)
C(42)-Cs-C(46)	38,79(8)	C(62)-C(63)-C(64)	122,5(3)
N(2)-Cs-C(46)	69,19(6)	C(65)-C(64)-C(63)	117,0(3)
C(43)-Cs-C(46)	44,36(7)	C(65)-C(64)-C(641)	121,3(4)
C(41)-Cs-C(46)	21,80(7)	C(63)-C(64)-C(641)	121,6(3)
C(24)-Cs-C(46)	173,39(7)	C(64)-C(65)-C(66)	122,7(4)
C(21)-Cs-C(46)	129,03(7)	C(65)-C(66)-C(61)	119,0(3)
N(3)-Cs-C(44)	90,75(7)	C(65)-C(66)-C(661)	119,8(3)
N(1)-Cs-C(44)	120,61(7)	C(61)-C(66)-C(661)	121,2(3)

E.3.23 *o,o*-(DmpN₃K)₂-biphenyl (**24**)**Tabelle E.68:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **24**.

Summenformel	C ₆₀ H ₅₈ N ₆ K ₂
Molmasse	941,32 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Metrik	a = 12,7151(17) Å, α = 103,257(4)° b = 14,507(2) Å, β = 95,459(4)° c = 14,990(2) Å, γ = 104,754(4)°
Zellvolumen	2567,7(6) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,218 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0,229 mm ⁻¹
F(000)	996
Messbereich	1,50 < Θ < 29,87 -17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	33905
Unabhängige Reflexe / R _{int}	14617
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	8740
Vollständigkeit bis Θ_{\max}	98,8%
Anzahl Parameter (N _p)	625
Restraints	0
GOF	1,094
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0871, wR2 = 0,2580
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,1290, wR2 = 0,2909
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	3,583 / -1,673 e Å ⁻³

Tabelle E.69: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å $\times 10^3$) von Verbindung **24**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
K(1)	7928(1)	1853(1)	1251(1)	107(1)
K(2)	5636(1)	1880(1)	3919(1)	46(1)
N(1)	6750(2)	3235(2)	1410(2)	28(1)
N(2)	5825(2)	2687(2)	1545(1)	23(1)
N(3)	5903(2)	1810(2)	1579(2)	24(1)
N(4)	6838(2)	831(2)	2933(2)	28(1)
N(5)	7758(2)	1091(2)	3520(2)	25(1)
N(6)	7749(2)	1792(2)	4247(2)	31(1)

C(11)	6706(2)	4182(2)	1379(2)	27(1)
C(12)	7390(2)	4617(2)	810(2)	29(1)
C(13)	7443(3)	5561(2)	747(2)	37(1)
C(14)	6813(3)	6093(2)	1231(3)	46(1)
C(15)	6149(3)	5677(2)	1798(2)	42(1)
C(16)	6087(2)	4732(2)	1892(2)	31(1)
C(21)	8048(2)	4016(2)	271(2)	27(1)
C(22)	9138(2)	4122(2)	633(2)	29(1)
C(23)	9702(2)	3516(2)	147(2)	32(1)
C(24)	9231(2)	2830(2)	-697(2)	30(1)
C(25)	8157(2)	2759(2)	-1064(2)	29(1)
C(26)	7554(2)	3343(2)	-591(2)	26(1)
C(31)	4933(2)	1224(2)	1764(2)	21(1)
C(32)	4878(2)	232(2)	1706(2)	24(1)
C(33)	3929(3)	-375(2)	1885(3)	48(1)
C(34)	3072(3)	-7(3)	2168(4)	63(1)
C(35)	3146(2)	979(2)	2261(3)	44(1)
C(36)	4055(2)	1583(2)	2052(2)	28(1)
C(41)	6781(2)	103(2)	2121(2)	23(1)
C(42)	5802(2)	-186(2)	1473(2)	22(1)
C(43)	5682(3)	-905(2)	645(2)	33(1)
C(44)	6516(3)	-1341(3)	436(2)	47(1)
C(45)	7474(3)	-1061(3)	1070(2)	44(1)
C(46)	7621(3)	-348(2)	1899(2)	35(1)
C(51)	5411(2)	4375(2)	2578(2)	30(1)
C(52)	5920(2)	4319(2)	3420(2)	33(1)
C(53)	5276(3)	4024(2)	4069(2)	38(1)
C(54)	4136(3)	3764(2)	3886(2)	39(1)
C(55)	3640(3)	3834(2)	3053(2)	38(1)
C(56)	4248(3)	4139(2)	2385(2)	34(1)
C(61)	8683(2)	2099(2)	4935(2)	26(1)
C(62)	8475(2)	2387(2)	5853(2)	28(1)
C(63)	9340(3)	2763(2)	6594(2)	36(1)
C(64)	10416(3)	2837(3)	6445(2)	42(1)
C(65)	10624(2)	2555(3)	5541(2)	38(1)
C(66)	9781(2)	2200(2)	4785(2)	30(1)
C(71)	7306(2)	2268(2)	6010(2)	29(1)
C(72)	6890(2)	3079(2)	6225(2)	31(1)
C(73)	5797(3)	2946(2)	6359(2)	35(1)
C(74)	5110(3)	2019(2)	6299(2)	38(1)
C(75)	5527(3)	1219(2)	6081(3)	45(1)
C(76)	6609(3)	1320(2)	5923(2)	38(1)
C(81)	10058(2)	2014(2)	3819(2)	29(1)
C(82)	10145(2)	2767(2)	3361(2)	35(1)
C(83)	10403(3)	2588(3)	2456(2)	41(1)
C(84)	10558(3)	1694(3)	2001(2)	41(1)
C(85)	10475(2)	971(3)	2479(2)	36(1)
C(86)	10234(2)	1110(2)	3376(2)	33(1)
C(221)	9686(3)	4864(2)	1544(2)	43(1)
C(241)	9857(3)	2171(2)	-1207(2)	41(1)
C(261)	6388(2)	3222(2)	-995(2)	37(1)
C(521)	7162(3)	4569(3)	3642(2)	47(1)
C(541)	3458(3)	3398(3)	4576(3)	58(1)
C(561)	3657(3)	4139(3)	1474(3)	50(1)
C(721)	7619(3)	4111(2)	6309(3)	47(1)

C(741)	3932(3)	1885(3)	6498(3)	57(1)
C(761)	7023(3)	425(3)	5653(4)	60(1)
C(821)	9952(3)	3733(3)	3823(3)	51(1)
C(841)	10822(4)	1518(4)	1027(2)	59(1)
C(861)	10125(3)	303(3)	3857(3)	46(1)

Tabelle E.70: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **24**.

K(1)–N(3)	2,656(2)	C(31)–K(2)–C(72)	166,33(7)
K(1)–N(1)	2,775(2)	C(36)–K(2)–C(72)	154,64(7)
K(1)–C(41)	3,204(3)	C(53)–K(2)–C(72)	80,00(8)
K(1)–N(2)	3,231(2)	N(5)–K(2)–C(72)	90,68(6)
K(1)–C(83)	3,260(4)	C(71)–K(2)–C(72)	23,08(7)
K(1)–N(4)	3,436(3)	C(76)–K(2)–C(72)	40,37(7)
K(1)–C(46)	3,485(3)	C(32)–K(2)–C(72)	162,98(7)
K(1)–C(84)	3,506(3)	N(2)–N(1)–C(11)	113,0(2)
K(2)–N(4)	2,724(2)	N(2)–N(1)–K(1)	98,25(14)
K(2)–N(6)	2,724(2)	C(11)–N(1)–K(1)	148,74(17)
K(2)–C(31)	3,121(3)	N(1)–N(2)–N(3)	111,1(2)
K(2)–C(36)	3,161(3)	N(1)–N(2)–K(1)	58,21(13)
K(2)–C(53)	3,219(3)	N(3)–N(2)–K(1)	52,96(12)
K(2)–N(5)	3,242(2)	N(2)–N(3)–C(31)	112,0(2)
K(2)–C(71)	3,459(3)	N(2)–N(3)–K(1)	103,78(14)
K(2)–C(76)	3,484(3)	C(31)–N(3)–K(1)	144,18(16)
K(2)–C(32)	3,497(3)	N(5)–N(4)–C(41)	115,0(2)
K(2)–C(72)	3,506(3)	N(5)–N(4)–K(2)	101,17(14)
N(1)–N(2)	1,304(3)	C(41)–N(4)–K(2)	143,49(16)
N(1)–C(11)	1,399(3)	N(5)–N(4)–K(1)	96,76(15)
N(2)–N(3)	1,314(3)	C(41)–N(4)–K(1)	68,64(14)
N(3)–C(31)	1,399(3)	K(2)–N(4)–K(1)	113,48(8)
N(4)–N(5)	1,309(3)	N(4)–N(5)–N(6)	110,7(2)
N(4)–C(41)	1,399(3)	N(4)–N(5)–K(2)	55,50(12)
N(5)–N(6)	1,312(3)	N(6)–N(5)–K(2)	55,56(13)
N(6)–C(61)	1,400(3)	N(5)–N(6)–C(61)	115,1(2)
C(11)–C(12)	1,411(4)	N(5)–N(6)–K(2)	101,04(15)
C(11)–C(16)	1,415(4)	C(61)–N(6)–K(2)	142,75(17)
C(12)–C(13)	1,380(4)	N(1)–C(11)–C(12)	115,1(2)
C(12)–C(21)	1,514(4)	N(1)–C(11)–C(16)	125,8(2)
C(13)–C(14)	1,389(4)	C(12)–C(11)–C(16)	119,0(2)
C(14)–C(15)	1,383(4)	C(13)–C(12)–C(11)	120,4(3)
C(15)–C(16)	1,393(4)	C(13)–C(12)–C(21)	121,5(2)
C(16)–C(51)	1,500(4)	C(11)–C(12)–C(21)	118,1(2)
C(21)–C(22)	1,396(4)	C(12)–C(13)–C(14)	120,6(3)
C(21)–C(26)	1,404(4)	C(15)–C(14)–C(13)	119,4(3)
C(22)–C(23)	1,394(4)	C(14)–C(15)–C(16)	121,7(3)
C(22)–C(221)	1,508(4)	C(15)–C(16)–C(11)	118,8(3)
C(23)–C(24)	1,388(4)	C(15)–C(16)–C(51)	117,7(2)
C(24)–C(25)	1,393(4)	C(11)–C(16)–C(51)	123,4(2)
C(24)–C(241)	1,516(4)	C(22)–C(21)–C(26)	120,1(2)
C(25)–C(26)	1,402(4)	C(22)–C(21)–C(12)	120,2(2)
C(26)–C(261)	1,498(4)	C(26)–C(21)–C(12)	119,7(3)
C(31)–C(32)	1,405(3)	C(23)–C(22)–C(21)	118,9(3)
C(31)–C(36)	1,411(3)	C(23)–C(22)–C(221)	120,7(3)
C(32)–C(33)	1,389(4)	C(21)–C(22)–C(221)	120,4(3)

C(32)–C(42)	1,489(3)	C(24)–C(23)–C(22)	122,5(3)
C(33)–C(34)	1,391(5)	C(23)–C(24)–C(25)	117,9(3)
C(34)–C(35)	1,383(5)	C(23)–C(24)–C(241)	121,5(3)
C(35)–C(36)	1,371(4)	C(25)–C(24)–C(241)	120,6(3)
C(41)–C(42)	1,409(3)	C(24)–C(25)–C(26)	121,5(3)
C(41)–C(46)	1,414(4)	C(25)–C(26)–C(21)	119,2(3)
C(42)–C(43)	1,392(4)	C(25)–C(26)–C(261)	119,8(2)
C(43)–C(44)	1,392(4)	C(21)–C(26)–C(261)	121,0(2)
C(44)–C(45)	1,379(5)	N(3)–C(31)–C(32)	116,7(2)
C(45)–C(46)	1,385(4)	N(3)–C(31)–C(36)	124,1(2)
C(51)–C(52)	1,391(4)	C(32)–C(31)–C(36)	119,1(2)
C(51)–C(56)	1,416(4)	N(3)–C(31)–K(2)	95,26(14)
C(52)–C(53)	1,402(4)	C(32)–C(31)–K(2)	93,38(15)
C(52)–C(521)	1,513(4)	C(36)–C(31)–K(2)	78,61(15)
C(53)–C(54)	1,385(5)	C(33)–C(32)–C(31)	118,6(2)
C(54)–C(55)	1,381(5)	C(33)–C(32)–C(42)	119,0(2)
C(54)–C(541)	1,511(4)	C(31)–C(32)–C(42)	122,4(2)
C(55)–C(56)	1,403(4)	C(33)–C(32)–K(2)	96,5(2)
C(56)–C(561)	1,495(5)	C(31)–C(32)–K(2)	62,99(13)
C(61)–C(66)	1,411(4)	C(42)–C(32)–K(2)	109,35(15)
C(61)–C(62)	1,415(4)	C(32)–C(33)–C(34)	121,5(3)
C(62)–C(63)	1,386(4)	C(35)–C(34)–C(33)	119,8(3)
C(62)–C(71)	1,500(4)	C(36)–C(35)–C(34)	119,7(3)
C(63)–C(64)	1,389(4)	C(35)–C(36)–C(31)	121,2(3)
C(64)–C(65)	1,393(4)	C(35)–C(36)–K(2)	96,2(2)
C(65)–C(66)	1,385(4)	C(31)–C(36)–K(2)	75,45(15)
C(66)–C(81)	1,505(4)	N(4)–C(41)–C(42)	116,2(2)
C(71)–C(72)	1,394(4)	N(4)–C(41)–C(46)	125,6(2)
C(71)–C(76)	1,403(4)	C(42)–C(41)–C(46)	118,3(2)
C(72)–C(73)	1,395(4)	N(4)–C(41)–K(1)	87,36(15)
C(72)–C(721)	1,516(4)	C(42)–C(41)–K(1)	92,98(15)
C(73)–C(74)	1,383(4)	C(46)–C(41)–K(1)	89,25(17)
C(74)–C(75)	1,380(5)	C(43)–C(42)–C(41)	119,8(2)
C(74)–C(741)	1,528(4)	C(43)–C(42)–C(32)	120,4(2)
C(75)–C(76)	1,395(4)	C(41)–C(42)–C(32)	119,7(2)
C(76)–C(761)	1,509(5)	C(42)–C(43)–C(44)	121,3(3)
C(81)–C(82)	1,403(4)	C(45)–C(44)–C(43)	119,0(3)
C(81)–C(86)	1,411(4)	C(44)–C(45)–C(46)	121,1(3)
C(82)–C(83)	1,409(4)	C(45)–C(46)–C(41)	120,5(3)
C(82)–C(821)	1,506(5)	C(45)–C(46)–K(1)	104,4(2)
C(83)–C(84)	1,390(5)	C(41)–C(46)–K(1)	66,81(15)
C(84)–C(85)	1,388(5)	C(52)–C(51)–C(56)	119,8(3)
C(84)–C(841)	1,508(4)	C(52)–C(51)–C(16)	120,6(3)
C(85)–C(86)	1,388(4)	C(56)–C(51)–C(16)	119,6(3)
C(86)–C(861)	1,494(4)	C(51)–C(52)–C(53)	119,7(3)
N(3)–K(1)–N(1)	46,78(6)	C(51)–C(52)–C(521)	120,8(3)
N(3)–K(1)–C(41)	65,27(6)	C(53)–C(52)–C(521)	119,5(3)
N(1)–K(1)–C(41)	110,15(7)	C(54)–C(53)–C(52)	121,5(3)
N(3)–K(1)–N(2)	23,26(6)	C(54)–C(53)–K(2)	99,89(19)
N(1)–K(1)–N(2)	23,54(6)	C(52)–C(53)–K(2)	99,55(18)
C(41)–K(1)–N(2)	87,74(6)	C(55)–C(54)–C(53)	118,2(3)
N(3)–K(1)–C(83)	137,03(10)	C(55)–C(54)–C(541)	121,2(3)
N(1)–K(1)–C(83)	116,60(9)	C(53)–C(54)–C(541)	120,6(3)
C(41)–K(1)–C(83)	100,59(8)	C(54)–C(55)–C(56)	122,5(3)
N(2)–K(1)–C(83)	130,63(9)	C(55)–C(56)–C(51)	118,2(3)

N(3)–K(1)–N(4)	58,32(6)	C(55)–C(56)–C(561)	119,7(3)
N(1)–K(1)–N(4)	95,08(6)	C(51)–C(56)–C(561)	122,0(3)
C(41)–K(1)–N(4)	24,00(6)	N(6)–C(61)–C(66)	126,2(2)
N(2)–K(1)–N(4)	76,52(6)	N(6)–C(61)–C(62)	114,7(2)
C(83)–K(1)–N(4)	91,76(8)	C(66)–C(61)–C(62)	119,0(2)
N(3)–K(1)–C(46)	88,67(7)	C(63)–C(62)–C(61)	120,4(3)
N(1)–K(1)–C(46)	134,09(7)	C(63)–C(62)–C(71)	120,8(2)
C(41)–K(1)–C(46)	23,94(6)	C(61)–C(62)–C(71)	118,8(2)
N(2)–K(1)–C(46)	111,51(6)	C(62)–C(63)–C(64)	120,4(3)
C(83)–K(1)–C(46)	86,74(8)	C(63)–C(64)–C(65)	119,4(3)
N(4)–K(1)–C(46)	42,37(6)	C(66)–C(65)–C(64)	121,5(3)
N(3)–K(1)–C(84)	149,01(9)	C(65)–C(66)–C(61)	119,3(3)
N(1)–K(1)–C(84)	139,68(9)	C(65)–C(66)–C(81)	119,4(2)
C(41)–K(1)–C(84)	91,46(8)	C(61)–C(66)–C(81)	121,0(2)
N(2)–K(1)–C(84)	152,60(9)	C(72)–C(71)–C(76)	119,2(3)
C(83)–K(1)–C(84)	23,35(8)	C(72)–C(71)–C(62)	121,3(3)
N(4)–K(1)–C(84)	91,98(7)	C(76)–C(71)–C(62)	119,5(3)
C(46)–K(1)–C(84)	71,77(8)	C(72)–C(71)–K(2)	80,35(16)
N(4)–K(2)–N(6)	46,61(7)	C(76)–C(71)–K(2)	79,32(18)
N(4)–K(2)–C(31)	63,67(7)	C(62)–C(71)–K(2)	109,38(16)
N(6)–K(2)–C(31)	106,15(7)	C(71)–C(72)–C(73)	120,1(3)
N(4)–K(2)–C(36)	89,30(7)	C(71)–C(72)–C(721)	120,4(3)
N(6)–K(2)–C(36)	131,58(7)	C(73)–C(72)–C(721)	119,5(3)
C(31)–K(2)–C(36)	25,94(6)	C(71)–C(72)–K(2)	76,57(15)
N(4)–K(2)–C(53)	134,28(8)	C(73)–C(72)–K(2)	82,23(17)
N(6)–K(2)–C(53)	117,41(8)	C(721)–C(72)–K(2)	111,41(19)
C(31)–K(2)–C(53)	92,57(7)	C(74)–C(73)–C(72)	121,2(3)
C(36)–K(2)–C(53)	76,16(8)	C(75)–C(74)–C(73)	118,2(3)
N(4)–K(2)–N(5)	23,33(6)	C(75)–C(74)–C(741)	120,8(3)
N(6)–K(2)–N(5)	23,40(6)	C(73)–C(74)–C(741)	121,0(3)
C(31)–K(2)–N(5)	85,47(6)	C(74)–C(75)–C(76)	122,2(3)
C(36)–K(2)–N(5)	111,41(6)	C(75)–C(76)–C(71)	119,0(3)
C(53)–K(2)–N(5)	130,66(7)	C(75)–C(76)–C(761)	120,7(3)
N(4)–K(2)–C(71)	93,11(7)	C(71)–C(76)–C(761)	120,3(3)
N(6)–K(2)–C(71)	50,60(7)	C(75)–C(76)–K(2)	82,9(2)
C(31)–K(2)–C(71)	156,40(7)	C(71)–C(76)–K(2)	77,37(17)
C(36)–K(2)–C(71)	177,58(7)	C(761)–C(76)–K(2)	109,2(3)
C(53)–K(2)–C(71)	101,95(8)	C(82)–C(81)–C(86)	120,2(3)
N(5)–K(2)–C(71)	70,95(6)	C(82)–C(81)–C(66)	118,5(3)
N(4)–K(2)–C(76)	90,03(7)	C(86)–C(81)–C(66)	121,3(2)
N(6)–K(2)–C(76)	59,27(7)	C(81)–C(82)–C(83)	118,2(3)
C(31)–K(2)–C(76)	148,08(7)	C(81)–C(82)–C(821)	120,8(3)
C(36)–K(2)–C(76)	157,07(8)	C(83)–C(82)–C(821)	121,0(3)
C(53)–K(2)–C(76)	119,29(8)	C(84)–C(83)–C(82)	122,4(3)
N(5)–K(2)–C(76)	72,66(6)	C(84)–C(83)–K(1)	88,3(2)
C(71)–K(2)–C(76)	23,31(7)	C(82)–C(83)–K(1)	99,83(19)
N(4)–K(2)–C(32)	50,95(6)	C(85)–C(84)–C(83)	117,7(3)
N(6)–K(2)–C(32)	97,52(7)	C(85)–C(84)–C(841)	121,0(3)
C(31)–K(2)–C(32)	23,64(6)	C(83)–C(84)–C(841)	121,3(3)
C(36)–K(2)–C(32)	42,37(6)	C(85)–C(84)–K(1)	110,09(19)
C(53)–K(2)–C(32)	115,76(7)	C(83)–C(84)–K(1)	68,34(18)
N(5)–K(2)–C(32)	74,26(6)	C(841)–C(84)–K(1)	92,1(2)
C(71)–K(2)–C(32)	139,92(7)	C(86)–C(85)–C(84)	122,4(3)
C(76)–K(2)–C(32)	124,88(7)	C(85)–C(86)–C(81)	119,0(3)
N(4)–K(2)–C(72)	113,83(7)	C(85)–C(86)–C(861)	120,7(3)

N(6)–K(2)–C(72)	68,07(7)	C(81)–C(86)–C(861)	120,2(3)
-----------------	----------	--------------------	----------

E.3.24 *o,o*-(DmpN₃Tl)₂-biphenyl (**25**)**Tabelle E.71:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **25**.

Summenformel	C ₆₀ H ₅₈ N ₆ Tl ₂
Molmasse	1271,86 g/mol
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Metrik	a = 12,7225(3) Å, α = 104,3080(10)° b = 14,5875(3) Å, β = 95,4580(10)° c = 14,9916(3) Å, γ = 104,4510(10)°
Zellvolumen	2573,98(10) Å ³
Z	2
Röntgenografische Dichte	1,641 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	6,297 mm ⁻¹
F(000)	1244
Messbereich	1,42 < Θ < 29,64 -17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	124955
Unabhängige Reflexe / R _{int}	14486
Reflexe mit I > 2σ(I) (N _o)	11631
Vollständigkeit bis Θ_{\max}	99,6%
Anzahl Parameter (N _p)	625
Restraints	0
GOF	1,063
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0281, wR2 = 0,0704
Gütefaktoren aller Daten	R1 = 0,0394, wR2 = 0,0734
Extinktionskoeffizient	–
max / min Differenzelektronendichte	1,859 / -2,077 e Å ⁻³

Tabelle E.72: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) von Verbindung 25.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl(1)	7684(1)	1722(1)	924(1)	38(1)
Tl(2)	5694(1)	1732(1)	3932(1)	29(1)
N(1)	6796(2)	3241(2)	1405(2)	24(1)
N(2)	5878(2)	2705(2)	1536(1)	21(1)
N(3)	5960(2)	1833(2)	1581(1)	21(1)
N(4)	6896(2)	869(2)	2935(1)	22(1)
N(5)	7811(2)	1138(2)	3542(1)	21(1)
N(6)	7771(2)	1826(2)	4262(1)	23(1)
C(11)	6761(2)	4191(2)	1372(2)	24(1)
C(12)	7441(2)	4607(2)	802(2)	25(1)
C(13)	7497(3)	5557(2)	749(2)	35(1)
C(14)	6887(3)	6091(2)	1241(2)	43(1)
C(15)	6215(3)	5690(2)	1801(2)	39(1)
C(16)	6145(2)	4740(2)	1893(2)	27(1)
C(21)	8074(2)	3998(2)	242(2)	23(1)
C(22)	9162(2)	4079(2)	585(2)	25(1)
C(23)	9704(2)	3464(2)	78(2)	29(1)
C(24)	9205(2)	2774(2)	-780(2)	27(1)
C(25)	8127(2)	2736(2)	-1122(2)	25(1)
C(26)	7550(2)	3319(2)	-628(2)	24(1)
C(31)	4996(2)	1228(2)	1737(2)	17(1)
C(32)	4941(2)	237(2)	1659(2)	19(1)
C(33)	3971(2)	-383(2)	1786(2)	32(1)
C(34)	3086(2)	-37(2)	2011(2)	40(1)
C(35)	3164(2)	952(2)	2128(2)	35(1)
C(36)	4098(2)	1577(2)	1989(2)	24(1)
C(41)	6860(2)	141(2)	2113(2)	20(1)
C(42)	5884(2)	-162(2)	1450(2)	18(1)
C(43)	5802(2)	-879(2)	620(2)	26(1)
C(44)	6647(3)	-1298(2)	426(2)	37(1)
C(45)	7601(3)	-998(2)	1074(2)	37(1)
C(46)	7708(2)	-284(2)	1912(2)	29(1)
C(51)	5439(2)	4389(2)	2553(2)	26(1)
C(52)	5950(2)	4335(2)	3410(2)	30(1)
C(53)	5276(3)	4024(2)	4031(2)	34(1)
C(54)	4138(3)	3761(2)	3827(2)	35(1)
C(55)	3661(3)	3829(2)	2985(2)	35(1)
C(56)	4294(2)	4141(2)	2345(2)	31(1)
C(61)	8705(2)	2168(2)	4976(2)	22(1)
C(62)	8481(2)	2451(2)	5890(2)	23(1)
C(63)	9350(2)	2857(2)	6634(2)	31(1)
C(64)	10431(2)	2973(2)	6489(2)	37(1)
C(65)	10642(2)	2692(2)	5590(2)	35(1)
C(66)	9795(2)	2299(2)	4821(2)	25(1)
C(71)	7313(2)	2308(2)	6053(2)	23(1)
C(72)	6864(2)	3105(2)	6251(2)	27(1)
C(73)	5770(2)	2940(2)	6393(2)	31(1)
C(74)	5111(2)	2009(2)	6344(2)	33(1)
C(75)	5563(2)	1234(2)	6138(2)	33(1)
C(76)	6652(2)	1355(2)	5985(2)	29(1)
C(81)	10078(2)	2093(2)	3855(2)	25(1)

C(82)	10113(2)	2806(2)	3370(2)	30(1)
C(83)	10341(2)	2597(3)	2455(2)	37(1)
C(84)	10538(2)	1705(3)	2026(2)	36(1)
C(85)	10513(2)	1028(2)	2527(2)	34(1)
C(86)	10291(2)	1201(2)	3438(2)	29(1)
C(221)	9746(3)	4831(2)	1498(2)	39(1)
C(241)	9810(3)	2113(2)	-1285(2)	39(1)
C(261)	6373(2)	3211(2)	-1008(2)	34(1)
C(521)	7173(3)	4582(3)	3647(2)	44(1)
C(541)	3445(3)	3375(3)	4494(3)	53(1)
C(561)	3714(3)	4141(3)	1425(3)	49(1)
C(721)	7547(3)	4136(2)	6314(2)	39(1)
C(741)	3942(3)	1842(3)	6508(3)	56(1)
C(761)	7107(3)	477(2)	5750(2)	41(1)
C(821)	9883(3)	3763(3)	3804(2)	45(1)
C(841)	10763(3)	1494(3)	1032(2)	52(1)
C(861)	10228(3)	423(3)	3948(2)	44(1)

Tabelle E.73: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in Verbindung **25**.

TI(1)–N(3)	2,513(2)	C(13)–C(12)–C(21)	121,4(2)
TI(1)–N(1)	2,705(2)	C(11)–C(12)–C(21)	118,7(2)
TI(2)–N(4)	2,574(2)	C(14)–C(13)–C(12)	120,6(3)
TI(2)–N(6)	2,604(2)	C(13)–C(14)–C(15)	120,1(3)
N(1)–N(2)	1,295(3)	C(14)–C(15)–C(16)	121,6(3)
N(1)–C(11)	1,411(3)	C(15)–C(16)–C(11)	117,9(3)
N(2)–N(3)	1,320(3)	C(15)–C(16)–C(51)	117,8(2)
N(3)–C(31)	1,398(3)	C(11)–C(16)–C(51)	124,4(2)
N(4)–N(5)	1,316(3)	C(22)–C(21)–C(26)	119,9(2)
N(4)–C(41)	1,402(3)	C(22)–C(21)–C(12)	120,7(2)
N(5)–N(6)	1,294(3)	C(26)–C(21)–C(12)	119,4(2)
N(6)–C(61)	1,417(3)	C(23)–C(22)–C(21)	119,3(2)
C(11)–C(12)	1,409(4)	C(23)–C(22)–C(221)	120,4(3)
C(11)–C(16)	1,409(4)	C(21)–C(22)–C(221)	120,3(3)
C(12)–C(13)	1,392(4)	C(22)–C(23)–C(24)	122,3(3)
C(12)–C(21)	1,504(4)	C(23)–C(24)–C(25)	116,9(3)
C(13)–C(14)	1,370(4)	C(23)–C(24)–C(241)	120,3(3)
C(14)–C(15)	1,380(4)	C(25)–C(24)–C(241)	122,7(3)
C(15)–C(16)	1,409(4)	C(26)–C(25)–C(24)	122,5(2)
C(16)–C(51)	1,496(4)	C(25)–C(26)–C(21)	119,0(2)
C(21)–C(22)	1,396(4)	C(25)–C(26)–C(261)	120,2(2)
C(21)–C(26)	1,412(3)	C(21)–C(26)–C(261)	120,8(2)
C(22)–C(23)	1,388(4)	N(3)–C(31)–C(32)	118,0(2)
C(22)–C(221)	1,512(4)	N(3)–C(31)–C(36)	122,8(2)
C(23)–C(24)	1,399(4)	C(32)–C(31)–C(36)	119,2(2)
C(24)–C(25)	1,400(4)	C(33)–C(32)–C(31)	118,6(2)
C(24)–C(241)	1,488(4)	C(33)–C(32)–C(42)	119,6(2)
C(25)–C(26)	1,383(4)	C(31)–C(32)–C(42)	121,8(2)
C(26)–C(261)	1,506(4)	C(34)–C(33)–C(32)	121,6(3)
C(31)–C(32)	1,405(3)	C(33)–C(34)–C(35)	119,5(3)
C(31)–C(36)	1,409(3)	C(36)–C(35)–C(34)	120,4(3)
C(32)–C(33)	1,397(4)	C(35)–C(36)–C(31)	120,7(3)
C(32)–C(42)	1,485(3)	C(46)–C(41)–N(4)	124,8(2)
C(33)–C(34)	1,381(4)	C(46)–C(41)–C(42)	119,0(2)

C(34)–C(35)	1,387(4)	N(4)–C(41)–C(42)	116,2(2)
C(35)–C(36)	1,373(4)	C(43)–C(42)–C(41)	118,7(2)
C(41)–C(46)	1,395(3)	C(43)–C(42)–C(32)	120,6(2)
C(41)–C(42)	1,414(3)	C(41)–C(42)–C(32)	120,6(2)
C(42)–C(43)	1,389(3)	C(44)–C(43)–C(42)	121,9(2)
C(43)–C(44)	1,383(4)	C(45)–C(44)–C(43)	119,3(3)
C(44)–C(45)	1,382(4)	C(44)–C(45)–C(46)	120,3(3)
C(45)–C(46)	1,390(4)	C(45)–C(46)–C(41)	120,8(2)
C(51)–C(56)	1,394(4)	C(56)–C(51)–C(52)	119,9(3)
C(51)–C(52)	1,413(4)	C(56)–C(51)–C(16)	121,1(3)
C(52)–C(53)	1,405(4)	C(52)–C(51)–C(16)	118,9(3)
C(52)–C(521)	1,494(4)	C(53)–C(52)–C(51)	118,2(3)
C(53)–C(54)	1,384(4)	C(53)–C(52)–C(521)	120,6(3)
C(54)–C(55)	1,385(4)	C(51)–C(52)–C(521)	121,2(3)
C(54)–C(541)	1,515(4)	C(54)–C(53)–C(52)	122,4(3)
C(55)–C(56)	1,399(4)	C(53)–C(54)–C(55)	118,0(3)
C(56)–C(561)	1,501(4)	C(53)–C(54)–C(541)	120,5(3)
C(61)–C(66)	1,402(4)	C(55)–C(54)–C(541)	121,4(3)
C(61)–C(62)	1,407(3)	C(54)–C(55)–C(56)	121,9(3)
C(62)–C(63)	1,389(3)	C(51)–C(56)–C(55)	119,5(3)
C(62)–C(71)	1,501(4)	C(51)–C(56)–C(561)	121,8(3)
C(63)–C(64)	1,389(4)	C(55)–C(56)–C(561)	118,6(3)
C(64)–C(65)	1,380(4)	C(66)–C(61)–C(62)	120,2(2)
C(65)–C(66)	1,397(3)	C(66)–C(61)–N(6)	124,6(2)
C(66)–C(81)	1,501(3)	C(62)–C(61)–N(6)	115,0(2)
C(71)–C(72)	1,400(4)	C(63)–C(62)–C(61)	119,4(2)
C(71)–C(76)	1,407(4)	C(63)–C(62)–C(71)	120,6(2)
C(72)–C(73)	1,398(4)	C(61)–C(62)–C(71)	120,0(2)
C(72)–C(721)	1,514(4)	C(64)–C(63)–C(62)	120,8(2)
C(73)–C(74)	1,387(4)	C(65)–C(64)–C(63)	119,3(2)
C(74)–C(75)	1,374(4)	C(64)–C(65)–C(66)	121,7(3)
C(74)–C(741)	1,500(4)	C(65)–C(66)–C(61)	118,5(2)
C(75)–C(76)	1,401(4)	C(65)–C(66)–C(81)	119,3(2)
C(76)–C(761)	1,512(4)	C(61)–C(66)–C(81)	122,1(2)
C(81)–C(86)	1,402(4)	C(72)–C(71)–C(76)	119,5(3)
C(81)–C(82)	1,403(4)	C(72)–C(71)–C(62)	120,9(2)
C(82)–C(83)	1,403(4)	C(76)–C(71)–C(62)	119,5(2)
C(82)–C(821)	1,501(4)	C(73)–C(72)–C(71)	119,2(3)
C(83)–C(84)	1,396(5)	C(73)–C(72)–C(721)	119,9(3)
C(84)–C(85)	1,377(4)	C(71)–C(72)–C(721)	120,8(3)
C(84)–C(841)	1,515(4)	C(74)–C(73)–C(72)	122,1(3)
C(85)–C(86)	1,395(4)	C(75)–C(74)–C(73)	117,8(3)
C(86)–C(861)	1,508(4)	C(75)–C(74)–C(741)	120,5(3)
N(3)–Tl(1)–N(1)	48,66(6)	C(73)–C(74)–C(741)	121,7(3)
N(4)–Tl(2)–N(6)	48,79(6)	C(74)–C(75)–C(76)	122,6(3)
N(2)–N(1)–C(11)	113,4(2)	C(75)–C(76)–C(71)	118,7(3)
N(2)–N(1)–Tl(1)	94,73(15)	C(75)–C(76)–C(761)	120,6(3)
C(11)–N(1)–Tl(1)	149,24(17)	C(71)–C(76)–C(761)	120,7(3)
N(1)–N(2)–N(3)	111,1(2)	C(86)–C(81)–C(82)	120,3(2)
N(2)–N(3)–C(31)	113,6(2)	C(86)–C(81)–C(66)	120,8(2)
N(2)–N(3)–Tl(1)	103,16(14)	C(82)–C(81)–C(66)	118,9(2)
C(31)–N(3)–Tl(1)	140,58(16)	C(83)–C(82)–C(81)	118,7(3)
N(5)–N(4)–C(41)	115,0(2)	C(83)–C(82)–C(821)	120,3(3)
N(5)–N(4)–Tl(2)	100,25(14)	C(81)–C(82)–C(821)	121,0(3)
C(41)–N(4)–Tl(2)	143,36(16)	C(84)–C(83)–C(82)	121,5(3)

N(6)–N(5)–N(4)	110,1(2)	C(85)–C(84)–C(83)	118,3(3)
N(5)–N(6)–C(61)	115,5(2)	C(85)–C(84)–C(841)	121,4(3)
N(5)–N(6)–Tl(2)	99,45(14)	C(83)–C(84)–C(841)	120,3(3)
C(61)–N(6)–Tl(2)	142,98(16)	C(84)–C(85)–C(86)	122,3(3)
C(12)–C(11)–C(16)	119,9(2)	C(85)–C(86)–C(81)	118,8(3)
C(12)–C(11)–N(1)	115,4(2)	C(85)–C(86)–C(861)	120,6(3)
C(16)–C(11)–N(1)	124,6(2)	C(81)–C(86)–C(861)	120,6(2)
C(13)–C(12)–C(11)	119,9(3)		

F Literatur

- [1] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Pearson Studium, München, **2006**.
- [2] C. F. B. da Silva, Dissertation **2005**, Tübingen.
- [3] D. D. Beal, J. L. Skibba, K. K. Whitnabe, G. T. Bryan *Cancer Res.* **1976**, *36*, 2827 – 2831.
- [4] J. Iley, R. Moreira, E. Rosa *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 81 – 86.
- [5] T. A. Connors, P. M. Goddard, K. Merai, W. C. J. Ross, D. E. V. Wilman *Biochem. Pharmac.* **1976**, *25*, 241 – 246.
- [6] Weltgesundheitsorganisation, *Liste der unentbehrlichen Arzneimittel*, 17. Ausgabe (März 2011): <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/index.html> (06.12.2011).
- [7] H. Lim, H. Zhang, M. Barra *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4917 – 4921.
- [8] M. K. Rofouei, M. R. Melardi, H. R. K. Ghaydarib, M. Barkhib *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m351.
- [9] M. Hörner, G. M. de Oliveira, E. G. Koehler, L. do C. Visentin *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1311 – 1314.
- [10] M. Hörner, F. Broch, L. do C. Visentin *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1779 – 1782.
- [11] M. Hörner, G. M. de Oliveira, J. S. Bonini, H. Fenner *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 655 – 658.
- [12] M. Hörner, G. M. de Oliveira, P. C. M. Villis, L. do C. Visentin *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1641 – 1645.
- [13] M. Hörner, G. M. de Oliveira, V. F. Giglio, L. do C. Visentin, F. Broch, J. Beck *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2309 – 2313.
- [14] W. Uhl, T. Spies, R. Koch *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2385 – 2391.
- [15] M. Corbett, B. F. Hoskins *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 261 – 264.
- [16] E. A. Tomic *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3745 – 3752.
- [17] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *Nature* **1999**, *402*, 276 – 279.
- [18] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334 – 2375.
- [19] G. Férey *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191 – 214.
- [20] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284 – 1293.

- [21] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502 – 7513.
- [22] J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450 – 1459.
- [23] T. J. Kealy, P. L. Pauson *Nature* **1951**, *168*, 1039 – 1040.
- [24] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine *J. Chem. Soc.* **1952**, 632 – 635.
- [25] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587 – 4589.
- [26] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124 – 126.
- [27] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 681 – 683.
- [28] B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1 – 65.
- [29] J. A. C. Clyburne, N. McMullen *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73 – 99.
- [30] P. P. Power *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3904 – 3919.
- [31] M. Tashiro, T. Yamato *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3037.
- [32] M. Gomberg, W. E. Bachmann *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46* (10), 2339 – 2343.
- [33] P. J. Grisdale, B. E. Babb, J. C. Doty, T. H. Regan, D. P. Maier, J. L. R. Williams *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 63.
- [34] J. C. Anderson, H. Namli, C. A. Roberts *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15123.
- [35] M. Dai, B. Liang, C. Wang, J. Chen, Z. Yang *Org. Lett.* **2004**, *6* (2), 221 – 224.
- [36] H. Hart, K. Harada, C.-J. F. Du *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3104.
- [37] N. Hartmann, M. Niemeyer *Synth. Comm.* **2001**, *31*, 3839.
- [38] H. Tomori, J. M. Fox, S. L. Buchwald *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5334.
- [39] C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162.
- [40] B. Schiemenz, P. P. Power *Organometallics* **1996**, *15*, 958.
- [41] A. Saednya, H. Hart *Synthesis* **1996**, 1455.
- [42] R. S. Simons, S. T. Haubrich, B. V. Mork, M. Niemeyer, P. P. Power *Main Group Chem.* **1998**, *2*, 275.
- [43] T. Curtius, G. Kramer *J. Prakt. Chem.* **1930**, *125*, 303.
- [44] W. von E. Doering, C. H. DePuy *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5955 – 5957.
- [45] P. Grieb *Liebigs Ann. Chem.* **1862**, *121*, 257 – 280.
- [46] P. Grieb *Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *113*, 334 – 338.
- [47] S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871.

- [48] H. Kleinfellner *J. Prakt. Chem.* **1928**, *119*, 61 – 73.
- [49] M. Hörner, H. Fenner *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 69 – 74.
- [50] M. Hörner, G. M. de Oliveira, A. J. Bortoluzzi *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 537 – 539.
- [51] M. Hörner, G. M. de Oliveira, J. S. de Oliveira, W. M. Teles, C. A. Lombardi Filgueiras, J. Beck *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 251 – 254.
- [52] J. J. Blumenstein, C. J. Michejda *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 183 – 186.
- [53] I. R. Pottie, C. V. K. Sharma, K. Vaughan, M. J. Zaworotko *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 5.
- [54] J. Beck, M. Hörner, G. Dittmann *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *28*, 4314 – 4319.
- [55] a) S. F. Gait, M. E. Peek, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 982 – 983; b) S. F. Gait, M. E. Peek, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1248 – 1260.
- [56] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 447.
- [57] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [58] T. P. Hanusa *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023 – 1036.
- [59] H. Morkoc, S. N. Mohammad *Science* **1995**, *267*, 51 – 55.
- [60] J. L. Sebestl, T. T. Nadasdi, M. J. Heeg, C. H. Winter *Inorg Chem.* **1998**, *37*, 1289 – 1294.
- [61] R. D. Shannon *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751 – 767.
- [62] a) M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick and C. E. Strouse *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549. b) M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9480. c) J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 1121. d) J. Janczak and R. Kubiak, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2901.
- [63] C. F. Caro, P. B. Hitchcock and M. F. Lappert, *Chem. Commun.*, **1999**, 1433.
- [64] H. Sachdev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2681.
- [65] R. T. Boéré, M. L. Cole, P. C. Junk *New J. Chem.* **2005**, *29*, 128 – 134.
- [66] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge *Science* **2004**, *305*, 1136 – 1138.
- [67] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch *Science* **2007**, *318*, 1754 – 1757.
- [68] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9079 – 9083.

- [69] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938 – 955.
- [70] B. Neumüller, F. Gahlmann *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 718 – 726.
- [71] D. Meinhard, P. Reuter, B. Rieger *Organometallics* **2007**, *26*, 751 – 754.
- [72] D. W. Stephan *Organometallics* **1992**, *11*, 996 – 999.
- [73] U. Casellato, F. Ossola *Organometallics* **1994**, *13*, 4105 – 4108.
- [74] S. Westhusin, P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5956 – 5959.
- [75] H. S. Lee, M. Niemeyer *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 730 – 735.
- [76] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiu *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366 – 7376.
- [77] S.-O. Hauber, J. W. Seo, M. Niemeyer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 750 – 757.
- [78] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988 – 9997.
- [79] D. Vinduš, M. Niemeyer, Kalium-, Magnesium- und Aluminiumkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Triazenidliganden, unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Stuttgart **2007**.
- [80] P. van der Sluis, A. L. Spek *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.
- [81] A. L. Spek *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148.
- [82] S. S. Al-Juaid, A. G. Avent, C. Eaborn, S. M. El-Hamruni, S. A. Hawkes, M. S. Hill, M. Hopman, P. B. Hitchcock, J. D. Smith *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 76 – 86.
- [83] C.-C. Chang, W.-H. Lee, T.-Y. Her, G.-H. Lee, S.-M. Peng, Y. Wang *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 315 – 322.
- [84] Beispiele für Al- β -Diketiminatalkylkomplexe: a) L. Bourget-Merle, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4357 – 4365. b) F. Coslédan, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert *Chem. Commun.* **1999**, 705 – 706. c) Y.-L. Huang, B.-H. Huang, B.-T. Ko, C.-C. Lin *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1359 – 1365. d) B. Qian, D. L. Ward, B. R. Smith, III *Organometallics* **1998**, *17*, 3070 – 3076. e) D. Vidović, J. N. Jones, J. A. Moore, A. H. Cowley *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2888 – 2892. f) Z. Yang, H. Zhu, X. Ma, J. Chai, H. W. Roesky, C. He, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1823 – 1827.
- [85] Beispiele für Al-alkylamidinatkomplexe: a) S. L. Aeilts, M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan *Organometallics* **1998**, *17*, 3265 – 3270. b) B. Clare, N. Sarker, R. Shoemaker, J. R. Hagadorn *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1159 – 1166. c) M. P. Coles, P. B. Hitchcock *Chem.*

- Commun.*, **2002**, 2794 – 2795. d) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan *Organometallics* **1997**, *16*, 5183 – 5194. e) K. Kincaid, C. P. Gerlach, G. R. Giesbrecht, J. R. Hagadorn, G. D. Whitener, A. Shafir, J. Arnold *Organometallics* **1999**, *18*, 5360 – 5366. f) N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock *Dalton Trans.* **2005**, 2833 – 2841. g) C. N. Rowley, G. A. DiLabio, S. T. Barry *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1983 – 1991. g) W.-X. Zhang, D. Li, Z. Wang, Z. Xi *Organometallics* **2009**, *28*, 882 – 887. h) J. A. R. Schmidt, J. Arnold *Organometallics* **2002**, *21*, 2306 – 2313. i) R. Lechler, H.-D. Hausen, J. Weidlein *J. Organomet. Chem.* **1989**, 1 – 12. j) L. A. Lesikar, A. F. Richards *Polyhedron* **2010**, *29*, 1411 – 1422. k) D. Doyle, Y. K. Gun'ko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4093 – 4097. l) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle *Dalton Trans.* **2007**, 585 – 594.
- [86] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283 – 315.
- [87] M. P. Coles, R. F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125 – 8126.
- [88] G. Talarico, P. H. M. Budzelaar *Organometallics* **2000**, *19*, 5691 – 5695.
- [89] S. Dagherne, I. A. Guzei, M. P. Coles, R. F. Jordan *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274 – 289.
- [90] A. L. Brazeau, Z. Wang, C. N. Rowley, S. T. Barry *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2276 – 2281.
- [91] J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. H. Wallbridge *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 431 – 437.
- [92] a) C. W. Tang, S. A. VanSlyke *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913 – 915. b) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610 – 3616.
- [93] Für eine Übersicht siehe: a) C. H. Chen, J. Shi *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 161 – 174. b) S. Wang *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 79 – 98.
- [94] M. T. Barlow, C. J. Dain, A. J. Downs, P. D. P. Thomas, D. W. H. Rankin *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1374 – 1378.
- [95] A. I. Sizov, I. V. Molodnitskaya, B. M. Bulychev, E. V. Evdokimora, V. K. Bel'skii, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 293 – 301.
- [96] R. Ehrlich, C. B. Parisek, G. Rice *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1075 – 1076.
- [97] a) S. D. Nogai, H. Schmidbaur *Organometallics* **2004**, *23*, 5877 – 5880. b) M. L. Cole, C. Jones, M. Kloth *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4909 – 4911. c) O. Ciobanu, H.-J. Himmel *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3565 – 3572. d) O. Cioban, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530 – 4534.

- [98] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, S. K. Furfari, K. Konstas *Dalton Trans.* **2009**, 2326 – 2336.
- [99] S. Grimme *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430 – 3434.
- [100] J. T. Leman, A. R. Barron *Organometallics* **1989**, *8*, 1828 – 1829.
- [101] J. T. Leman, J. Braddock-Wilking, A. J. Coolong, A. R. Barron *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4324 – 4336.
- [102] J. T. Leman, A. R. Barron, J. W. Ziller, R. M. Kren *Polyhedron* **1989**, *8*, 1909 – 1912.
- [103] J. F. Malone, W. S. McDonald *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2646 – 2648.
- [104] J. C. Huffman, W. E. Streib *J. Chem. Soc. D*, **1971**, 911 – 912.
- [105] M. Woski, N. W. Mitzel *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 269 – 273.
- [106] J. F. Janik, R. L. Wells, A. L. Rheingold, I. A. Guzei *Polyhedron* **1998**, *17*, 4101 – 4108.
- [107] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, A. Stasch *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4482 – 4491.
- [108] R. Duchateau, A. Meetsma, J. H. Teuben *Chem. Commun.* **1996**, 223 – 224.
- [109] S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones A. Stasch *Nature Chem.* **2010**, *2*, 865 – 869.
- [110] B. Twamley, N. J. Hardman, P. P. Power *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, m227 - m228.
- [111] W. Uhl, B. Jana *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3067 – 3071.
- [112] S. González-Gallardo, V. Jancik, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2895 – 2898.
- [113] J. W. Turley, H. W. Rinn *Inorg. Chem.* **1969**, *8(1)*, 18 – 22.
- [114] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841 – 1846.
- [115] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181 – 3198.
- [116] S. R. Sandler, W. Karo *Polymer Syntheses Volume 1*, ACADEMIC PRESS New York and London, **1974**, 55ff.
- [117] J. Liu, N. Iwasa, K. Nomura *Dalton Trans.* **2008**, 3978 – 3988.
- [118] B. Fechner, Dissertation **2002**, Universität Hamburg.
- [119] S. Gong H. Ma *Dalton Trans.* **2008**, 3345 – 3357.
- [120] D. S. Moore, S. D. Robinson *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 1 – 68.
- [121] H. S. Lee, M. Niemeyer *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 163 – 170.
- [122] C. Párkányi, G. Vernin, M. Julliard, J. Metzger *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 171 – 175.

- [123] Bei der Interpretation der NMR-spektroskopischen Verschiebung von AlMe_3 , AlEt_3 und $\text{Al}i\text{-Bu}_3$ sollte man vorsichtig sein, da alle drei bei Raumtemperatur in Lösung auch dimer vorliegen können und die angegebenen Resonanzen somit gemittelte Werte sowohl von terminalen als auch verbrückenden Methyl-, Methylen- bzw. Methingruppen darstellen.
- [124] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2605 – 2611.
- [125] R. M. Fabicon, H. G. Richey, Jr. *Organometallics* **2001**, *20*, 4018 – 4023.
- [126] D. G. Hendershot, M. Barber, R. Kumar, J. P. Oliver *Organometallics* **1991**, *10*, 3302 – 3309.
- [127] E. Frankland *Liebigs Ann.Chem.* **1849**, *71*, 213 – 216.
- [128] S. Reformatsky *Chem. Ber.* **1887**, *20*, 1210 – 1211.
- [129] a) H. E. Simmons, R. D. Smith *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323 – 5324
b) H. E. Simmons, R. D. Smith *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256 – 4264.
- [130] A. O. King, N. Okukado, E.-I. Negishi *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 683 – 684.
- [131] Viele Beispiele finden sich in: W. Kaim, B. Schwederski *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage, B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2005**, S. 248ff.
- [132] a) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583 – 11584. b) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229 – 3238. c) Review: N. Ajellal, J.-F. Carpentier, C. Guillaume, S. M. Guillaume, M. Helou, V. Poirier, Y. Sarazin A. Trifonov *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8363 – 8376. d) Review: C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland *Dalton Trans.* **2009**, 4832 – 4846. e) L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239 – 15248. f) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004 – 8010.
- [133] a) M. F. Pilz, C. Limberg, B. B. Lazarov, K. C. Hultsch, B. Ziemer *Organometallics* **2007**, *26*, 3668 – 3676. b) D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder *Organometallics* **2008**, *27*, 6178 – 6187. c) Review: M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141 – 163.
- [134] a) D. Bekermann, D. Rogalla, H.-W. Becker, M. Winter, R. A. Fischer, A. Devi *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1366 – 1372. b) D. Bekermann, A. Ludwig, T. Toader, C. Maccato, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Bock, A. Wieck, U. Kunze, E. Tondello, R. A. Fischer, A. Devi *Chem. Vap. Deposition* **2011**, *17*, 155 – 161.

- [135] a) S. J. Birch, S. R. Boss, S. C. Cole, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, A. E. H. Wheatley *Dalton Trans.* **2004**, 3568 – 3574. b) S. Schulz, T. Eisenmann, S. Schmidt, D. Bläser, U. Westphal, R. Boese *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7226 – 7228. c) T. Eisenmann, J. Khanderi, S. Schulz U. Flörke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 507 – 513. d) S. Schmidt, S. Schulz, M. Bolte *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2210 – 2213.
- [136] GESTIS-Stoffdatenbank des IFA,
<http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?q=%5BF+casnr%3A544-97-8%5D&f=hitlist&t=main-hit-h.htm&tf=doc&tt=document-frame.htm&x=Advanced&c=redirect&s=Contents&h1=Title%5B%2C100%5D> (12.07.2011).
- [137] S. Schmidt, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte *Organometallics* **2010**, 29, 6097 – 6103.
- [138] Y. Wang, B. Quillian, C. S. Wannere, P. Wei, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson *Organometallics* **2007**, 26, 3054 – 3056.
- [139] J. Prust, K. Most, I. Müller, A. Stasch, H. W. Roesky, I. Usón *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1613 – 1616.
- [140] J. W. Seo, M. Niemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [141] M. P. Coles, H. B. Hitchcock *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662 – 2672.
- [142] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt *Organometallics* **2001**, 20, 3825 – 3828.
- [143] M. Biyikal, K. Löhnwitz, N. Meyer, M. Dochnahl, P. W. Roesky, S. Blechert *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1070 – 1081.
- [144] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams *Dalton Trans.* **2004**, 570 – 578.
- [145] M. Cheng, D. R. Moore, J. R. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738 – 8749.
- [146] J. D. Farwell, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Luinstra, A. V. Protchenko, X.-H. Wei *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1861 – 1869.
- [147] H. Günther *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, **1992**.
- [148] Eigene Vermessung einer 1,6 M ZnMe₂-Lösung in Toluol (Referenzsubstanz: C₆D₆).
- [149] S. E. Denmark, J. P. Edwards, S.R. Wilson *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2592 – 2602.
- [150] H. Dietrich *Acta Cryst.* **1963**, 16, 681 – 689.
- [151] H. Dietrich *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 291 – 299.

- [152] C. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 32ff.
- [153] Beispiele für Amidinatkomplexe der Alkalimetalle: a) P. C. Junk, M. L. Cole *Chem. Commun.* **2007**, 1579 – 1590; b) M. L. Cole, D. J. Evans, P. C. Junk, M. K. Smith *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 415 – 424; c) D. Stalke, M. Wedler, F. T. Edlmann *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, C1 – C5; d) M. L. Cole, M. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2508 – 2518; e) F. T. Edlmann *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 408 – 481; f) M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3093 – 3107.
- [154] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg-Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, deGruyter, Berlin, **2007**.
- [155] J. Beck, J. Strähle *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1381.
- [156] M. Hörner, A. B. de Oliveira *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 65 – 68.
- [157] H. Borgholte, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 7 – 14.
- [158] A. Bondi *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441 – 451.
- [159] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer and D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806 – 5812.
- [160] J. B. Nicholas, B. P. Hay, D. A. Dixon *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1394 – 1400.
- [161] D. Vinduš, M. Niemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [162] H. S. Lee, M. Niemeyer *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6126 – 6128.
- [163] H. S. Lee, S.-O. Hauber, D. Vinduš, M. Niemeyer *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4401 – 4412.
- [164] M. Hörner, A. M. da Silva, H. Fenner *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 776 – 779.
- [165] M. Hörner, G. M. de Oliveira, L. Bresolin, A. B. de Oliveira *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4631 – 4634.
- [166] P. Gantzel, P. J. Walsh *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3450 – 3451.
- [167] SMART, Bruker AXS Madison, WI, USA, **2003**.
- [168] SAINT V 6.45A, Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2005**.
- [169] APEX II V2.1.0, Bruker AXS, Madison, WI, USA, **2006**.
- [170] G. M. Sheldrick, SHELXTL V5.1, Bruker AXS, Madison, **1998**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [171] J. Gavenonis and T. Don Tilley, *Organometallics* **2002**, 21, 5549-5563.

Lebenslauf

[Redacted text block containing multiple lines of blacked-out content, likely representing a curriculum vitae or biography.]