

Reaktionen monovalenter Münzmetalle in flüssigem Ammoniak

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

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

Enzio Kirsten

geb. in Mainz

Mainz - 2012

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung:

A	Einleitung	
B	Gang der Untersuchungen	
B 1	Die Ammoniakate der Münzmetallhalogenide (M(I)Hal).....	14
B 1.1	Synthese der Ammoniakate (3a-5a) der Kupfer(I)halogenide (3-5)	
B 1.2	Synthese der Ammoniakate (6a-8a) der Silber(I)halogenide (6-8)	
B 1.3.1	Einkristallstrukturanalyse der Ammoniakate der Kupfer(I)halogenide (3a-5a), Silber(I)chlorid (6a) und Silber(I)bromid (7a)	
B 1.3.2	Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von Silber(I)chlorid (6a)	
B 1.4	Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von Silber(I)iodid (8a)	
B 1.5	Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von Gold(I)iodid (11a)	
B 1.6	Diskussion der Ammoniakate der M(I)Hal	
B 2	Versuche zur Darstellung heterometallischer Salze der Münzmetalliodide ..	33
B 2.1	Umsetzung von Kupfer(I)iodid (5), mit den Iodiden des Silbers (8) oder des Golds (11)	
B 2.1.1	Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (29)	
B 2.2	Umsetzung von Silber(I)iodid (5) und Gold(I)iodid (11)	
B 2.3	Diskussion der Reaktionen der Umsetzungen B2.1 und B2.2	
B 3	Die Ammoniak-Addukte der Münzmetallecyanide.....	37
B 3.1.1	Synthese von $(\text{NH}_3)_2\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$ (13a)	
B 3.1.2	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$ (13a)	
B 3.2.1	Synthese von $(\text{H}_3\text{N})\text{AuCN}$ (14a)	
B 3.2.2	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{H}_3\text{N})\text{AuCN}$ (14a)	
B 3.3	Diskussion der Kristallstrukturen der Cyanide 13a und 14a	

B 4	Metathesen von Gold(I)iodid mit Amiden und Alkanolaten.....48
B 4.1	Versuch zur Darstellung eines Gold(I)amids
B 4.1.1	Umsetzung mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (15)
B.4.2	Die Ammoniak-Addukte von Gold(I)-Alkanolaten
B 4.2.1	Umsetzung mit Lithium-tert.-butanolat (16)
B 4.2.2	Umsetzung mit Lithium-1,3,3-trimethyl-2-nor-bornanolat (17) (Lithium-fencholat)
B 4.2.3	Einkristallstrukturanalyse von Ammoniak-Fenchol 17a
B 4.2.4	Umsetzung mit Lithium-(1R,2S,5R)-2-Isopropyl-5-methyl-cyclohexanolat (18) (Lithium-Mentholat)
B 4.3	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Umsetzung mit den Alkanolaten (16-18)
B 5	Ammoniak-Addukte von Gold(I)-Phenolate.....60
B 5.1	Synthese von $\text{Au}[\text{OC}_6\text{H}_5] \cdot 2 \text{NH}_3$ (20)
B 5.2.1	Umsetzung mit Kalium-4-isopropylphenolat (21) (Kalium-Cumenolat)
B 5.2.2	Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von 4-Isopropylphenol (21a)
B 5.2.3	Umsetzung des Reaktionsproduktes (22) von 21 und 11 mit Triethylphosphan (31)
B 5.2.4	NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes 22
B 5.2.5	Einkristallstrukturanalyse von 22
B 5.3.1	Synthese von Gold(I)-2,6-di-tert.-butylphenolat ($\text{Au}(\text{NH}_3)_2[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{C}(\text{CH}_3)_3)] \cdot 2 \text{NH}_3$) (26)
B 5.3.2	Einkristallstrukturanalyse von 26
B 5.4	Umsetzung mit Lithium-2,4,6-trimethylphenolat (23)
B 5.5	Synthese von $\text{Au}[\text{OC}_6\text{F}_5]$ (28)
B 5.6	Diskussion der Versuche zu den Umsetzungen mit Phenolaten

C	Experimenteller Teil	
C 1	Allgemeines.....	76
C 2	Spektroskopische Daten.....	76
C 3	Synthesen	
C 3	Darstellung der Münzmetallhalogenide.....	79
C 3.1.1	Darstellung von Silberchlorid (6)	
C 3.1.2	Darstellung von Silberbromid (7)	
C 3.1.3	Darstellung von Silberiodid (8)	
C 3.2.1	Darstellung von Tetrachlorogoldsäure (1)	
C 3.2.2	Darstellung von Goldstaub (2)	
C 3.2.3	Darstellung von Goldchlorid (9)	
C 3.2.4	Darstellung von Goldbromid (10)	
C 3.2.5	Darstellung von Goldiodid (11)	
C 4	Darstellung der Münzmetallcyanide.....	83
C 4.1	Darstellung von Kupfercyanid (12)	
C 4.2	Darstellung von Silbercyanid (13)	
C 4.3	Darstellung von Goldcyanid (14)	
C 5	Darstellung der Lithiumalkanoate.....	85
C 5.1	Darstellung von Lithium(1R)-endo-(+)-fencholat [Lithium 1,3,3-Trimethyl-2-nor-bornanolat] (17)	
C 5.2	Darstellung von Lithium L(-)-mentholat [Lithium (1R,2S,5R)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanolat] (18)	

C 6	Darstellung der Lithiumphenolate.....	87
C 6.1	Darstellung von Lithiumphenolat (19)	
C 6.2	Darstellung von Lithium-2,4,6-trimethylphenolat (23)	
C 6.3	Darstellung von Lithium-2,6-di-tert-butylphenolat (25)	
C 6.4	Darstellung von Lithiumpentafluorphenolat (27)	
C 7	Die Ammoniakate der Münzmetallhalogenide.....	91
C 7.1	Darstellung des Kupferchlorid-Ammoniak-Adduktes (3a)	
C 7.2	Darstellung des Kupferbromid-Ammoniak-Adduktes (4a)	
C 7.3	Darstellung des Kupferiodid-Ammoniak-Adduktes (5a)	
C 7.4	Darstellung des Silberchlorid-Ammoniak-Adduktes (6a)	
C 7.5	Darstellung des Silberbromid-Ammoniak-Adduktes (7a)	
C 7.6	Darstellung des Silberiodid-Ammoniak-Adduktes (8a)	
C 7.7	Darstellung des Goldiodid-Ammoniak-Adduktes (11a)	
C 8	Die Ammoniak-Addukte der Münzmetallcyanide.....	92
C 8.1	Darstellung des Silber(I)cyanid-Ammoniak-Adduktes (13a)	
C 8.2	Darstellung des Gold(I)cyanid-Ammoniak-Adduktes (14a)	
C 9	Versuche zur Darstellung heterometallischer Salze der Münzmetalliodide...93	
C 9.1	Versuch zur Darstellung des Doppelsalzes $\text{CuAg(I)}_2 \cdot x \text{NH}_3$	
C 9.2	Versuch zur Darstellung des Doppelsalzes $\text{CuAu(I)}_2 \cdot x \text{NH}_3$	
C 9.3	Versuch zur Darstellung des Doppelsalzes $\text{AgAu(I)}_2 \cdot x \text{NH}_3$	

C 10	Versuche zur Darstellung von Gold(I)-amiden und –alkanolaten.....	94
C 10.1	Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (15) mit AuI (11)	
C 10.2	Umsetzung von AuI (11) mit Lithium-tert.-butanolat (16)	
C 10.3	Umsetzung von AuI (11) mit Lithium-1,3,3-trimethyl-2-nor-bornanolat (17)	
C 10.4	Umsetzung von AuI (11) mit Lithium-(1R,2S,5R)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanolat (18)	
C 11	Versuche zur Darstellung von der Gold(I)-Phenolaten.....	97
C 11.1	Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold(I)phenolat (20)	
C 11.2	Umsetzung von AuI (11) mit Kalium-4-isopropylphenolat (21)	
C 11.3	Umsetzung des Reaktionsproduktes (22) von 21 und 11 mit Triethylphosphan (31)	
C 11.4	Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold-2,6-di-tert.-butylphenolat (26)	
C 11.5	Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold-pentafluorphenolat (28)	
C 11.6	Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold-2,4,6-trimethylphenolat (24)	
D	Zusammenfassung.....	100
E	Anhang	
E 1	Literaturverzeichnis.....	106
E 2	Liste der nummerierten Verbindungen.....	109
E 3	Daten zur Einkristallstrukturanalyse.....	110

A Einleitung

A 1.1 Chemie des Goldes [1, 2, 3, 4, 24]

Die Chemie des Goldes ist geprägt durch die Oxidationsstufen I und III. Anorganische Komplexe des einwertigen Goldes ($[\text{Xe}][4f^{14}]5d^{10}$) bevorzugen die Koordinationszahl 2 mit linearer Geometrie^[1]. Die überwiegende Anzahl der Komplexe des dreiwertigen Goldes ($[\text{Xe}][4f^{14}]5d^8$) haben die Koordinationszahl 4 und sind quadratisch planar aufgebaut. Da Au^{3+} im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielt, werde ich weitestgehend die Chemie dieser Oxidationsstufe des Goldes aussparen.

Die Ausbildung der linearen Geometrie von Au^+ in Komplexen geschieht über zwei Donatoren. Die Liganden können dabei neutral (L) oder anionisch (X^-) sein (Abb. 1)^[2]:

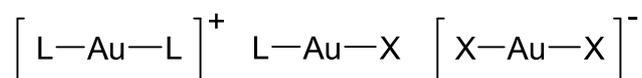
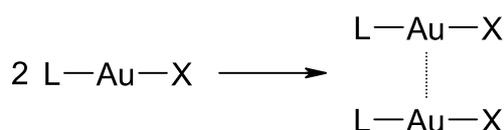


Abbildung 1: Lineare Gold(I)-Komplexe mit neutralen (L) oder anionischen (X) Liganden

Komplexe mit den Koordinationszahlen 3 oder 4, also trigonal planarer oder tetraedrischer Geometrie, werden nur selten unter Beteiligung von Au^+ ausgebildet^[1]. Die Struktur beider Komplextypen dürfte stark von den Idealstrukturen abweichen, da Gold(I)-Ionen einen schwachen Akzeptor zur Aufnahme weiterer Liganden darstellen, sodass diese schwächer gebunden sein sollten.

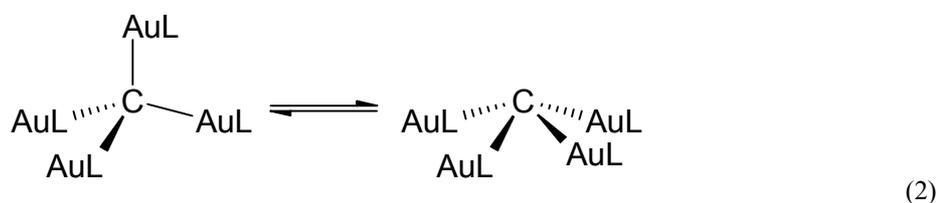
Eine Besonderheit gegenüber den leichteren Münzmetallhomologen ist die Ausbildung von *bindenden* („aurophilen“) $\text{Au(I)} \cdots \text{Au(I)}$ -Wechselwirkungen zwischen molekularen Komplexen, in denen die Goldatome formal abgeschlossene Valenzschalen ($5d^{10}$) aufweisen (Gl. 1)^[2]. Analoge „cupriophile“ bzw. „argentophile“ $\text{Cu(I)} \cdots \text{Cu(I)}$ - und $\text{Ag(I)} \cdots \text{Ag(I)}$ -Wechselwirkungen sind eher selten diskutiert worden und die hiermit verbundenen Bindungskräfte sind deutlich schwächer^[29]. Diese Komplexe verbrücken, wenn überhaupt, in Gegenwart von anionischen Liganden - oft unter Erhöhung der Koordinationszahl am Metallion - zu dimeren oder oligomeren Strukturen.



Gleichung 1: Aurophile Bindung von Gold(I)-Komplexen in Anwesenheit neutraler (L) und anionischer (X) Liganden

Die Au(I)⋯Au(I)-Kontakte haben eine Länge von $\geq 2,8 \text{ \AA}$ und sind somit deutlich unterhalb des doppelten van-der-Waals-Radius von Au von ca. $3,6 \text{ \AA}$ angesiedelt^[2,3]. Je nach Typ des Liganden wurden Bindungsenergien im Bereich von 20 – 60 kJ je Dimer bestimmt^[29]; diese liegen hiermit in einem ähnlichen Energiebereich wie mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen. Die aurophile Bindung führt häufig zur Ausbildung oligomerer und polymerer Strukturen und ermöglicht die Bildung komplexer Aggregate, wie z.B. vernetzte Schichten.

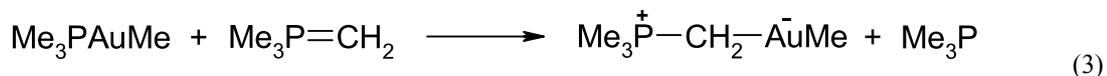
Analog zur intermolekularen Aurophilie treten auch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Goldatomen in Au(I)-Verbindungen auf. Ein illustratives Beispiel hierfür ist das Tetraauriomethan. Dieses liegt nicht in der zunächst erwarteten tetraedrischen Konfiguration vor, sondern stabilisiert sich durch Ausbildung kurzer Au⋯Au-Kontakte unter Ausbildung einer quadratisch pyramidalen Struktur (Gl. 2)^[3]:



Die Aurophilie fördert auch die Bildung von Goldclusterverbindungen. Diese können homonuklear oder heteronuklear aufgebaut sein. Besonders stabile Goldcluster sind solche mit elektropositiven Liganden. Hier wird Elektronendichte in die relativistisch kontrahierten und stabilisierten 6s- und 6p-Atomorbitale gegeben, wodurch die aurophile Wechselwirkung verstärkt wird.

Die 1. Ionisierungsenergie für Gold in der Gasphase beträgt 9,225 eV und ist aufgrund relativistischer Effekte deutlich größer als beim nächst leichteren Homologen Silber mit 7,576 eV. Entsprechend dem hohen Oxidationspotential ist Gold ein weitgehend korrosionsbeständiges Edelmetall. Daraus resultiert die geringe Anzahl an einfachen thermodynamisch stabilen Goldverbindungen. Zu den wenigen stabilen Verbindungen zählen die Halogenide sowie die schwereren Chalkogenide (Selenide und Telluride). Dies schränkt die Chemie des Goldes stark ein. Zur Darstellung komplexerer Goldverbindungen, wie z.B. von Organylen, muss das Produkt gegen thermische und photochemische Einflüsse stabilisiert oder zumindest inertisiert werden. Ein viel beschrittener Weg ist die Verwendung stark nukleophiler weicher Coliganden wie Phosphane oder Thioether.

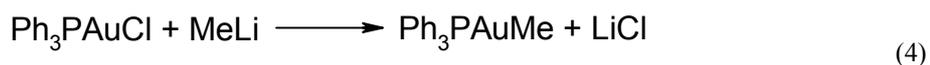
Besonders stabile Komplexe entstehen auch mit starken neutralen kohlenstoffbasierten Nucleophilen wie beispielsweise mit Yliden (Gl. 3)^[1] oder Arduengo-Carbenen.



Der stabilisierende Effekt beruht auf dem Transfer von negativer Ladung auf das Lewis-saure und/oder koordinativ ungesättigte Komplexfragment. Durch eine weitere Deprotonierung wird das Ylid zum Phosphoniodiylid und gewinnt chelatisierende und verbrückende Eigenschaften.

A 1.2 Organometallische Gold(I)-Verbindungen^[5,6]

Aufgrund des noblen Charakters des Goldes kann, anders als im Falle von Alkalimetallorganyle, kein Gold(I)-Organyl direkt aus dem Metall synthetisiert werden. Der Zugang zu dieser Verbindungsklasse wird häufig über die Alkylierung oder Arylierung von basenstabilisierten Gold(I)-Komplexen des Typs RAuL (L = weicher Donorligand wie PR_3 oder CNR) mit Alkyl- oder Aryllithium Derivaten bestritten. Entsprechend der Gleichung (4) synthetisierten *Tamaki* und *Kochi*^[54] Methyl(triphenylphosphin)gold.

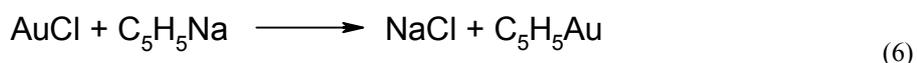


Eine weitere Möglichkeit besteht in der thermischen Zersetzung tertiärer Gold(III)komplexe. Soweit ersichtlich findet 1963 diese Möglichkeit erste Erwähnung bei *Coates* und *Parkin*^[7]. Sie stellten einen basenstabilisierten Gold(I)-Alkyl-Komplex dar - das Methyl(triphenylphosphin)gold(I) (Gl. 5):



Einen Zugang zu Cyclopentadienylderivaten beschreibt *Hüttel et al.*^[8]. In einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Ether (1:4) setzte er Gold(I)chlorid mit Natriumcyclopentadienyl um (Gl. 6). Er erhielt Cyclopentadienylgold(I), das sich bei Raumtemperatur

schnell zersetzt und weitergehende Untersuchungen verhinderte. Dementsprechend wurde das durch Phosphan stabilisierte Cyclopentadienyl(triphenylphosphin)gold(I) dargestellt.



Gold(I)-Alkynyl-Komplexe sind direkt über das Alkin und das Gold(I)-Halogenid zugänglich (Gl. 7). Zur Ausnutzung der erhöhten CH-Acidität des Alkins muss jedoch eine Brønsted-Base zugesetzt werden.



Der dinukleare Komplex ist linear koordiniert und assoziiert über aurophile Bindungen zu Aggregaten. Die meist explosiven Gold(I)acetylide sind seit der Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt und wurden ab 1963, initiiert durch Coates^[9], systematisch untersucht.

Gold(I)-Isocyanid-Komplexe (Abb. 2) mit Au-C-σ-Bindung wurden ebenfalls eingehend untersucht.

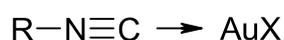


Abbildung 2: Gold(I)-Isocyanid-Komplex (R= z.B. -Phenyl)

Nur wenige Verbindungen aus Gold(I) und den eher harten Alkoholat- oder Phenolat-Anionen sind in der Literatur zu finden. Dabei handelt es sich ausschließlich um Verbindungen, die unter Verwendung von Phosphanliganden stabilisiert werden. Soweit ersichtlich, erfolgte die Darstellung mittels Salzmetathese. So beschreibt Kim et al.^[41] das basenstabilisierte Phenolat $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{OAr}^{\text{F}})$ (Abb. 3) mit nahezu linearer Geometrie der O-Au-P-Bindungsachse und einer Au-O Bindungslänge von 2,028(3) Å.

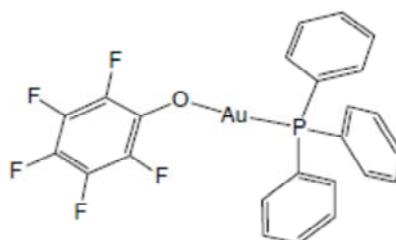


Abbildung 3: Kristallstruktur von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{OAr}^{\text{F}})$ ^[41]

Ein weiteres Phenolat mit direkter Au-O Bindung ist das von S. E. Thawite et al. 2003 ^[40] veröffentlichte N,O-Bis[(triphenylphosphin)gold]-2-pyridinolotetrafluorborat (Abb. 3). Auch hier kommt es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Gold und Sauerstoff mit einer Bindungslänge von 2,059(4) Å. Dieses Kation liegt im Kristall als Dimer vor mit Au-Au Kontakten im Bereich von 3 Å, welche durch die aurophile Wechselwirkungen hervorgerufen werden dürften.

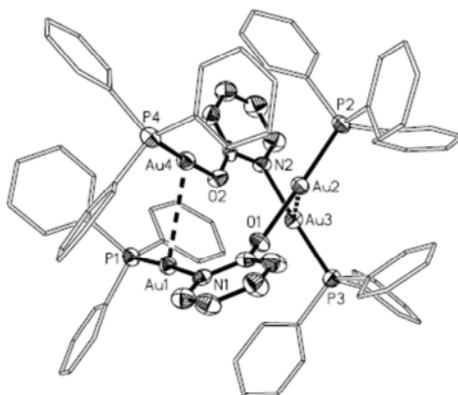


Abbildung 3: Kristallstruktur von N,O-Bis[(triphenylphosphin)gold]-2-pyridinolotetrafluorborat ^[40]

Eine der wenigen Erwähnungen von Gold(I)alkoholaten in der Literatur findet sich bei Corberán ^[42]. Er beschreibt die Darstellung und Charakterisierung von Gold(I)butanolat mittels Stabilisierung durch Carbodiphosphoran (Abb. 4). Wie bei den oben erwähnten Phenolaten wird auch hier eine kovalente Bindung zwischen Au und O ausgebildet; die hier gefundene Bindungslänge beträgt 2,039(5) Å.

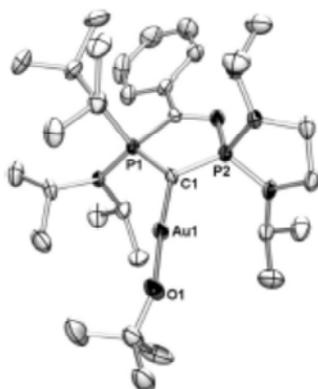


Abbildung 4: Kristallstruktur des basenstabilisierten Gold(I)butanolats ^[42]

A 1.3 Gold(I)-Silylverbindungen

Über Gold(I)-Silyl-Komplexe ist, im Gegensatz zu den ausführlicher untersuchten Organogold-Verbindungen und den leichteren Kupferhomologen, relativ wenig bekannt. Nur wenige derartige Komplexe wurden bis jetzt synthetisiert. Den Anfang machte *Baird* ^[10] 1966. Er setzte in einer Salzmetathese Triphenylphosphangoldchlorid mit Triphenylsilyllithium bei 0°C in THF um und erhielt einen luft- und lichtempfindlichen leicht lohfarbenen Feststoff, den Komplex $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Au}-\text{SiPh}_3$.

Weitere Untersuchungen erfolgten 20 Jahre später durch *Schubert et al.* ^[11]. Er untersuchte die Auswirkung einer d^{10} -Konfiguration auf die Metall-Silicium-Bindung und die damit verbundene Reaktivität der Komplexe. Dafür benutzte er Gold(I)-Komplexe des Typs $\text{L}-\text{Au}-\text{SiR}_3$, da bei diesen im Vergleich zu d^{10} -Komplexen der Nickel-Gruppe sterische Effekte nur eine geringe Rolle spielen. Anders als bei $\text{M}(\text{SiR}_3)_2$ -Komplexen der Zinkgruppe sind durch den Neutralliganden L die Eigenschaften des Metallkomplex-Fragments modifizierbar. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden phosphanstabilisierte zweikernige Gold-Silyl-Komplexe synthetisiert^[12, 13]. Diese Komplexe mit verbrückenden Liganden zwischen den Gold-Atomen sind für die Untersuchung der Auophilie besonders geeignet, da hier eine räumliche Annäherung der Goldatome, anders als bei linear koordinierten einkernigen Gold(I)-Komplexe des Typs $\text{L}-\text{Au}-\text{X}$ (L= neutraler Ligand, X= anionischer Ligand), durch die Verbrückung erleichtert wird.

Anionische Hypersilylkomplexe ohne stabilisierende weiche Base werden erstmals durch *Klinkhammer et al.* ^[14] 2010 beschrieben. Es gelang die anionischen Goldkomplexe $\text{K}[\text{Au}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ und $\text{K}[\text{Au}_2(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3]$ zu synthetisieren, die beim Versuch einer elektrophilen Desilylierung zum neutralen Grundkörper $\text{AuSi}(\text{SiMe}_3)_3$ mittels Me_3SiCl zu einer Fülle von verschiedenen mehrkernigen Gold-Komplexen führte. Deren Konstitution lässt auf komplexe Redox- und Si-Si-Metathese-Reaktionen schließen lassen. Die Darstellung des anionischen Gold(I)-Komplexes $\text{K}[\text{Au}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ gelang mittels Metathese von Gold(I)-iodid und Kaliumhypersilanid in flüssigem Ammoniak. Die gute Löslichkeit beider Reaktanden in diesem Lösungsmittel erlaubt, die Reaktion bei tiefen Temperaturen unter homogenen Bedingungen durchzuführen. Diese liefert, wie die ebenfalls unternommenen Synthesen verwandter Kupfer- und Silberderivate, eine sehr gute Ausbeute.

A 1.4 Gold(I)-Halogenide

Die Gold(I)-Halogenide von Chlor, Brom und Iodid sind schon lange bekannt. Sie können mangels löslicher Au(I)-Salze - nicht wie die homologen Silber(I)-Halogenide durch Fällungsreaktionen in wässriger Phase dargestellt werden. Gold(I) ist in wässriger Lösung instabil und disproportioniert (analog zu Cu(I)) zu Gold(III) und elementarem Gold. Der Zugang zu AuCl und AuBr gelingt, indem Gold zunächst in Königswasser^[16] oder in flüssigem Brom^[15] zu den Gold(III)-Verbindungen $[\text{H}_3\text{O}][\text{AuCl}_4]$ und $[\text{H}_3\text{O}][\text{AuBr}_4]$ oxidiert wird. Anschließend wird unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit – über die Trihalogenide als Zwischenstufe – zu den Monohalogeniden und den elementaren Halogenen thermolysiert. AuI erhält man leicht durch die Oxidation von Goldpulver in einer wässrigen KI_3 -Lösung^[14]. AuF ist in kondensierter Phase instabil und konnte bislang nicht synthetisiert werden. Die Stabilität der Gold(I)-Halogenide nimmt gemäß folgender Reihenfolge^[17] ab:



Im Festkörper liegen die bekannten Gold(I)-Halogenide als polymere Zick-Zack Ketten mit linearen X-Au-X- und gewinkelten Au-X-Au-Einheiten vor (Abb. 5).

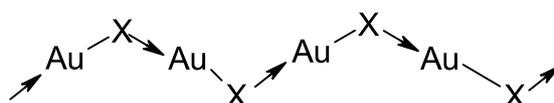


Abbildung 5: Konstitution der Gold(I)-Halogenide im Festkörper (X= Cl⁻, Br⁻, I⁻)

Die Gold(I)-Halogenide sind mäßig bis gut in flüssigem Ammoniak löslich. Durch Kristallisation aus flüssigem Ammoniak sind die farblosen Ammoniakate zugänglich. 1925 untersuchte *Biltz* erstmals systematisch die Stöchiometrie dieser^[16] Au(I)-Salze nachdem er zuvor die homologen Kupfer- und Silbersalze studiert hatte^[18, 19]. Mittels tensiometrischem Abbau (siehe Seite 14) vermutete er für die Kupfer- und Silbersalze die Existenz von Triammin-Komplexen des Typs $\text{MX}\cdot 3\text{NH}_3$ (M= Cu, Ag; X= Cl, Br, I) und für die Gold(I)-Halogenide die Existenz von Hexaammin-Komplexen des Typs $\text{MX}\cdot 6\text{NH}_3$ (M= Au; X= Cl, Br, I).

Bis heute sind keine weiteren Veröffentlichungen auf diesem Gebiet zu finden.

A 1.5 Basenfreie, stabile Komplexe des Gold(I)

Gold(I)-Komplexe sind in Abwesenheit weicher Basen wie Phosphanen, Thioether u.ä. eher instabile Verbindungen. In Abwesenheit dieser Basen reagieren Gold(I)Komplexe häufig zu elementarem Gold und Gold(III)-Verbindungen (Disproportionierung) oder Gold und anderen Oxidationsprodukten ab. Bis heute sind nur wenige basenfreie Gold(I)-Komplexe in der Literatur beschrieben.

Eine der ersten Erwähnungen basenfreier Gold(I)-Komplexe in der Literatur findet sich im Jahre 2000. Hier berichtet Rees Jr. ^[20] über die erstmalig erfolgreiche Darstellung eines basenfreien Gold(I)amids. Die Darstellung gelingt über eine Metathesereaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Gold(I)-chlorid in Diethylether und lieferte das über Gold-Gold Kontakte aggregierte Tetramer $[\{Au(\mu-N(SiMe_3)_2\}_4]$. Diese luftstabile Verbindung wird wahrscheinlich durch die aurophile Wechselwirkung stabilisiert.

Die nächste Erwähnung einer basenfreien Verbindung in der Literatur findet sich 2010 mit den vorher erwähnten anionischen Goldkomplexen $K[Au(Si(SiMe_3)_3)_2]$ und $K[Au_2(Si(SiMe_3)_3)_3]$, sowie deren Folgeprodukte aus einer elektrophilen Desilylierung^[14].

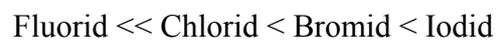
A 2 Flüssiger Ammoniak als Lösungsmittel in der Salzmetathese ^[21, 22, 23, 24, 25]

Flüssiger Ammoniak ist ein wasserähnliches Lösungsmittel, welches unter Normaldruck, bedingt durch seinen Schmelz- und Siedepunkt, Reaktionen in einem Temperaturbereich von -77°C bis -33°C erlaubt. Trotz des tiefen Siedepunktes ermöglicht die relativ hohe Verdampfungswärme von 5,5 kcal/mol eine praktikable Handhabung des Solvens.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Ammoniak und Wasser

	Ammoniak	Wasser
Siedepunkt	$-33,38^\circ\text{C}$	$100,00^\circ\text{C}$
Schmelzpunkt	$-77,7^\circ\text{C}$	$0,00^\circ\text{C}$
Verdampfungswärme	1368 kJ/mol	2257 kJ/mol
Dielektrizitätskonstante	25 ($-77,6^\circ\text{C}$)	80 (20°C)
Dipolmoment	1,47 D	1,85 D
Ionenprodukt	$10^{-29} \text{ mol}^2\text{l}^{-2}$	$10^{-14} \text{ mol}^2\text{l}^{-2}$

Als wasserähnliches Lösungsmittel besitzt flüssiger Ammoniak ein ausgeprägtes Lösevermögen für viele anorganische und organische Substrate. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Wasser und flüssigem Ammoniak ist das kleinere Dipolmoment und die korrespondierende niedrigere Dielektrizitätskonstante. Die Hauptenergie, die bei der Solvation von Ionenverbindungen überwunden werden muss, ist die Gitterenergie. Ein Lösemittel mit einem großen Dipolmoment schirmt die in Lösung separierten Ionen gut von einander. Dementsprechend ist Ammoniak ein schlechteres Lösemittel für Ionenverbindungen als Wasser, insbesondere für Salze mit mehrwertigen Ionen. Dementsprechend sind Carbonate, Sulfate und Phosphate unlöslich. Die Löslichkeit ist unter anderem abhängig vom Ionenradius und der Polarisierbarkeit, so dass z.B. die Löslichkeit der salzartigen Halogenide vom Fluorid zum Iodid in flüssigem Ammoniak zunimmt:



Im Unterschied zu Wasser wird das Löslichkeitsverhalten des flüssigen Ammoniaks größtenteils durch sein Dipolmoment *und* Dispersionskräfte bestimmt. Somit sind in flüssigem Ammoniak auch unpolare Substrate bedingt löslich und nicht wie im Wasser, aufgrund der Dominanz des Dipolmoments, nur polare Stoffe. In Analogie zum Wasser bildet Ammoniak auch Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Das Ammoniakmolekül besitzt am Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar. Diese Elektronen befähigen das Ammoniak Molekül zur Ausbildung koordinativer Bindungen. Des Weiteren besitzt es eine relativ große Polarisierbarkeit. Aufgrund dieser beiden Eigenschaften ist es ein passabler Komplexligand. Die Komplexe des Ammoniaks werden als Ammoniak-Addukte oder Ammoniakate bezeichnet. Die Ammoniakate sind in manchen Fällen (niederwertige, leicht polarisierbare Kationen) bedeutend stabiler als die korrespondierenden Hydrate, so dass Ammoniak Wasser als Komplexligand zu verdrängen vermag. Dieser Sachverhalt kann größtenteils auf die geringere Polarisierbarkeit des Wassermoleküls zurückgeführt werden.

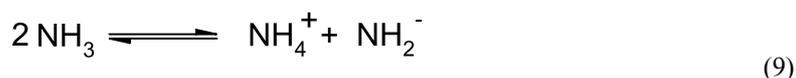
Ähnlich wie im Wasser werden im flüssigen Ammoniak die Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen zur gezielten Synthese von schwer löslichen Salzen oder von besonders stabilen Komplexen ausgenutzt. Salzmetathese-Reaktionen in flüssigem Ammoniak liefern jedoch häufig andere Produkte, als man sie vom wässrigen System her gewohnt ist. Da die Löslichkeiten in Ammoniak eher durch Dispersionskräfte und in Wasser eher durch dipolare Wechselwirkungen bestimmt werden. Besonders eindrucksvoll lassen

sich die unterschiedlichen Löslichkeitsverhältnisse bei der Umsetzung von Bariumnitrat und Silberchlorid in flüssigem Ammoniak gemäß Gleichung (8) veranschaulichen.



Die Schwerlöslichkeit des Bariumchlorids in flüssigem Ammoniak lässt die Reaktion von links nach rechts ablaufen. Wechselt man das Lösungsmittel und verwendet Wasser, so zieht die geringe Löslichkeit des Silberchlorids in diesem System die Reaktion auf die linke Seite. Wie bereits erwähnt sind Carbonate, Sulfate und Phosphate unlöslich in flüssigem Ammoniak, so dass Salzfällungen mit diesen Anionen nicht möglich sind.

Die Eigendissoziation des Ammoniaks in Ammonium- und Amidionen gemäß Gleichung (9)



ist weitaus geringer ausgeprägt als die Eigendissoziation des Wassers. Entsprechend des deutlich kleineren Ionenproduktes von 10^{-29} ergibt sich ein großer pH-Bereich von 0 bis 29 für flüssigen Ammoniak mit einem Neutralpunkt bei 14,5.

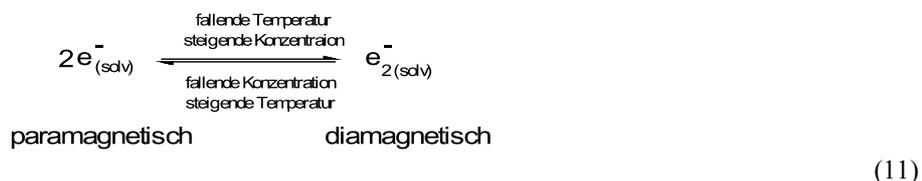
Als protonenhaltiges wasserähnliches Lösungsmittel besitzt Ammoniak nach Brønstedt saure und basische Eigenschaften. Ein großer Vorteil ist hierbei die schwächere Säurefunktion, sodass stark basische Edukte, die im wässrigem Medium protoniert werden würden, in Ammoniak unprotoniert bleiben und als nukleophile Edukte verwendet werden können.

Wie im wässrigen System laufen auch in flüssigem Ammoniak Redoxreaktionen ab. Besonders erwähnenswert sind die Reduktionen mit den in Ammoniak gut löslichen Alkali- und Erdalkalimetallen (außer Mg und Be). Sie lösen sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung solvatisierter Elektronen (Gl. 10) und/oder Alkalid-Anionen, einhergehend mit einer intensiven Blaufärbung, Paramagnetismus und sehr guter elektrischer und/oder Ionen-Leitfähigkeit.



Diese Lösungen erlauben Reduktionen in homogener Phase, wie z.B. die in der organischen Chemie verwendete Birch-Reduktion zur Darstellung von 1,4-Dienen aus aromatischen Verbindungen. In den kristallinen Elektriden, die aus solchen Lösungen gewonnen werden können, besetzen die Elektronen Hohlräume, mit einem vermutetem Radius von 300-400 pm, die durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den solvatisierten Elektronen und den Elektronen des Ammoniakmoleküls entstehen. Man vermutet ähnliche Verhältnisse auch in

den blauen verdünnten Lösungen. Bei hohen Konzentrationen ist es darüber hinaus möglich, dass zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin Hohlräume besetzen, wodurch sich ein Gleichgewicht gemäß Gleichung (11) einstellen kann:

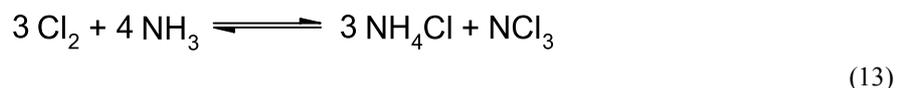


Der Übergang von einer paramagnetischen Lösung zu einer diamagnetischen Lösung geht mit einem Farbwechsel von tiefblau zu bronzefarben einher.

In flüssigem Ammoniak laufen Reduktionsreaktionen ab, die in Wasser nicht möglich sind, da Reduktionsmittel, die stärker als Wasserstoff sind, mit Wasser reagieren. Im Falle des Ammoniaks ist die Reduktion hingegen kinetisch stark gehemmt. Generell überwiegen die Reduktionen, da viele Oxidationsmittel Ammoniak zu Hydrazin und Stickstoff oxidieren. Ein Beispiel hierfür sind Halogene, welche über eine Disproportionierung Halogenamine als Zwischenprodukt liefern (Gleichung (12)).



Die Art der gebildeten Reaktionsprodukte ist stark abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. So liefert die Disproportionierung nach Gleichung (12) bei Vorhandensein von überschüssigem Chlor Stickstofftrichlorid (Gl. 13):



Das in Gleichung (12) gebildete Chloramin ist nur unterhalb von -75 °C in flüssigem Ammoniak stabil und reagiert sekundär mit Ammoniak zu Hydrazin, analog zur Raschig-Synthese im wässrigen Medium. In Einzelfällen können aber auch sehr starke Oxidationsmittel in flüssigem Ammoniak eingesetzt werden wenn die eigentlich thermodynamisch favorisierte Oxidation des Ammoniaks kinetisch gehemmt ist. Ein notables Beispiel ist die Generierung von in Ammoniak beständigen Manganat(VI)-Ionen aus Permanganat-Ionen.

Die Vorteile der Synthese von Gold(I)-Verbindungen in flüssigem Ammoniak sind:

- I** Verwendung des leicht zugänglichen und sehr gut löslichen Gold(I)iodids als Edukt
- II** Geringe thermische Belastung der Produkte ($T < -33\text{ °C}$)
- III** Kinetische Stabilisierung der Produkte durch Ammoniakatbildung
- IV** Die Möglichkeit der Darstellung von basenfreien Produkten bei tiefen Temperaturen, aufgrund der hohen Flüchtigkeit von Ammoniak
- V** Ausnutzung von Löslichkeitstendenzen zur Produktabtrennung

A 4 Gold(I)iodid als Edukt in der Salzmetathese

In der Salzmetathese bietet sich als Gold(I)-Quelle das AuI sehr gut an. Herausragend gegenüber dem Chlorid und Bromid ist die sehr gute Löslichkeit von AuI in flüssigem Ammoniak (siehe Tab. 2). Ein weiterer Vorteil ist die sehr leichte Zugänglichkeit und Reindarstellung von AuI mittels Synthese aus einer wässrigen KI₃-Lösung^[14] und anschließender Aufarbeitung durch Umkristallisieren aus flüssigem Ammoniak. Die Chloride und Bromide von Gold(I) sind über Pyrolyse der korrespondierenden Gold(III)-Salze zugänglich. Neben der schlechten Reaktionskontrolle liefert die Reaktion je nach Reaktionsverlauf eine sehr geringe Ausbeute.

Tabelle 2: Löslichkeiten der Gold(I)-Halogenide in flüssigem Ammoniak [g/100g NH₃]^[21]

Kation Anion	Au⁺	Li⁺	Na⁺	K⁺
Cl⁻	schlecht löslich	1,43 (20°C)	4,2 ± 0,2 (25°C)	0,04 (25°C)
Br⁻	schlecht löslich	0,169 (20°C)	137,95 (25°C)	13,5°C (25°C)
I⁻	sehr gut löslich	sehr gut löslich	161,9 (25°C)	sehr gut löslich

Die korrespondierenden Iodide der Alkalimetalle, die im Verlauf von Salzmetathesen als Nebenprodukte entstehen, sind in flüssigem Ammoniak nahezu unbegrenzt löslich. Die in dieser Arbeit synthetisierten Gold(I)-Komplexe weisen in flüssigem Ammoniak dagegen eine schlechte bis geringe Löslichkeit auf, so dass eine Produktseparation durch fraktionierende Kristallisation gut realisiert werden kann.

A 5 Zielsetzung dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit werden Darstellungen und Charakterisierungen neuer Goldkomplexe beschrieben. Aufgrund der Stabilisierung des generierten Gold(I)-Salzes durch Ammoniakat-Bildung konnte auf die Verwendung von externen Basen verzichtet werden. Die Reaktion der Wahl ist die Metathese-Reaktion in flüssigem Ammoniak. Im besonderen Fokus stehen die Synthese von Phenolaten, Alkoholaten, und Amiden, also von Salzen mit vergleichsweise harten Anionen.

Des Weiteren wurden etliche Ammoniakate der einfachen Münzmetallhalogenide $M(I)Hal$ mit $M = Cu, Ag, Au$ und Ammoniakate eines Pseudohalogenides, dem Cyanid, isoliert und charakterisiert.

B Gang der Untersuchungen

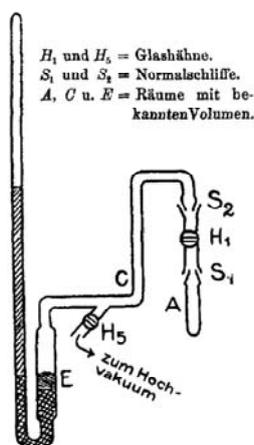
B 1 Die Ammoniakate der Münzmetallhalogenide (M(I)Hal)

Während der zahlreichen Synthesen meiner Arbeit nutzte ich AuI (**11**) als eines der zentralen Edukte in der Salzmetathese. In einigen Fällen erhielt ich auf Seite der Produkte farblose, nadelförmige und temperaturempfindliche Kristalle. Röntgenkristallografische Untersuchungen identifizierten diese als das Ammoniakat von **11**.

Zum besseren Verständnis der Reaktivitäten in flüssigem Ammoniak entschied ich mich daher die Ammoniakate der Münzmetallhalogenide (M(I)Hal) gezielt zu synthetisieren und systematisch röntgenkristallografisch zu vermessen. Des Weiteren kann eventuell Ihr Verständnis helfen, Einblicke in die bis jetzt nahezu unbekanntes Hydrate der M(I)Hal in wässriger Lösung zu bekommen.

Die Ammoniakate der M(I)Hal fanden besondere Beachtung am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts in den Arbeiten von Biltz et al. [16, 18, 19, 45]. Insbesondere deren stöchiometrische Zusammensetzungen standen hier im Fokus. Dabei bestimmte man mit Pyknometern die Dichten der ammoniakfreien M(I)Hal und der zugehörigen Ammoniakate. Aus der Differenz der Dichten schloss man auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Ammoniakate.

Eine weitere, weitaus häufiger benutzte Methode war die Verwendung eines Tensi-Eudiometers nach Hüttig [46]. Das Tensi-Eudiometer ist eine evakuierbare und mit Inertgas flutbare Glasapparatur.



Grafik 1: Tensi-Eudiometer nach Hüttig [46]

Dabei ist das Tensimeter (Quecksilberbarometer mit Skala zur Abmessung der Volumenveränderung) mit einem Hohlraum verbunden welcher über ein Glasrohr mit einem Reagenzglas mit Schliff, zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz, kommuniziert. Es besteht nun die Möglichkeit entweder das Ammoniakat vorzulegen und den isothermen Abbau zu dokumentieren, oder das Ammoniakat direkt in der Apparatur zu erzeugen. Dies erfolgt durch chargenweise, definierte Zugabe von gasförmigem Ammoniak. All diese Operationen gehen einher mit einer Veränderung des Gasvolumens und des Drucks, und erlauben somit einen Rückschluss auf die Zusammensetzung. Die so ermittelten Stöchiometrien der Ammoniakate konnten durch die hier durchgeführten röntgenkristallographischen Messungen größtenteils bestätigt werden.

Im Gegensatz zur teilweise guten Löslichkeit der $M(I)Hal$ in flüssigem Ammoniak, sind sie in wässriger Lösung nahezu unlöslich. Dementsprechend sind die einwertigen gelösten Kationen $M(I)(aq)$ [$M(I) = Cu(I), Au(I)$] unbekannt. Die wenig gelösten $M(I)$ disproportionieren sofort zum elementaren Münzmetall und $Cu(II)$ oder $Au(III)$. Bis heute sind keine Hydrate aus wässriger Lösung bekannt. Ein Beispiel für ein Hydrat in der Gasphase mit Au^+ findet sich bei Poisson et al. ^[44]. Hier gelang es $[Au(H_2O)_n]^+$ ($n \leq 10$) nachzuweisen. Die massenspektroskopische Analyse ergab, dass mindestens zwei Wassermoleküle direkt an Au^+ koordiniert sind und eine mehrschichtige Hydrathülle aufgebaut wird. Die $M(I)Hal$ erhält man aus wässrigen Lösungen frei von Kristallwasser. Der schwächere Aqua-Ligand wird von den Halogeniden im Komplex verdrängt. Obwohl $Ag(I)$ in wässriger Lösung stabil ist, findet sich in der Literatur nur eine Erwähnung eines Hydrates mit einem isolierten $Ag(I)$ -Ion, $[Ag(OH_2)_2]^+$ ^[43].

Entsprechend den Erwähnungen in der Literatur ^[24, 25, 51] für $Cu(I)$ -Komplexe habe ich für die Ammoniakate der $M(I)Hal$ ($M = Cu, Ag, Au$) unterschiedliche Koordinationen erwartet. Bei den $Cu(I)$ Ammoniakaten schien eine tetraedrische ($CN = 4$) oder lineare ($CN = 2$) Koordination durch die Ammoniak-Moleküle und das Halogenid wahrscheinlich. Die Halogenide von $Ag(I)$ vermutete ich, im Gegensatz zu der häufig vorkommenden tetraedrischen Koordination, linear koordiniert, in Analogie zu dem Komplex $[Ag(NH_3)_2]^+$, als Resultat der Auflösung von $AgCl$ in ammoniakalischer Lösung ^[51]. Für die Ammoniakate von Gold(I) schien mir die Bildung von Komplexen, bei denen $Au(I)$ durch zwei Liganden komplexiert wird, als wahrscheinlich.

B 1.1 Synthese der Ammoniakate (**3a-5a**) der Kupfer(I)halogenide (**3-5**)

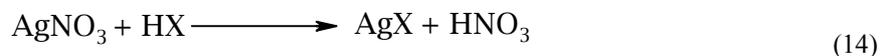
Die Kupfer(I)halogenide mussten nicht synthetisiert werden, da sie im Labor zur Verfügung standen. Die Ammoniakate (**3a-5a**) erhält man durch Versetzen der Halogenide (**3-5**) mit flüssigem Ammoniak.

Einkristalle der Ammoniakate erhält man in geringer Menge nach einer Kristallisationsdauer von einer Woche bei -60 °C . Sie sind farblos und sehr temperaturempfindlich.

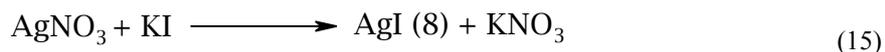
Kupfer(I)iodid (**5**) ist nahezu unbegrenzt in flüssigem Ammoniak löslich. Farblose, ebenfalls sehr temperaturempfindliche Einkristalle wurden bei einer Temperatur von -75 °C über Nacht erhalten.

B 1.2 Synthese der Ammoniakate (**6a-8a**) der Silber(I)halogenide (**6-8**)

Die Silber(I)halogenide (**6-8**) wurden entweder durch Reaktion von Silbernitrat und den entsprechenden wässrigen Halogenwasserstoffsäuren, oder durch Salzmetathese von Silbernitrat mit Kaliumiodid, in wässriger Lösung dargestellt.



X = Cl (**6**), Br (**7**)



Die Halogenide **6-8** fallen nahezu quantitativ als farblose Feststoffe aus und werden nach erfolgter Trocknung mittels Aceton und Ausheizen an der Schlenklinie mit flüssigem Ammoniak versetzt.

Das Chlorid **6** und das Bromid **7** sind in flüssigem Ammoniak schwer löslich. Verwertbare Einkristalle der korrespondierenden Ammoniakate erhält man in geringer Menge bei -60 °C und einer Kristallisationsdauer von einer Woche.

8 ist nahezu unbegrenzt in flüssigem Ammoniak löslich. Das kristalline Ammoniakat wurde bei einer Temperatur von -75 °C über Nacht erhalten. Es bilden sich farblose sehr temperaturempfindliche Plättchen.

B 1.3.1 Einkristallstrukturanalyse der Ammoniakate der Kupfer(I)halogenide (**3a-5a**), Silber(I)chlorid (**6a**) und Silber(I)bromid (**7a**)

Bei den erhaltenen Einkristallen der Ammoniakate der M(I)Hal (**3a-7a**) handelt es sich um Trisammoniakate $[M(\text{NH}_3)_3]\text{Hal}$. Sie besitzen isotype Strukturen und werden dementsprechend hier zusammengefasst beschrieben. Im Fall des Silberchlorids (**6a**) wird eine stark ausgeprägte Fehlordnung der Metallkationen beobachtet, auf die am Ende der Diskussion kurz eingegangen wird.

Die Kationen sind entlang der kristallografischen c-Achse in einem linearen Strang angeordnet, bei dem jedes Kation ideal trigonal planar von drei Ammoniak-Molekülen koordiniert ist (Abb. 6). Der Metall-Stickstoff-Abstand der koordinierten Ammoniak-Moleküle ist unabhängig vom Halogenid-Gegenion, nimmt aber erwartungsgemäß mit steigender Ordnungszahl des Metalls zu. Bei den Ammoniakaten des Kupfers (**3a-5a**) beträgt er 2,015 Å und bei den Homologen des Silbers (**6a, 7a**) 2,240 Å. Direkte Metall-Halogen-Kontakte werden nicht beobachtet. Die Anbindung der Halogenidionen erfolgt über N-H \cdots Hal – Wasserstoffbrückenbindungen. Der Metall-Metall-Abstand im Strang (Tab. 3) ist hingegen nicht konstant. Er steigt in Korrelation mit der Größe des Halogenid-Ions, von **3a** zu **4a** um 0,0862 Å, von **4a** zu **5a** um 0,0938 Å und bei den Silber(I)halogeniden **6a** und **7a** um 0,0786 Å.

Bei der Stapelung der $[M(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kationen innerhalb eines Strangs wird eine gestaffelte Anordnung entlang der kristallografischen 6_3 -Schraubachse beobachtet.

Die hier gefundenen Metall-Halogenid-Abstände liegen im Bereich von 4 Å, und sind nahezu doppelt so lang wie die in der Literatur gefundenen Abstände der ammoniakfreien Münzmetallhalogenide, die im Bereich von 2,5 Å liegen ^[24]. Anders als bei den Ammoniakaten werden dort typische Salzstrukturen, beispielsweise die Zinkblende- oder die Kochsalzstruktur gefunden. Bei den von mir untersuchten Strukturen vermag der sehr gute weiche Komplexligand Ammoniak die Münzmetalle zu koordinieren. So wird die Komplexierung des Kations durch Ammoniak gegenüber der Bildung von Kontaktionenpaaren bevorzugt. Dementsprechend kommt es zu keiner Ausbildung einer dreidimensionalen polymeren Struktur über das Kation und das Halogenid, sondern zur Bildung vernetzter Stränge von komplexierten Münzmetallkationen.

Tabelle 3: Ausgewählte Strukturparameter der Ammoniakate der M(I)Hal (M= Cu, Ag; X= Cl, Br, I)

Ammoniakate der Münzmetallhalogenide	M(I) – M'(I) [Å] (1/2(X ⁻ ···X ⁻))	X ⁻ - N [Å]*	M(I) - X ⁻ [Å]
[Cu(NH ₃) ₃]Cl (3a)	2,870(5)	3,580	4,163
[Cu(NH ₃) ₃]Br (4a)	2,9562(8)	3,698	4,268
[Cu(NH ₃) ₃]I (5a)	3,050(3)	3,836	4,424
[Ag(NH ₃) ₃]Cl (6a)	2,8964(3)	3,391	4,302
[Ag(NH ₃) ₃]Br (7a)	2,9750(10)	3,674	4,395

*= kürzest gefundener Abstand

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich ist, sind die Halogenidionen wie die [M(NH₃)₃]⁺-Kationen in Strängen entlang der kristallografischen c-Achse angeordnet. Jedoch lassen die gefundenen Abstände darauf schließen, dass ihre elektrostatische Wechselwirkung nicht den alleinigen Beitrag zur Stabilisierung des Einkristalls liefert. Zum Halogenidion werden Wasserstoffbrückenbindungen über die koordinierten Ammoniak-Moleküle aufgebaut. Dabei nimmt der N–H···Hal-Abstand mit zunehmender Anionengröße zu und dementsprechend die Stärke der Bindungen ab ^[33].

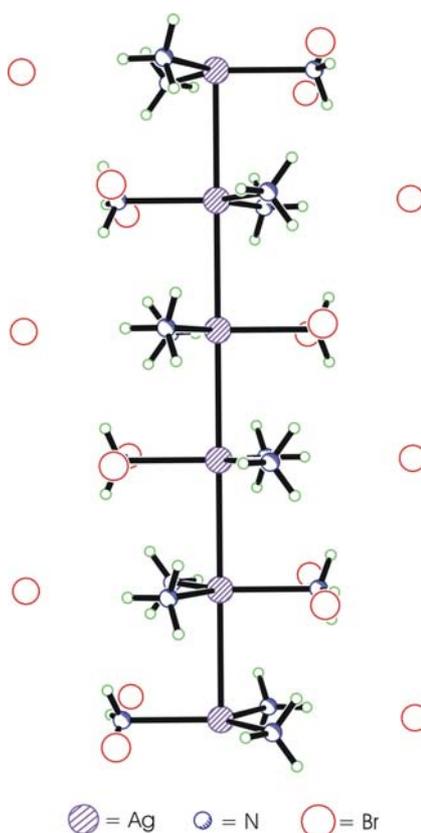


Abbildung 6: Ausschnitt aus Struktur von [Ag(NH₃)₃]Br (**7a**)

Die Stränge packen sich im Kristall derart, dass jeder Anionenstrang von *sechs* Kationensträngen und jeder Kationenstrang von *drei* Anionensträngen umgeben ist (Abb. 8).

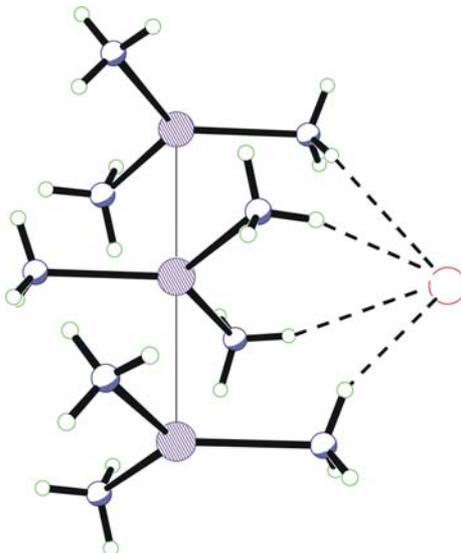


Abbildung 7: N-H...Hal Brückenbindungen am Beispiel von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ (**7a**)

An der Ausbildung der Wasserstoffbrücken zu einem Anion sind jeweils vier Ammoniakmoleküle innerhalb eines Strangs beteiligt (Abb. 7), sodass jedes Halogenidion von insgesamt 12 Ammoniakmolekülen umgeben ist.

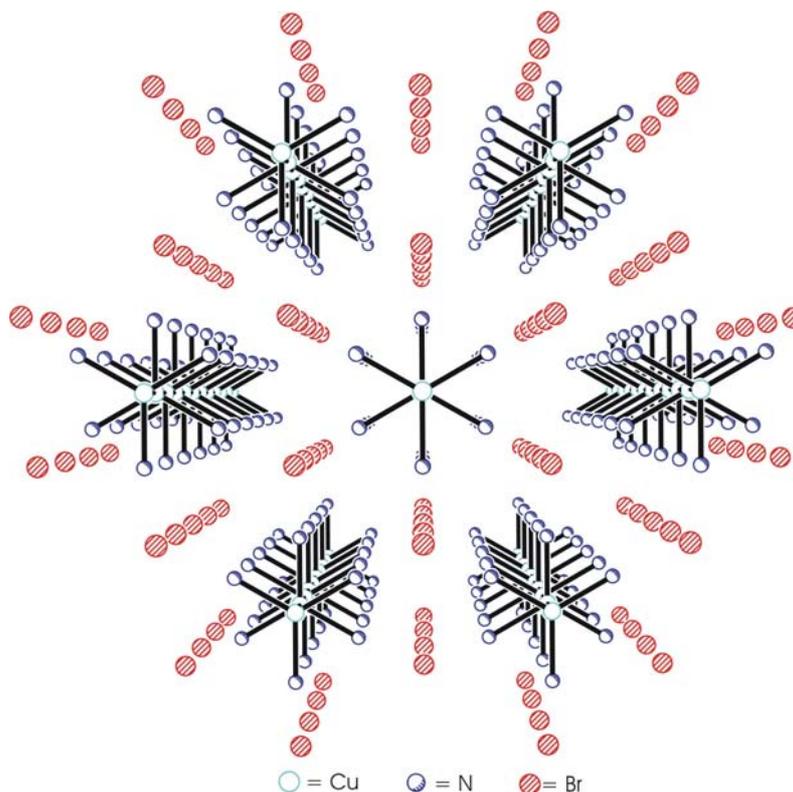


Abbildung 8: Ausschnitt aus der Packung der Trisammoniakate am Beispiel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ (**4a**)

B Gang der Untersuchungen

Tabelle 4: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ (**4a**)

Summenformel	H_9BrCuN_3	Z	2
Molmasse [g/mol]	194,55	Daten/Parameter	180/10
Temperatur [K]	173	GOF	1,067
Kristallsystem	Hexagonal	R1	0,0143/0,0165
Raumgruppe	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	wR2	0,0387/0,0392
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	7,3921(10)	α	90,000
b	7,3921(10)	β	90,000
c	5,9124(16)	γ	120,000

Tabelle 5: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ (**7a**)

Summenformel	H_9BrAgN_3	Z	2
Molmasse [g/mol]	238,88	Daten/Parameter	202/10
Temperatur [K]	173	GOF	1,237
Kristallsystem	Hexagonal	R1	0,0582/0,0623
Raumgruppe	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	wR2	0,1294/0,1310
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	7,6130(17)	α	90,000
b	7,6130(17)	β	90,000
c	5,950(2)	γ	120,000

B 1.3.2 Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von Silber(I)chlorid (**6a**)

Die Einkristallstrukturanalyse von Silber(I)chlorid (**6a**) liefert eine Fehlordnung der Ammoniakmoleküle am Silber(I)-Zentrum an einer kristallografischen Spiegelebene (Abb. 9). Beide alternativen Stickstofflagen ergeben sich formal durch eine Drehung um $17,1(8)^\circ$ um die kristallografische c-Achse. Man kann nicht ausschließen, dass geringer ausgeprägte Lagefehlordnungen auch bei den anderen isotypen Halogeniden auftreten, diese aber mit den erhaltenen Daten nicht aufgelöst werden können.

Wie die unter B 1.3.1 beschriebenen Halogenide, bildet das Ammoniakat **6a** einen linearen Strang aus, indem die Silber(I)-Kationen trigonal planar durch drei Ammoniakmoleküle (Ag-N 2,289(16)) komplexiert sind. In diesem Strang beträgt der Ag-Ag Abstand $2,8964(3) \text{ \AA}$, dies liegt im typischen Bereich argentophiler Wechselwirkungen mit einem Wechselwirkungsbereich von $2,9 - 3,2 \text{ \AA}$ [26].

Die Lagefehlordnung ist möglicherweise auf die Tatsache zurückzuführen, dass optimale N-H \cdots I-Abstände nicht mit einem N-Atom auf der speziellen Lage vereinbar sind.

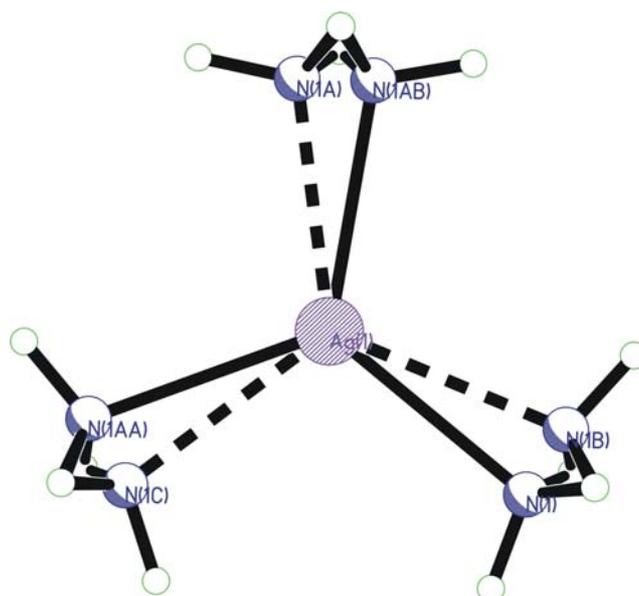


Abbildung 9: Fehlordnung der komplexierten Ammoniak-Moleküle in $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (**6a**)

Tabelle 6: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (**6a**)

Summenformel	H_9ClAgN_3	Z	2
Molmasse [g/mol]	194,42	Daten/Parameter	153/15
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,476
Kristallsystem	Hexagonal	R1	0,0466/0,0495
Raumgruppe	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	wR2	0,1066/0,1100
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	7,4516(6)	α	90,000
b	7,4516(6)	β	90,000
c	5,7928(5)	γ	120,000

B 1.4 Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von Silber(I)iodid (**8a**)

Die in B 1.3 beschriebenen Ammoniakate der $\text{M}(\text{I})\text{Hal}$ besitzen alle eine salzähnliche Struktur, bei denen keinen direkten Kontakte zwischen den Anionen und Kationen ausgebildet werden, hier erfolgt die Koordination von Ammoniakmolekülen, unter Ausbildung von Trisammoniakaten. Bei **8a** werden hingegen *direkte* Kontakte zwischen den Silber- und Iodatomen ausgebildet sowie die Koordination von Ammoniakmolekülen. Formal liegt **8a** als Monoammoniakat (H_3NAgI) im Einkristall vor.

Die röntgenkristallografisch ermittelte asymmetrische Einheit besitzt die Summenformel $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{I}_4\text{Ag}_4$. Drei solcher Einheiten werden über die Stickstoff- und Silberatome zu einem

Molekül verbrückt. In dessen Zwischenräumen sind fünf weitere Ammoniakmoleküle eingebaut. Das so entstehende Molekül hat die Summenformel $N_{17}H_{51}I_{12}Ag_{12}$. Die Silberatome sind teilweise fehlgeordnet, sodass sich verschiedene Arrangements bilden können. Zwei mögliche Strukturisomere (**8a_1** und **8a_2**) sind in Abbildung 10 dargestellt.

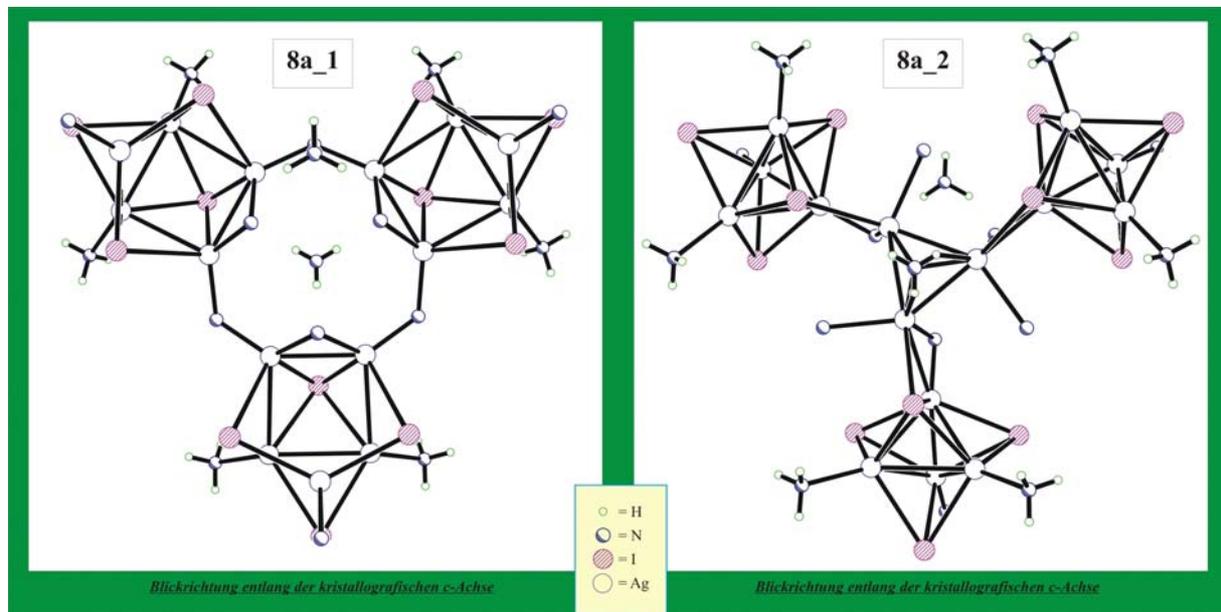


Abbildung 10: Strukturisomere von **8a**

Im Gegensatz zum Silber, sind die Ammoniak-Moleküle und die Iodatome nicht fehlgeordnet und bilden eine Matrix, die in Abbildung 11 dargestellt ist (die skizzierten Verbindungslinien stellen keine atomaren Wechselwirkungen dar, sondern illustrieren die Matrix). Die Iodatome bilden Tetraeder mit Kantenlängen im Bereich von 4,670 bis 5,075 Å. Die Ammoniak-Moleküle spannen Dreiecke auf. Zur weiteren Beschreibung des Komplexes beziehe ich mich nur auf die in Abb. 11 angegebenen, diese haben eine Kantenlänge von 3,669 und 6,019 Å.

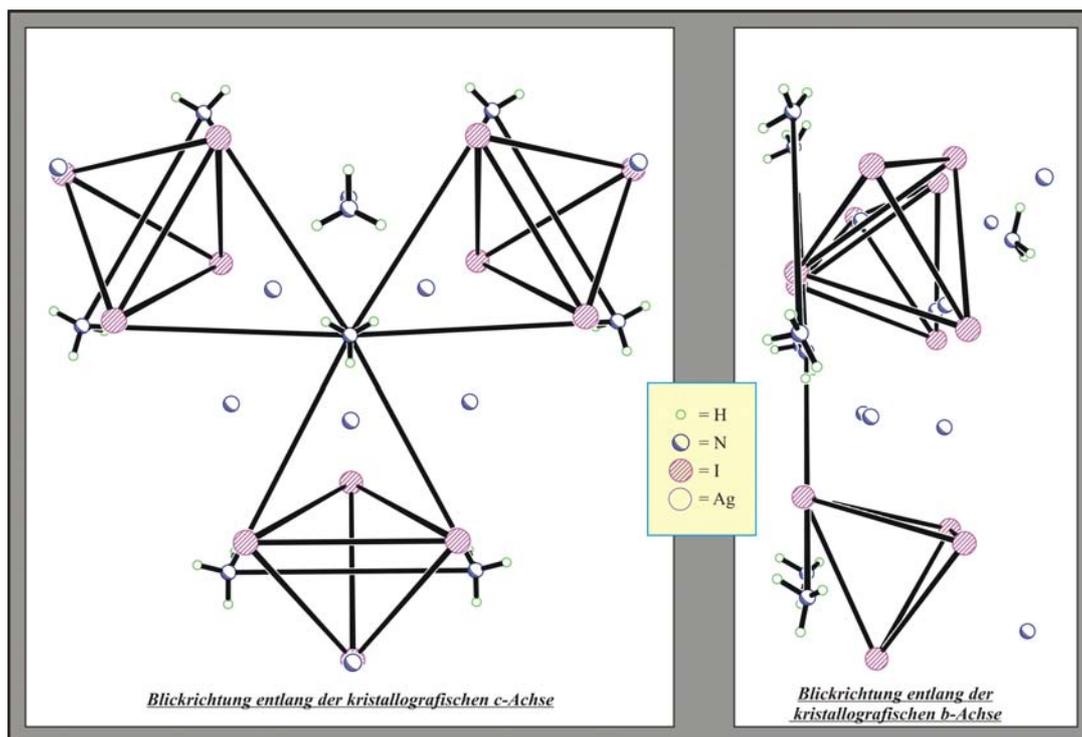


Abbildung 11: Durch Iod und Ammoniak beschriebene Matrix in **8a**

Das für die Strukturisomere **8a_1** und **8a_2** ausgebildete Gerüst (**I** für **8a_1** und **II** für **8a_2**) aus Silberatomen ist in Abbildung 12 dargestellt. Die in **II**, durch Ag(6A), Ag(6B) und Ag(6E), besetzten Lagen werden zu 15 % besetzt. Keine Fehlordnung findet man auf den durch Ag1 und Ag(1A) – Ag(1D) besetzten Lagen.

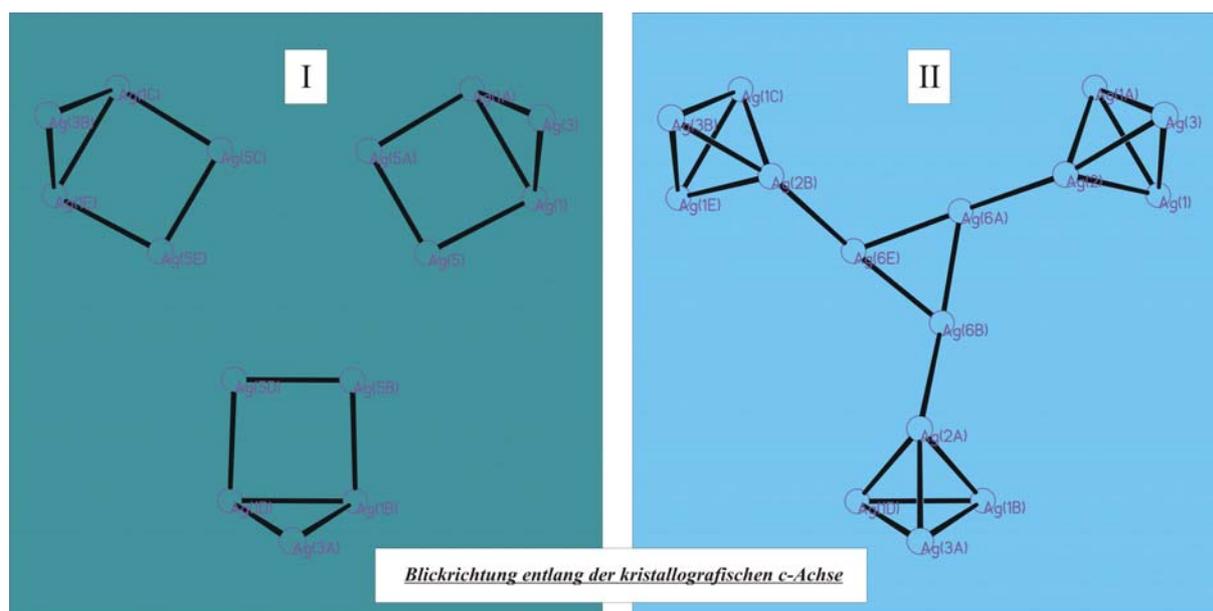


Abbildung 12: Teilstruktur aus Silberatomen in **8a_1** und **8a_2**

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen von **8a**

Ag-Gerüst I		Ag-Gerüst II	
Ag(I)-Ag(I)'	Abstand [Å]	Ag(I)-Ag(I)'	Abstand [Å]
Ag(3B)-Ag(1C)	2,958	Ag(1C)-Ag(1E)	3,050
Ag(3B)-Ag(1E)	2,958	<i>Ag(1C)-Ag(2B)</i>	<i>2,877</i>
Ag(1C)-Ag(1E)	3,050	Ag(1C)-Ag(3B)	2,958
Ag(1C)-Ag(5C)	3,086	<i>Ag(1E)-Ag(2B)</i>	<i>2,877</i>
Ag(1E)-Ag(5E)	3,086	Ag(1E)-Ag(3B)	2,958
<i>Ag(5C)-Ag(5E)</i>	<i>2,799</i>	<i>Ag(2B)-Ag(3B)</i>	<i>2,621</i>
---	---	<i>Ag(2B)-Ag(6E)</i>	<i>2,837</i>
---	---	Ag(6A)-Ag(6E)	3,139
---	---	Ag(6A)-Ag(6B)	3,139
---	---	<i>Ag(6B)-Ag(6E)</i>	<i>2,759</i>

Die kristallografisch ermittelten Ag-Ag-Abstände von **I** und **II** sind in Tabelle 7 aufgelistet. Während bei **I** überwiegend Abstände im typisch argentophilen Bereich bestimmt wurden, (2,9-3,2 Å ^[26]) finden sich bei **II** sehr kurze Ag-Ag-Abstände. Diese liegen deutlich unter dem für metallisches Silber gefundenen Wert von 2,9 Å ^[58] und könnten auf *bindende* Wechselwirkungen hindeuten. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass die entsprechenden Silberlagen nur alternativ besetzt werden können. Vergleichbare Abstände finden sich in Clustern mit Ag(I)-Ag(I)-Bindungen (Tab. 8) wieder.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen von **8a_2** und Silberclustern

Verbindung	Kürzester Ag(I)-Ag(I)' Abstand [Å]	Quelle
Ag ₁₃ OsO ₆	2,84	55
[Ag ₂₆ In ₁₈ S ₃₆ Cl ₆ (dppm) ₁₀ (THF) ₄][InCl ₄ (THF)] ₂	2,823	56
[Ag ₁₂₄ Se ₅₇ (SePtBu ₂) ₄ Cl ₆ (tBu ₂ P(CH ₂) ₃ PtBu ₂) ₁₂]	2,71	57
8a_2	<i>2,621</i>	diese Arbeit

Das trifft vor allem auf den bei **8a_2** gefundenen Abstand zwischen Ag(2B)-Ag(3B) mit 2,621 Å zu. Trotz sorgfältiger Recherche war es mir nicht möglich, eine ähnlich kurze Bindungslänge in der Literatur zu finden.

Die Silberatome besetzen in der oben beschriebenen Matrix (Abb. 11) die Tetraeder- und Dreieckslücken. Dies ist exemplarisch in Abbildung 13 für **8a_1** dargestellt.

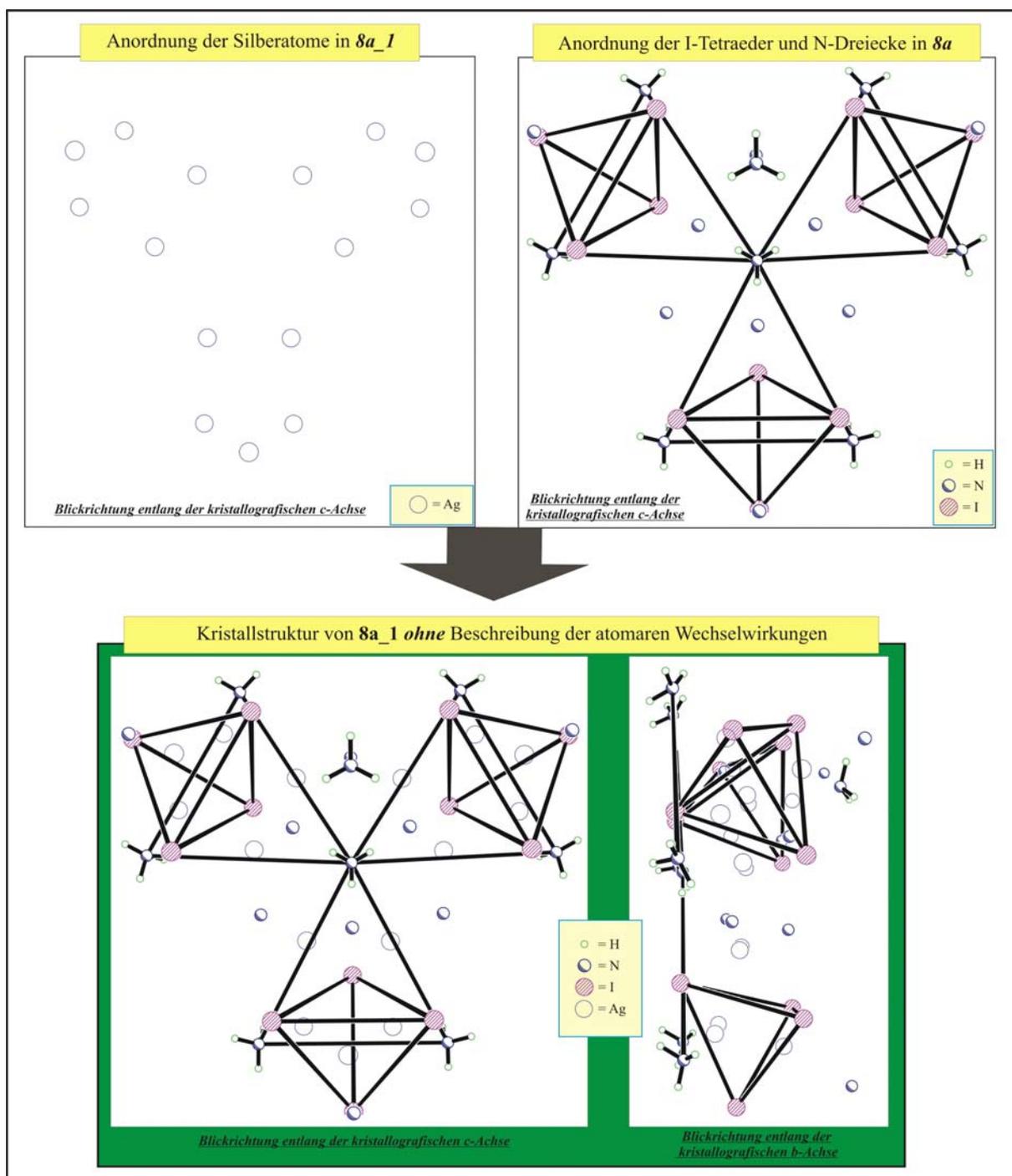


Abbildung 13: Einbettung des Silbergerüst **I** in die Matrix für das Strukturisomer **8a_1**

Die Ag-I-Abstände liegen unabhängig von der ausgebildeten Struktur, **8a_1** (2,831 – 3,076 Å) oder **8a_2** (2,838 – 3,021 Å) in nahezu einem Längenbereich.

Im Einkristall werden die Moleküle (**8a_1** oder **8a_2**) locker über Ammoniakmoleküle miteinander verbunden. Dabei werden $\text{NH}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrückenbindungen und $\text{N}\cdots\text{Ag}$ - und $\text{NH}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen ausgebildet. Dies ist exemplarisch in Abbildung 14 für **8a_1** dargestellt.

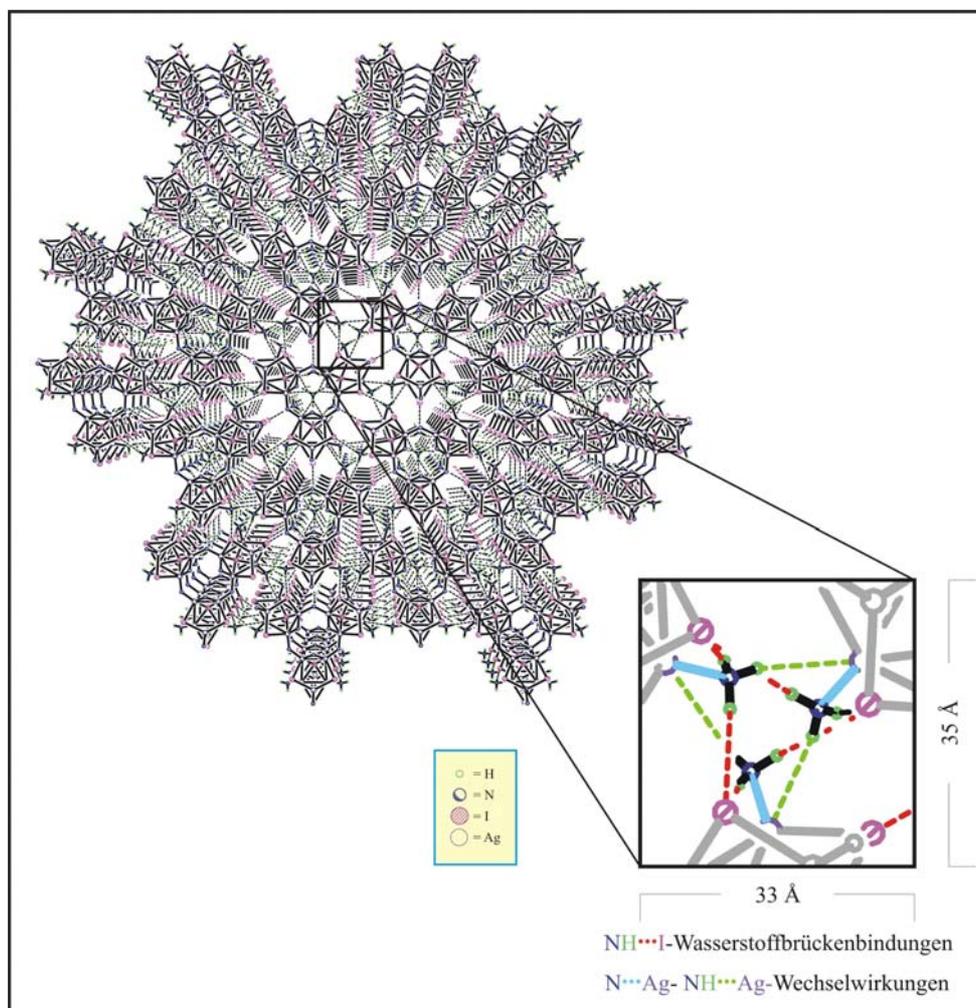


Abbildung 14: Vernetzung der Strukturisomere von **8a_1** untereinander im Einkristall

Tabelle 9: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{AgI} \cdot \text{NH}_3$ (**8a**)

Summenformel	NH_3AgI	Z	36
Molmasse [g/mol]	268,84	Daten/Parameter	2477/109
Temperatur [K]	173,2	GOF	1,027
Kristallsystem	Trigonal	R1	0,0259/0,0281
Raumgruppe	R3	wR2	0,0611/0,0618
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	25,443(4)	α	90,000
b	25,443(4)	β	90,000
c	7,7628(13)	γ	120,000

B 1.5 Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von Gold(I)iodid (**11a**)

Das Ammoniakat des Gold(I)iodids (**11a**) liegt, wie das solvensfreie Iodid (**11**), im Festkörper als Polymer vor, jedoch unterscheiden sie sich deutlich in der Art der Aggregation. Letzteres ist aus Zick-Zack-Ketten mit linearen I-Au-I- und gewinkelten Au-I-Au-Einheiten aufgebaut (Abb. 15). Diese ungewöhnliche Kettenstruktur wird wohl unter anderem durch relativistische Effekte verursacht, die einen erhöhten kovalenten Beitrag zu den Au-I Wechselbindungen liefern ^[31].

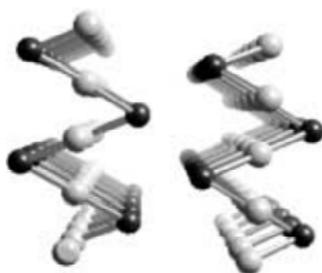


Abbildung 15: Festkörperstruktur von Gold(I)-iodid ^[31]

Im Gegensatz hierzu finden sich im Festkörper des Bisammoniakats **11a** zwar auch polymere Stränge, jedoch mit linearen Au_∞-Ketten (Abb. 16). Das Iod ist weder kovalent an das Goldatom gebunden, noch beteiligt es sich direkt an der Ausbildung des Strangs.

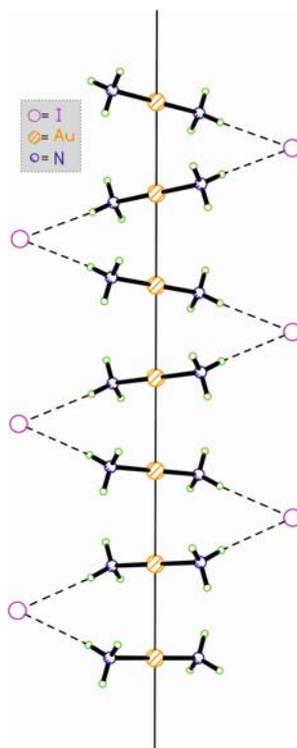


Abbildung 16: Lineare Au_∞-Kette entlang der kristallografischen c-Achse [Au(NH₃)₂]₂I · 4 NH₃ (**11a**)

Jedes Goldkation ist von zwei Ammoniakmolekülen linear koordiniert. Der Au-N-Abstand beträgt 2,032 Å und ist um 0,054 Å kürzer als die von E. S. Kryachko 2007 für das Bisammoniakat $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ berechnete Länge von 2,086 Å ^[32]. Den größten Einfluss bei der Ausbildung dieses linearen Strangs dürfte die aurophile Wechselwirkung haben, hierfür spricht besonders der Au-Au-Abstand von 3,231 Å, welcher im Bereich der Aurophile mit typischen Längen zwischen 2,7 und 3,6 Å liegt ^{[28], [29]}. Die linearen $\text{H}_3\text{N-Au-NH}_3$ Einheiten weisen zueinander analog zu den $[\text{M}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kationen in den Strukturen der Kupfer(I)- und Silber(I)halogenid-Ammoniakate (**3a-7a**) gestaffelte Anordnung auf. Die Stapelung der gegeneinander um 90° verdrehten $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Einheiten erfolgt hier entlang der kristallografischen c-Achse der orthorhombischen Elementarzelle. Durch diese Koordination wird die sterische Repulsion zwischen den Ammoniakmolekülen herabgesetzt.

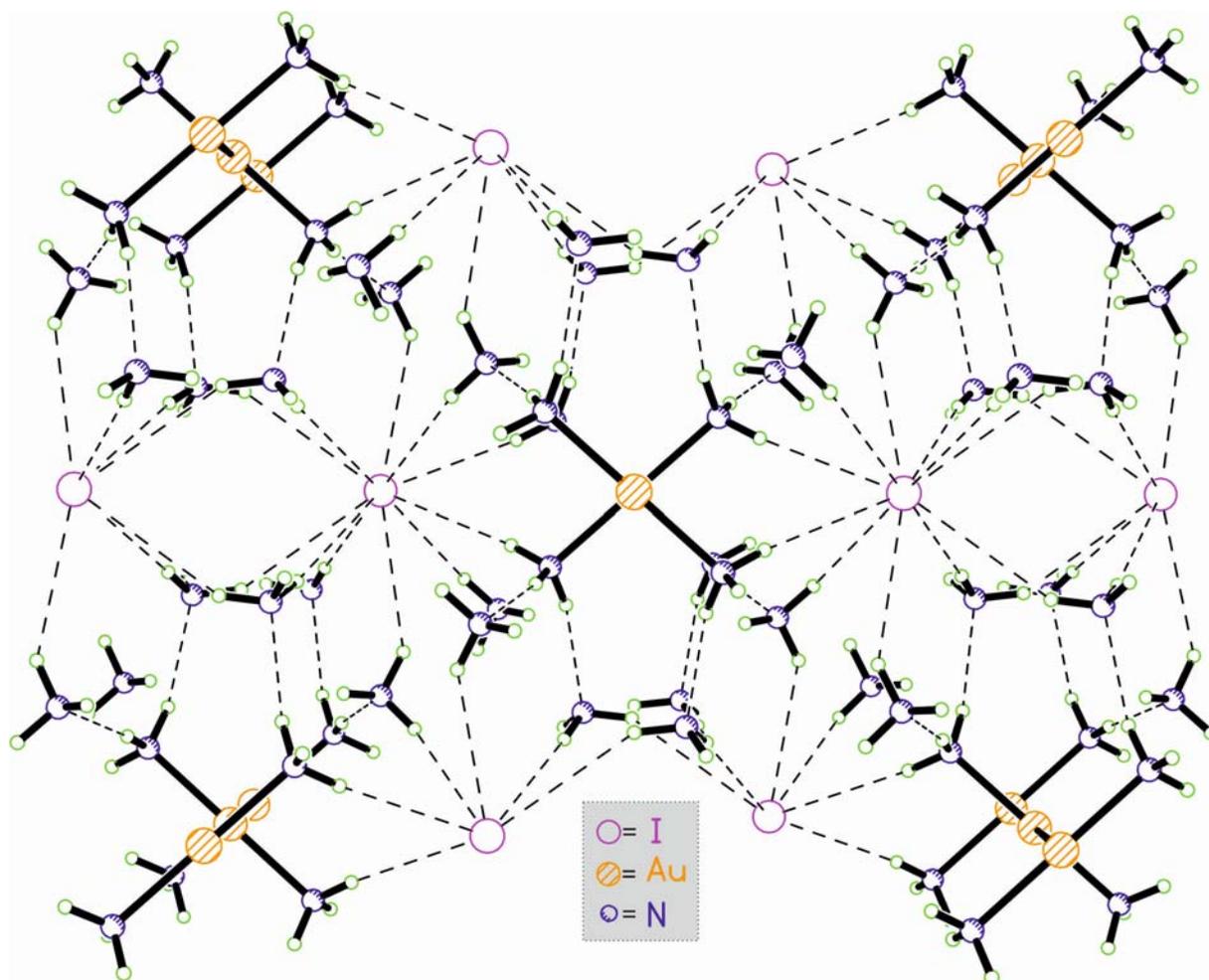


Abbildung 17: Anordnung der Anionen- und Kationenstränge in $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{I} \cdot 4 \text{NH}_3$ (**11a**)

Die Stränge aus $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kationen sind über $\text{N-H}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrückenbindungen an Iodidionen gebunden. Auf diese Weise entstehen Stränge aus Iodidionen, die parallel zu den Kationensträngen angeordnet sind. Dabei sind an jedem Kationenstrang genau zwei Anionenstränge angebunden. Doch jeder Anionenstrang ist auf diese Weise mit lediglich einem Kationenstrang verbunden (Abb. 17).

Neben den koordinierten Ammoniak-Molekülen finden sich in der Struktur noch zwei symmetrieunabhängige Formeleinheiten nicht koordinativ gebunden Ammoniaks, der über ein Netzwerk aus schwachen $\text{N-H}\cdots\text{N}$ und $\text{NH}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrücken, die $\{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{I}\}_\infty$ -Aggregate locker miteinander vernetzt und somit die beobachtete Gesamtstruktur generiert (Abb. 18).

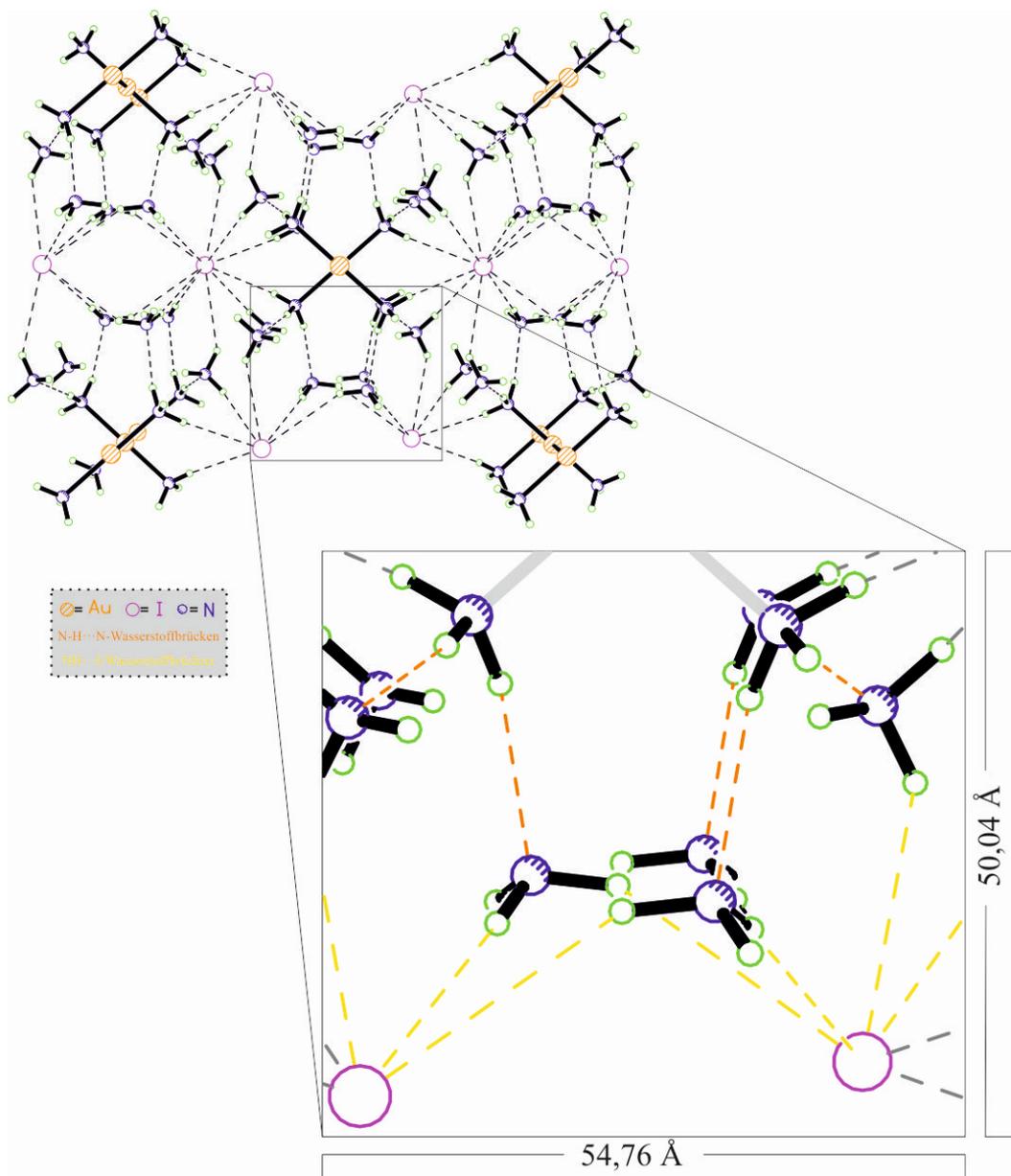


Abbildung 18: $\text{N-H}\cdots\text{N}$ und $\text{NH}\cdots\text{I}$ -Wasserstoffbrücken in $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{I} \cdot 4 \text{NH}_3$ (**11a**)

B Gang der Untersuchungen

Tabelle 10: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{I} \cdot 4 \text{NH}_3$ (**11a**)

Summenformel	$\text{H}_{18}\text{AuIN}_6$	Z	8
Molmasse [g/mol]	426,08	Daten/Parameter	2164/49
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,824
Kristallsystem	Orthorhombisch	R1	0,0194/0,0450
Raumgruppe	Pbcn	wR2	0,0421/0,0476
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	12,1262(3)	α	90,000
b	14,4843(4)	β	90,000
c	6,4625(2)	γ	90,000

B 1.6 Diskussion der Ammoniakate der M(I)Hal

Die Ammoniakate der M(I)Hal zeigen eine große Strukturvielfalt (Tab. 11). Dabei hervorstechend sind die Iodide. Diese variieren in Art der ausgebildeten Koordinationssphäre des Kations durch die Ammoniakmoleküle sowie der Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen.

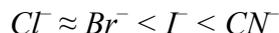
Tabelle 11: Auflistung der Strukturmerkmale der M(I)Hal **3a – 8a** und **11a**

M(I)Hal Ammoniakat	Hauptsächliche atomare Wechselwirkung	Koordinationszahl
3a – 7a	Komplexierung von NH_3 und d^{10} - d^{10} Wechselwirkung	3
8a	Direkte Kationen-Anionen und d^{10} - d^{10} Wechselwirkung	6 (8a_1) / 7 (8a_2)
11a	Komplexierung von NH_3 und d^{10} - d^{10} Wechselwirkung	2

Durchweg salzähnliche Strukturen ohne direkte Kationen-Anionen Wechselwirkungen finden sich in der Reihe der Halogenide des Kupfers (**3a - 5a**). Während man häufig durch den Einfluss der, durch Iodidionen erzeugten, polarisierenden Matrix, die Bildung von Iodocupraten, oder ähnlich kondensierten Strukturen unter Beteiligung von direkten Cu(I)-I⁻-Kontakten beobachtet, kann dies bei **5a** nicht beobachtet werden. Vergleicht man die in Tabelle 3 aufgeführten $\text{M}^+ \text{-X}^-$ -Abstände (M= Cu, Ag; X= Cl, Br, I), lässt die geringe Varianz

auf nahezu keine maßgeblichen Kation-Anion-Wechselwirkungen schließen. Dies stimmt recht gut mit den Erwartungen überein, dass der bessere Komplexligand NH_3 das Iodid am Metallzentrum verdrängt. Maßgebend für die generierten Strukturen **3a** - **5a** scheinen hierbei die Bildung von Trisammoniakaten und d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen der Cu(I)-Atome zu sein.

Anders zeigt sich das Bild bei den Ammoniakaten **6a** - **8a**, während **6a** und **7a** beide als Trisammoniakate vorliegen, werden bei **8a** direkte Ag-I Kontakte ausgebildet. In der Reihe des Silbers scheint eine ähnliche Tendenz zur Ausbildung von höher kondensierten Molekülen zu existieren, wie bei den homologen ammoniakfreien Halogeniden des Kupfers und des Silbers. M. Asplund und S. Jagner untersuchten eingehend die Struktur der Halometallate(I), insbesondere der Iodocuprate^[59]. Diese Polyanionen, mit der Formeleinheit $[\text{Cu(I)}_m\text{I}_n]^{(n-m)}$ ^[60] werden überwiegend in Anwesenheit von großen organischen Kationen (z. B. $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]^+$, $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ {Cp= η^5 - C_5H_5 }) mit geringer und gleichmäßig verteilter elektrischer Ladung gebildet. Das systematische Studium der Halocuprate^[60] zeigte, dass folgende Tendenz der Anionen zur Ausbildung von Ketten und höher kondensierten Strukturen besteht:



Eine vergleichbare Tendenz findet sich bei den Ammoniakaten des Silbers **6a-8a**, jedoch werden hier keine Anionen, aber höher kondensierte Moleküle gebildet, im Fall des Kupfers trifft dies nicht zu.

Die Strukturen der Iodocuprate(I) werden vor allem durch das Bestreben der Iodatome, sich in energetisch günstigen Kugelpackungen anzuordnen bestimmt^[61]. Diese Packungen bilden dann eine leicht polarisierbare Matrix, in der die Kupferatome geeignete Lücken besetzen. Der Kondensationsgrad lässt sich durch die Wahl des Kations und dem Verhältnis aus CuI und I^- , sprich deren Konzentration, steuern. Dabei bedingt eine hohe Konzentration in Verbindung mit großen Kationen, die Kristallisation von hochkondensierten und polymeren Anionen. Entsprechend führt eine große Verdünnung von CuI zu niedermolekularen Ionen. Mit kleinen Kationen werden die Anionen zunehmend instabil.

Entsprechend dem oben gesagten, fördert eine polarisierbare Matrix, die Ausbildung von kondensierten Molekülen. Da Chlorid und Bromid, einen relativ kleinen Atomradius haben und eine hohe Elektronegativität, sind diese wenig polarisierbar, sodass es nicht verwunderlich ist, dass die Ammoniakate **3a**, **4a**, **6a**, und **7a** salzähnliche Struktur haben.

Bei den Iodiden ist wohl nicht nur die polarisierbare Matrix ausschlaggebend für die gefundenen Strukturen. Hier scheint im Falle von **5a**, ein sehr gutes Radienverhältnis zwischen Ammoniak und Cu(I) zu bestehen, und somit wird durch die gebildete Struktur eine bessere Raumauffüllung im Kristall erreicht, als bei der Ausbildung von Cu-I-Kontakten und einer eventuellen Kondensation zu Iodocuprat(I) ähnlichen Molekülen. Des Weiteren ist zu vermuten, dass das gebildete Molekül relativ instabil wäre. Das Cu(I)-Atom dürfte zu klein sein um mit Iodid, ohne weitere Stabilisierung, höhere Koordinationszahlen auszubilden.

Die Entstehung der Moleküle **8a_1** und **8a_2** dürfte folgende Ursachen haben:

- a) Bildung einer polarisierenden Matrix aus Iodid, Ag(I) besetzt geeignete Lücken, dementsprechend kommt es auch zur beobachteten Ausbildung der beiden Strukturen
- b) starke d^{10} - d^{10} Wechselwirkungen
- c) günstige Radienverhältnisse Ag(I)/I^- , Ag(I)/NH_3 , I^-/NH_3

Erwartungsgemäß ist das Ammoniakat **11a** linear durch den, gegenüber Iodid, besseren Komplexliganden Ammoniak koordiniert und verbrückt sich über aurophile Wechselwirkungen. Die Bildung von höher kondensierten Molekülen kann nicht beobachtet werden.

B 2 Versuche zur Darstellung heterometallischer Münzmetalliodide

Nach der erfolgreichen Strukturaufklärung einiger Ammoniakate der Münzmetallhalogenide, stand im weiteren Fokus der Darstellungsversuch von Doppelsalzen in flüssigem Ammoniak.

Erwähnung finden heterometallische Salze der Münzmetalle in den Arbeiten von J. Weinrich und Hk. Müller Buschbaum ^[49]. Sie beschäftigten sich unter anderem mit dem Oxoargentato(I)-aurat(III) $\text{Ba}_4\text{AgAuO}_6$. Hier ist Au^{3+} quadratisch planar durch O^{2-} und Ag^+ linear durch O^{2-} koordiniert. Eine weitere Erwähnung findet sich bei E. Schulz Lang et al. ^[50]. Er verglich Alkalimetalliodoaurate(III) mit gemischtvalenten Halogenauraten, so z.B. dem Aurat AgAuCl_4 . Heterometallische, monovalente Münzmetallhalogenide finden zum jetzigen Zeitpunkt keine Erwähnung in der Literatur.

Als Ausgangsverbindungen habe ich die Münzmetalliodide ausgewählt. Im Gegensatz zu den Chloriden und Bromiden sind sie sehr gut in flüssigem Ammoniak löslich. Zudem findet man in den homometallischen Iodiden die größte strukturelle Vielfalt mit steigender Koordinationszahl von AuI über CuI zu AgI .

Bei den nachfolgenden Versuchen wurden die Iodide **5**, **8** und **11** im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 miteinander umgesetzt.

B 2.1 Umsetzung von Kupfer(I)iodid (5), mit den Iodiden des Silbers (8) oder des Golds (11)

Zu der Lösung von **5** in flüssigem Ammoniak wird das Iodid **8** oder **11** gegeben. Die Iodide reagieren miteinander in einer Redoxreaktion. Das zu M^0 ($\text{M} = \text{Ag}; \text{Au}$) reduzierte M^+ scheidet sich als Spiegel an der Kolbenwand ab. Die vorerst farblose Reaktionslösung wird durch die Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} intensiv blaugefärbt. Nach Einengen der blauen Lösung konnten bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ blaue, transparente Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallografisch als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ identifiziert wurden.

B 2.1.1 Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**29**)

Nach den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse finden sich am Ammoniakat von **29** keine direkten Cu-I-Kontakte. Anstelle dessen findet man ein pseudo-binäres Salz aus $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Kationen und Iod-Anionen mit einer tetragonal verzerrten Fluorit-Struktur. Das Kation besitzt bedingt durch den Jahn-Teller-Effekt eine tetragonal verzerrte oktaedrische Struktur (Abb. 19). Die vier äquatorialen Ammoniakmoleküle weisen einen Cu-N-Abstand von 2,054(8) Å auf und liegen im Bereich des von M. Hoyer et al. 1991^[47] im Iodocuprat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{CuI}_2)_2$ gefundenen mit 2,01(1) und 2,03(1) Å. Das hohe Reduktionspotential von I^- reduziert freies Cu(II) zu Cu(I). Durch Komplexierung von Cu(II) mit Lewis-Basen, wie z.B. NH_3 oder Ethylendiamin, wird diese Reaktion verhindert. Dementsprechend ist sowohl das oben erwähnte Iodocuprat(I) als auch **29** in Anwesenheit von I^- stabil.

Die axial koordinierten Ammoniakmoleküle besitzen einen Cu-N Abstand von 2,497(11) Å.

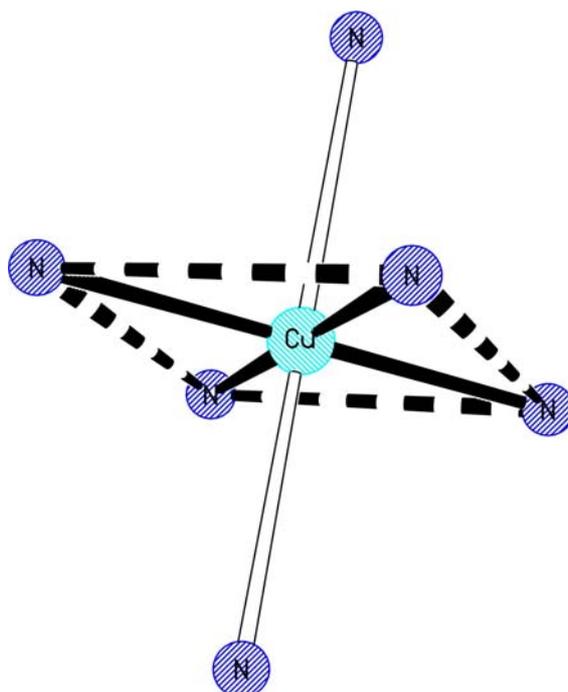


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Packung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**29**)

Auch hier wird die Komplexierung des Metallkations durch Ammoniak-Moleküle gegenüber der Ausbildung einer polymeren Struktur, aus dem Halogenid und dem zweiwertigen Kupferkation, bevorzugt.

Die Iodid-Ionen bilden senkrecht zur kristallografischen c-Achse ein quadratisches, ebenes Netz aus. Die Maschen dieser Netze werden durch die axialen Ammoniak-Liganden der $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ionen zentriert. Die durch die äquatorialen Ammoniak-Moleküle quadratisch

koordinierten Cu^{2+} -Ionen bilden ebenfalls quadratische Netze, die parallel, um 45° verdreht zu den Γ -Netzen angeordnet sind (Abb. 20).

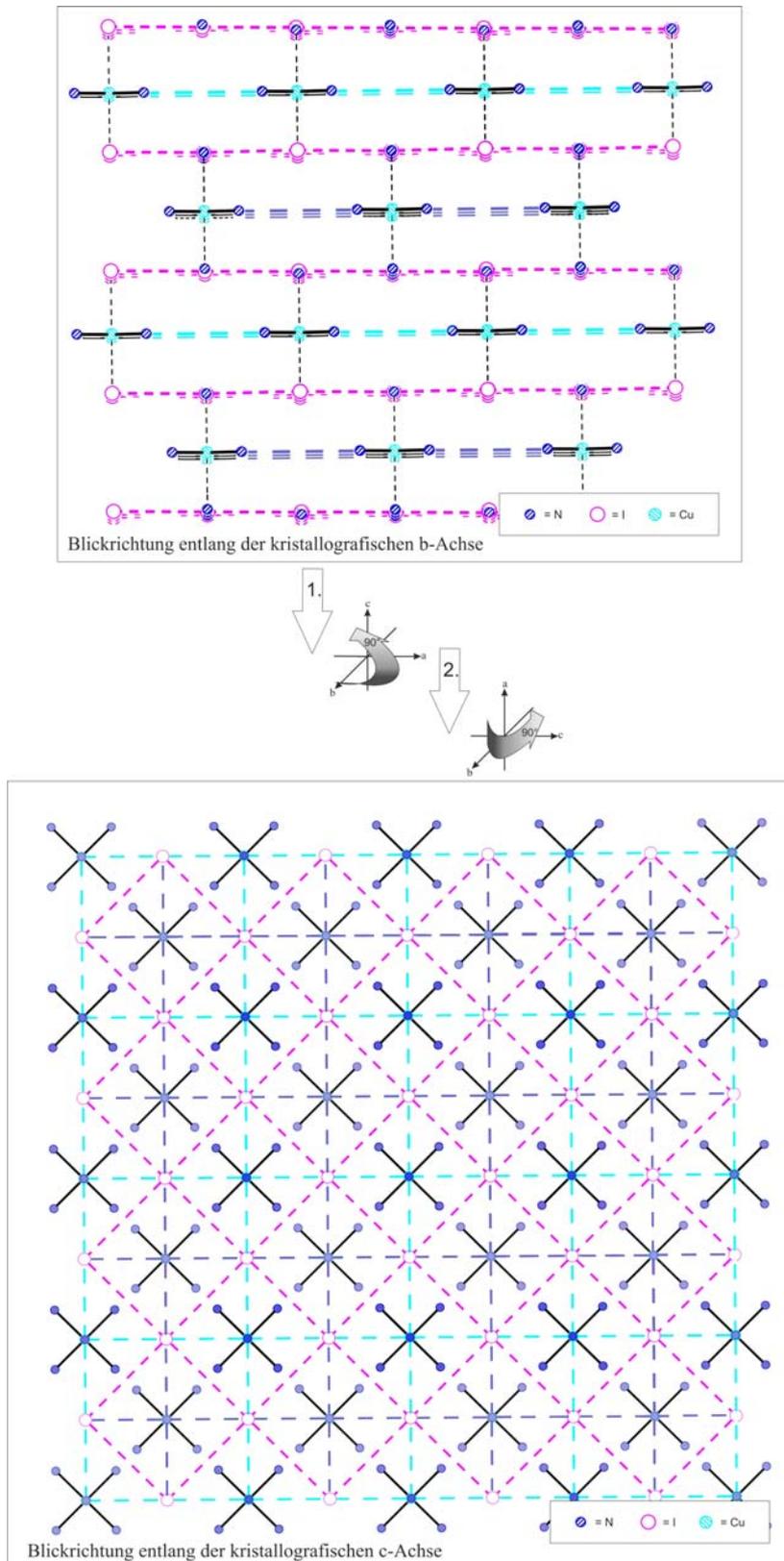


Abbildung 20: Nicht perspektivische Darstellung des Ausschnitts aus der Packung von 29

Tabelle 12: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **29**

Summenformel	H ₁₈ CuI ₂ N ₆	Z	2
Molmasse [g/mol]	419,54	Daten/Parameter	302/17
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,932
Kristallsystem	Tetragonal	R1	0,0321/0,0465
Raumgruppe	I4/mmm	wR2	0,0747/0,0797
Metrik [Å, °]			
a	7,8605(3)	α	90,000
b	7,8605(3)	β	90,000
c	10,1866(7)	γ	90,000

B 2.2 Umsetzung von Silber(I)iodid (5) und Gold(I)iodid (11)

Zu der farblosen Lösung aus **5** wird **11** gegeben. Anders als bei den vorhergegangenen Versuchen bildet sich kein Silber- oder Goldspiegel an der Kolbenwand. Das Einengen dieser farblosen Lösung und die Verwahrung bei -60 °C liefern lange farblose Nadeln. Die röntgenkristallografische Messung ergab, dass es sich hierbei um reines **11a** handelt.

B 2.3 Diskussion der Reaktionen der Umsetzungen B 2.1 und B 2.2

Mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln konnte ich keine heterometallischen Salze nachweisen. Zusammenfassend kann man sagen, dass innerhalb der Ammoniakate der Münzmetallhalogenide Doppelsalze unter Beteiligung von Kupfer(I)halogeniden wohl kaum fassbar sind. Die Komplexierung der M(I)Hal durch Ammoniak-Moleküle vermag nicht das Cu(I)-Atom ausreichend gegenüber Redoxreaktionen zu stabilisieren, sodass weitestgehend die einwertigen Silber- und Goldhalogenide durch Kupfer(I) reduziert werden. Des Weiteren wird das entstehende Cu(II)-Kation durch die Lewis-Base Ammoniak komplexiert und die Reduktion durch I^- zu Cu(I) gehemmt.

Während man mit Cu(I) spontan eine Redoxreaktion beobachtet, tritt diese im Fall von Gold(I) und Silber(I) nicht ein. Abgesehen von der Komplexierung des Goldes durch Ammoniak-Moleküle und der damit verbundenen Stabilisierung der Oxidationsstufe +I, scheint in besonderem Maße die Stabilität des Silber(I)-Kations die weitere Oxidation zu Ag^{2+} unter diesen Bedingungen zu verhindern.

B 3 Die Ammoniak-Addukte der Münzmetallcyanide

Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen der Ammoniakate der Münzmetallhalogenide in B 1, und der hier fast immer beobachtbaren Verdrängung der Halogenide durch den besseren Komplexliganden Ammoniak, interessierte mich, welchen Einfluss die Wahl eines stärkeren Komplexliganden als Ammoniak auf die entstehenden Kristallstrukturen hat und wie es sich mit der in B 1.6 erwähnten Tendenz der Anionen zur Ausbildung von Ketten und höher kondensierten Strukturen verhält. Dementsprechend fiel die Wahl auf das Pseudohalogenid Cyanid.

B 3.1.1 Synthese von $(\text{NH}_3)_2\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$ (**13a**)

Das blassgelbe Silber(I)cyanid (**13**) ist nahezu unbegrenzt in flüssigem Ammoniak löslich, sodass ein sehr geringes Volumen zum Solvatisieren notwendig ist. Während des Lösevorgangs verfärbt sich **13** von blassgelb nach farblos. Die farblosen plättchenartigen Kristalle des Ammoniakates erhält man hieraus in nahezu quantitativer Ausbeute. Zur Vermeidung von verwachsenen Kristallen während des Auskristallisierens, wurde die Lösung von $-35\text{ }^\circ\text{C}$ langsam, unter Verwendung eines Ethanolbades, in einem Dewargefäß, über einen Zeitraum von mehreren Stunden kontrolliert auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die so erhaltenen Plättchen sind äußerst temperaturlabil und zerfließen oberhalb von $\sim -50\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer farblosen Lösung.

B 3.1.2 Einkristallstrukturanalyse von $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$ (**13a**)

Bis auf das Ammoniakat des Silberiodids weisen alle untersuchten Münzmetallhalogenid-Ammoniakate salzähnliche Strukturen auf, in denen die Münzmetallkationen und die Halogenidanionen keine direkten Kontakte ausbilden. Anstelle dessen findet man homoleptische Diammin- oder Triammin-Münzmetallkationen, die über ein mehr oder minder ausgeprägtes $\text{NH}\cdots\text{Hal}$ und $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken-Netzwerk zu komplexen Aggregaten verbunden sind.

Im Gegensatz hierzu finden sich in der Kristallstruktur des Ammoniakates von **13** *molekulare* $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN}$ -Baueinheiten (Abb. 21) mit einer direkten kurzen Kation-Anion-Bindung.

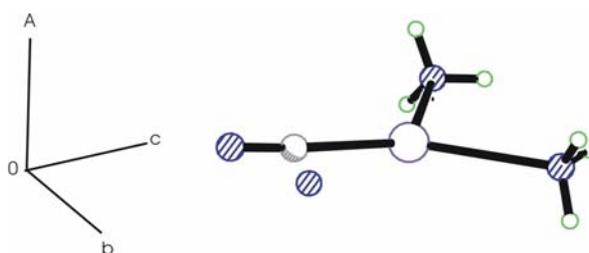


Abbildung 21: $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN}$ -Baueinheiten in 13a

Das Silberatom ist hierbei annähernd trigonal-planar koordiniert. Es werden eine relativ kurze Ag-C-Bindung (siehe Tab. 14) und zwei vergleichsweise lange Ag-N-Bindungen (siehe Tab. 13) ausgebildet.

Tabelle 13: Ag-N-Bindungslängen ausgesuchter Ammoniakate von Silber(I)-Verbindungen

Verbindung	Ag-N [Å]	Quelle
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (6a)	2,289(16)	diese Arbeit
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$ (7a)	2,240(19)	diese Arbeit
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{I}$ (8a)	1,960(13)-2,297(6)	diese Arbeit
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{CN} \cdot \text{NH}_3$ (13a)	2,307(2)	diese Arbeit
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{F} \cdot 2 \text{NH}_3$	2,095(2)	26

Tabelle 14: Ag-C-Bindungslängen ausgesuchter Ammoniakate von Silber(I)-Verbindungen

Verbindung	Ag-C [Å]	Quelle
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{CN} \cdot \text{NH}_3$ (13a)	2,081(3) Å	diese Arbeit
AgCN	2,15(6) Å	27

Die Ausbildung eindimensionaler Koordinationspolymere, wie beim solvatreien AgCN (Abb. 22), ist nicht zu beobachten.

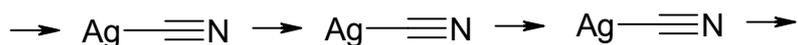


Abbildung 22: Koordinationspolymer von 13

Zwei $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN}$ -Moleküle lagern sich jeweils zu Paaren zusammen (Abb. 23). Die Bildung locker gebundener Dimere verursacht unter anderem die beobachtete geringfügige Abweichung der $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN}$ -Baueinheit von der Planarität. Die Ag-C-Bindungsvektoren

stellen sich dabei antiparallel ein. Diese Aggregation hat vermutlich zwei wesentliche Ursachen:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkung der polaren $\text{Ag}^{\delta+}$ - $\text{CN}^{\delta-}$ -Einheiten
- Argentophile Wechselwirkung zwischen den Silberatomen. Der zu $3,0277(5)$ Å bestimmten Ag-Ag-Abstände in **13a** liegen im typischen Bereich $(2,9-3,2 \text{ Å})$ ^[26]

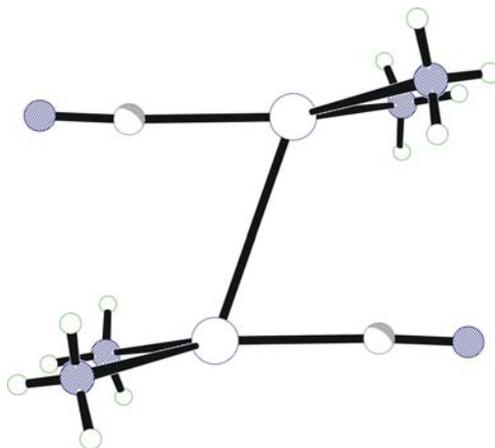


Abbildung 23: Dimer aus $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN}$ -Molekülen in **13a**

Die beiden koordinativ gebundenen Ammoniakliganden sowie ein weiteres, nicht koordiniertes Ammoniakmolekül bilden darüber hinaus ein komplexes Wasserstoffbrücken-System aus. Hierbei kann zwischen $\text{NH}\cdots\text{NC}$ - und $\text{NH}\cdots\text{NH}_3$ -Brücken unterschieden werden. Erstere führen zu einer Vernetzung der Monomeren zu Schichten parallel zur kristallographischen bc-Ebene (Abb. 24).

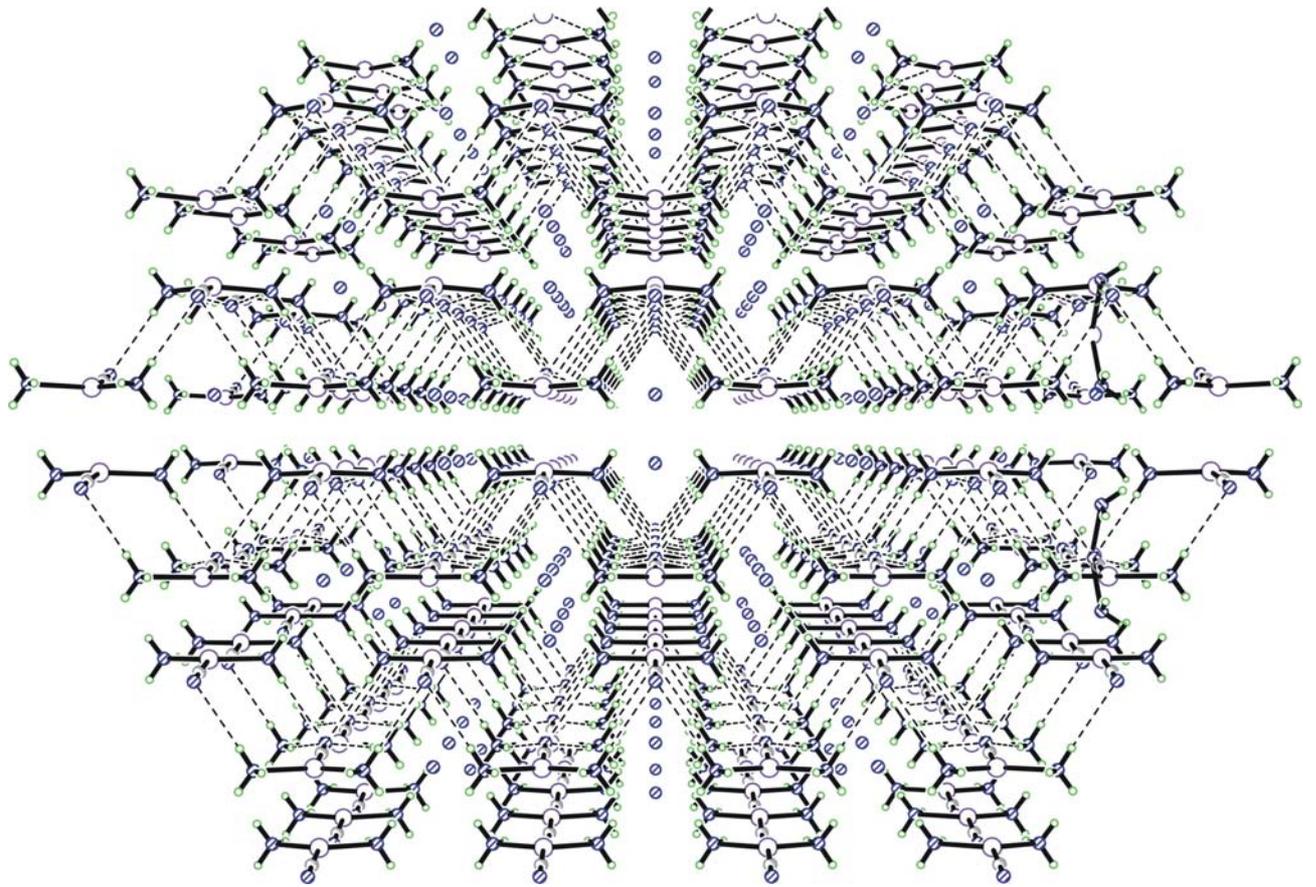


Abbildung 24: Schichten von **13a** parallel zur bc-Ebene (Blickrichtung entlang der c-Achse)

Durch die oben angesprochenen argentophilen und Dipol-Dipol-Kräfte werden diese Schichten dann entlang \bar{a} gestapelt. In entstehenden Hohlräumen dieser Packung ist das dritte Äquivalent Ammoniak eingelagert und vermutlich über NH-N-Brücken an die $(\text{H}_3\text{N})_2\text{AgCN}$ -Moleküle gebunden (Abb. 25). Da die Wasserstoffatome an diesem Molekül nicht lokalisiert werden können, kann der tatsächliche Bindungsmodus nicht aufgeklärt werden.

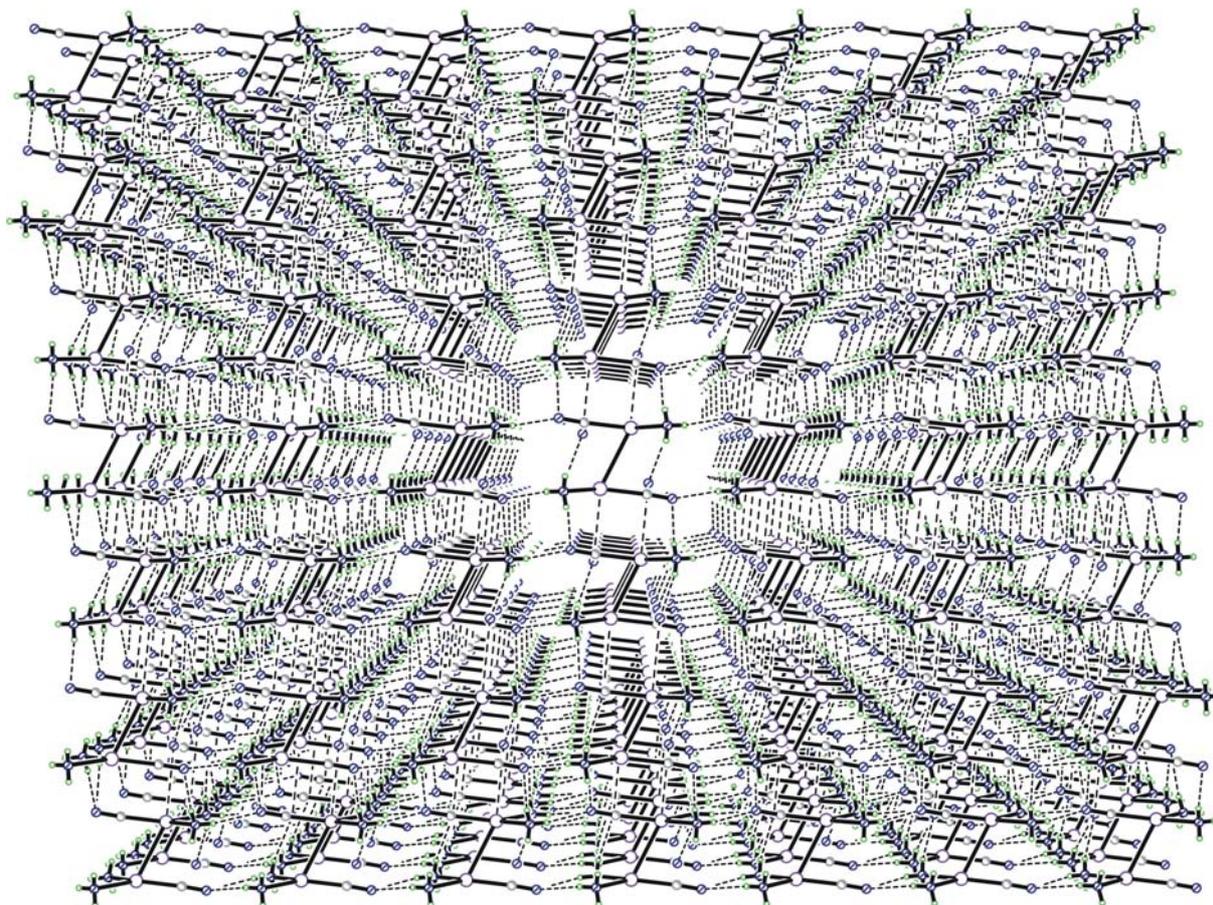


Abbildung 25: Stapelung der Schichten von **13a** entlang \bar{a} (Blickrichtung entlang der c-Achse)

Tabelle 15: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **13a**

Summenformel	CH_9AgN_4	Z	3
Molmasse [g/mol]	184,97	Daten/Parameter	997/37
Temperatur [K]	173(2)	GOF	0,852
Kristallsystem	Monoklin	R1	0,0187/0,0202
Raumgruppe	C2/m	wR2	0,0506/0,0517
Metrik [\AA , $^\circ$]			
a	12,0150(17)	α	90,000
b	7,0802(10)	β	94,285(5)
c	7,4872(9)	γ	90,000

B 3.2.1 Synthese von $(\text{H}_3\text{N})\text{AuCN}$ (**14a**)

Das blassgelbe Gold(I)cyanid (**14**) ist sehr gut in flüssigem Ammoniak löslich. Während des Lösevorgangs verfärbt sich das Cyanid von blassgelb nach farblos und solvatisiert anschließend vollständig. Man erhält eine klare schwach gelb gefärbte Ammoniaklösung. Die farblosen plättchenartigen Kristalle des Ammoniakats, die bei zu raschem Abkühlen stark verwachsen, erhält man in augenscheinlicher, nahezu quantitativer Ausbeute. In Analogie zum Silber(I)cyanid (**13**) wurden die Kristalle während des Auskristallisierens, von $-35\text{ }^\circ\text{C}$ langsam, unter Verwendung eines Ethanolbades, in einem Dewargefäß, über einen Zeitraum von mehreren Stunden kontrolliert auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die so erhaltenen Plättchen sind äußerst temperaturlabil und zerfließen oberhalb von $\sim -50\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer farblosen Lösung, sodass keine Ausbeute bestimmt werden konnte.

B 3.2.2 Einkristallstrukturanalyse von $(\text{H}_3\text{N})\text{AuCN}$ (**14a**)

Die Ausbildung von molekularen Baueinheiten – wie bei dem Ammoniakat von **13** und **8a** – findet sich auch bei **14a**. Das Goldatom ist in **14a** linear durch ein Cyanid- und ein Ammoniak-Molekül koordiniert (Abb. 26), wobei es zur Ausbildung einer kurzen Au-C- ($1,934(16)\text{ \AA}$) und einer Au-N-Bindung ($2,069(13)\text{ \AA}$) kommt. Die gefundenen Bindungslängen stimmen gut mit hier bestimmten und literaturbekannten Längen überein (siehe Tabelle 16 und 17).



Abbildung 26: Linearer Grundkörper von $(\text{H}_3\text{N})\text{AuCN}$ (Blick senkrecht zur kristallographischen ac-Ebene).

Tabelle 16: Ag-N-Bindungslängen ausgesuchter Ammoniakate von Gold(I)-Verbindungen

Verbindung	Au-N [Å]	Quelle
[Au(NH ₃) ₂]I · 4 NH ₃ (11a)	2,039(3)	diese Arbeit
(H ₃ N)AuCN (14a)	2,069(13)	diese Arbeit
21	1,994(5) – 2,047(5)	diese Arbeit
[Au(NH ₃) ₂ OC ₆ H ₃ (C(CH ₃) ₃) ₂]·2 NH ₃ (26)	2,043(6) und 2,047(5)	diese Arbeit
(AuCN) _∞	1,82(2)	27
[{Au[μ-N(SiMe ₃) ₂]} ₄]	2,082 und 2,086	37

Tabelle 17: Ag-C-Bindungslängen ausgesuchter Ammoniakate von Gold(I)-Verbindungen

Verbindung	Au-C [Å]	Quelle
AuCN · NH ₃ (32)	1,934(16) Å	diese Arbeit
(AuCN) _∞	2,06(2)	27
[{(H ₃ C) ₃ NB(H) ₂ NC} ₂ Au][AuI ₂]	1,977(8)	48

Die Ausbildung dreidimensionaler Koordinationspolymere, mit AuCN_∞-Ketten, wie beim solvutfreien Gold(I)cyanid (Abb. 27), ist nicht zu beobachten.

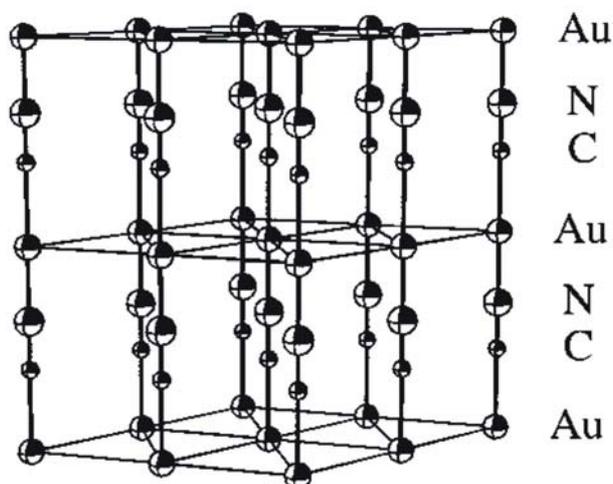


Abbildung 27: Struktur von AuCN ^[27]

Ein (H₃N)AuCN-Molekül bildet zu je vier benachbarten Goldatomen (Abb. 28) aurophile Wechselwirkungen aus. Der Au-Au-Abstand beträgt 3,3460(2) Å. Dieser liegt im Bereich zu dem von Bowmaker et al. gefundenen Au-Au-Abstand (3,396(2) Å) für das ammoniakfreie Gold(I)cyanid ^[27].

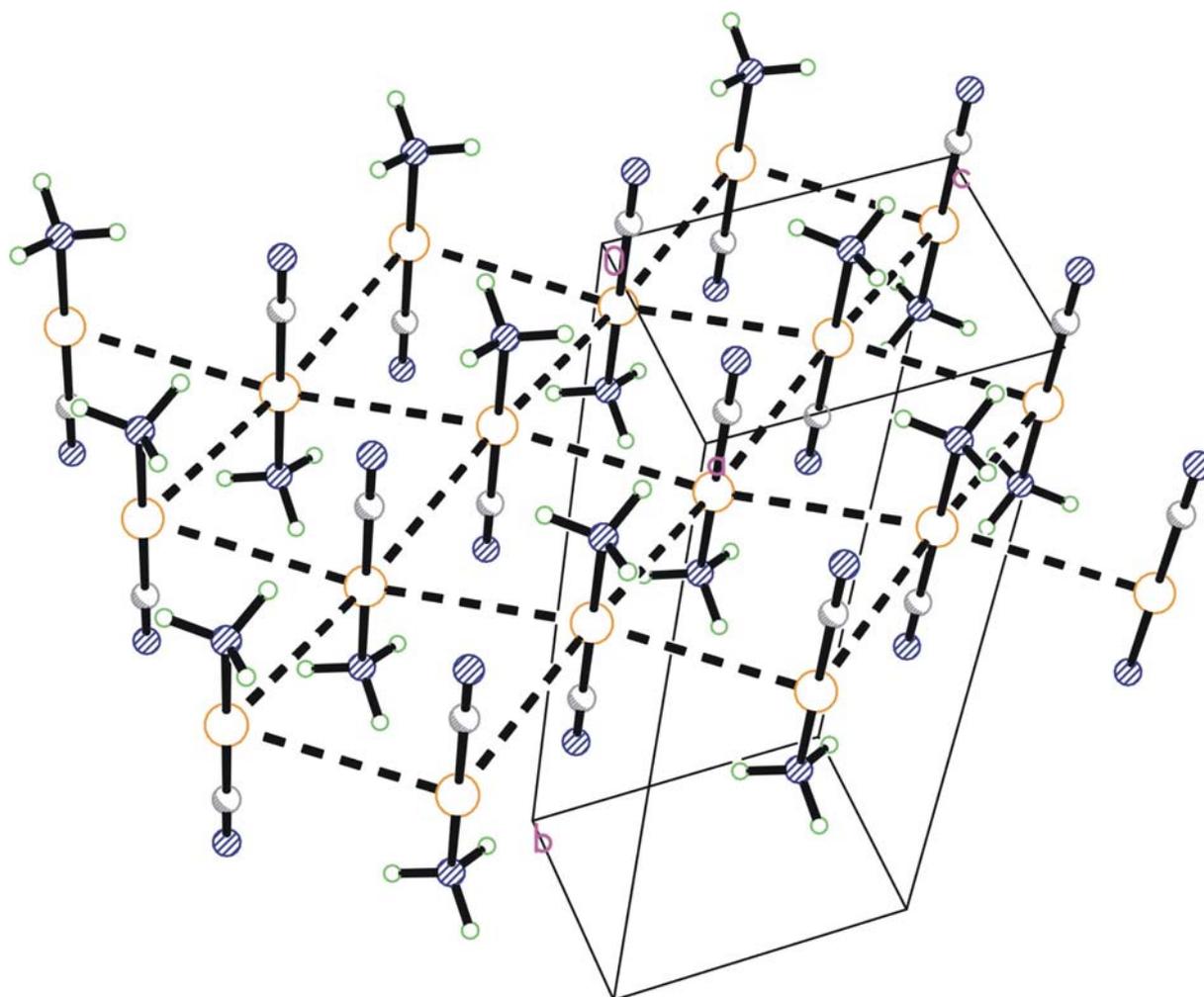


Abbildung 28: Ausschnitt aus der polymeren Molekülstruktur von **14a** (Blickrichtung entlang der kristallografischen b-Achse).

Kürzere Au-Au-Abstände vergleichbarer Strukturen, unter anderem verursacht durch stärkere aurophile Wechselwirkungen, finden zum Beispiel Erwähnung bei W. C. Kaska et al. ^[48]. So verwendete er zum Beispiel als Liganden Isocyanborane. Bei der Umsetzung von $[\text{LAuCl}][\text{L}=(\text{H}_3\text{C})_3\text{NB}(\text{H})_2\text{N}]$ mit KI bei Raumtemperatur isolierte er $[\{(\text{H}_3\text{C})_3\text{NB}(\text{H})_2\text{NC}\}_2\text{Au}][\text{AuI}_2]$ (Abb. 29). Dies ist aus Au_∞ -Ketten aufgebaut, mit Au-Au-Abständen von $3,0438(7) \text{ \AA}$.

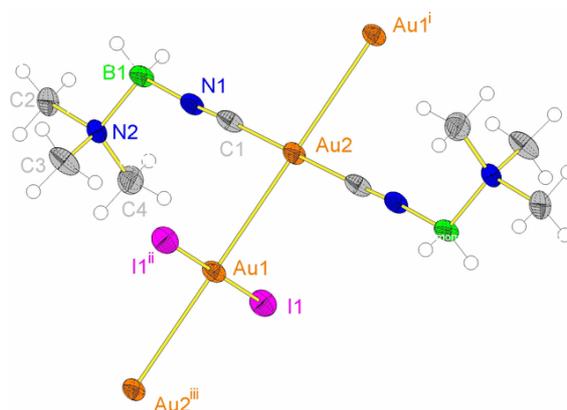


Abbildung 29: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von $[\{(H_3C)_3NB(H)_2NC\}_2Au][AuI_2]$ ^[48]

Das in der ac-Ebene aufgespannte Netz aus Goldatomen ist nicht planar, sondern leicht gefaltet. Hauptsächlich verantwortlich hierfür ist vermutlich die Aurophilie zwischen:

- a) den am nächsten benachbarten Goldatomen; Au-Au-Abstand 3,3460(2) Å (schwache Wechselwirkung)
- b) den entlang der kristallografischen a-Achse ausgerichteten, sich gegenüberliegenden Goldatomen (Abb. 28); Au-Au-Abstand 3,793 Å (*sehr* schwache aurophile Wechselwirkung; die längsten Au-Au-Abstände bei der noch in der Literatur von Aurophilie gesprochen wird sind, je nach Quelle, 3,3 Å ^[28], 3,6 Å ^[29] oder sogar 4,1 Å ^[48]).

Die Au-C-Bindungsvektoren stellen sich dabei antiparallel ein. Als wesentliche Ursache hierfür ist vermutlich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den polaren $Au^{\delta+}$ - $CN^{\delta-}$ -Einheiten zu sehen.

Der koordinativ gebundene Cyanidligand bildet darüber hinaus mit zwei benachbarten Ammoniak-Molekülen aus dem darüber liegendem „Netz“ $(H_2NH)_2 \cdots NC$ -Wasserstoffbrückenbindungen aus (siehe Abb. 30). Entlang der kristallografischen a-Achse werden so die in der bc-Ebene aufgespannten $(H_3N)AuCN$ -Netze versetzt gestapelt und so die Gesamtstruktur generiert.

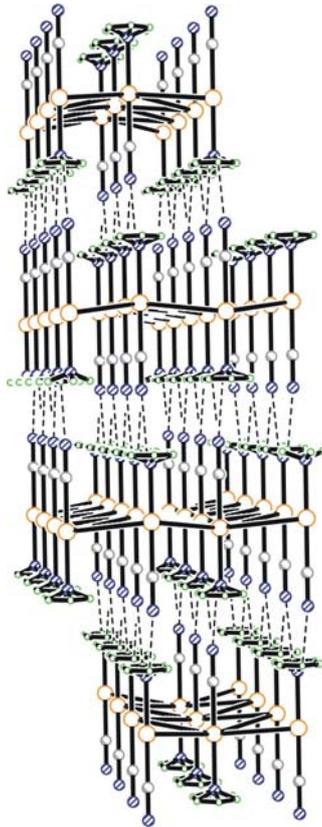


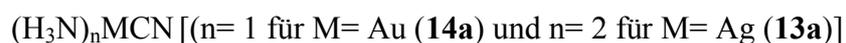
Abbildung 30: Stapelung der in der bc-Ebene aufgespannten Netze entlang der kristallografischen a-Achse

Tabelle 18: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **14a**

Summenformel	CH ₃ AuN ₂	Z	4
Molmasse [g/mol]	240,01	Daten/Parameter	298/17
Temperatur [K]	173(2)	GOF	1,112
Kristallsystem	Orthorhombisch	R1	0,0250/0,0285
Raumgruppe	Cncn	wR2	0,0562/0,0569
Metrik [Å, °]			
a	3,7930(4)	α	90,000
b	15,4342(12)	β	90,000
c	5,4578(4)	γ	90,000

B 3.3 Diskussion der Kristallstrukturen der Cyanide **13a** und **14a**

Die Ammoniakate der Cyanide von Silber (**13a**) und Gold (**14a**), haben anders als die in B 1 beschriebenen M(I)Hal, mit Ausnahme von **8a**, keine salzähnlichen Strukturen, sondern enthalten molekulare Baueinheiten des Typs:



Dabei wird eine direkt kurze Kation-Anion-Bindung ausgebildet, die gegenüber den ammoniakfreien Koordinationspolymeren deutlich verkürzt ist ($\Delta d\text{-Ag}[\mathbf{13-13a}] = 0,069 \text{ \AA}$; $\Delta d\text{-Au}[\mathbf{14-14a}] = 0,083 \text{ \AA}$). Die höhere Koordinationszahl von **13a** (CN= 3) im Vergleich zu **14a** (CN= 2), führt zu folgenden Unterschieden:

Tabelle 19: Vergleich der Kristallstrukturen der Münzmetallcyanide **13a** und **14a**

13a	14a
Generierung der Gesamtstruktur aus <i>nahezu trigonal planaren Baueinheiten</i>	Generierung der Gesamtstruktur aus <i>linearen Baueinheiten</i>
Aggregation zu <i>Dimeren</i> durch Argentophilie*	Aggregation zu <i>Polymeren</i> durch Aurophilie*
M-M' Wechselwirkungen (3,0277(5) Å)	M-M' _∞ (innerhalb der bc-Ebene) (3,3460(2) Å)
H ₂ NH⋯NC- und H ₂ NH⋯NH ₃ -Brückenbindungen	H ₂ NH⋯NC-Brückenbindungen

* dipolare Wechselwirkungen

Die M-C-Bindungsvektoren (M= Ag, Au) stellen sich sowohl bei **13a** als auch bei **14a** antiparallel ein. Dies dürfte die Konsequenz, wie bereits in B 3.1 und 3.2 geäußert, aus den Dipol-Dipol-Wechselwirkung der polaren M^{δ+}-CN^{δ-}-Einheiten sein.

Eine Ausbildung von Ketten, aufgebaut aus MCN_∞-Einheiten, kann nicht beobachtet werden, da die freien Koordinationsstellen in den Molekülen **13a** und **14a** durch Ammoniakmoleküle besetzt werden.

B 4 Metathesen von Gold(I)iodid mit Amiden und Alkanolaten

Molekulare Alkoholate und Amide von Kupfer und Silber sind wertvolle Ausgangsverbindungen für Synthesen organischer und elementorganischer Derivate dieser Münzmetalle. Anders als die sonst häufig verwendeten „anorganischen“ Salze (Halogenide, Nitrate usw.) sind diese auch in wenig polaren organischen Lösungsmitteln löslich und ermöglichen so eine homogene Reaktionsführung.

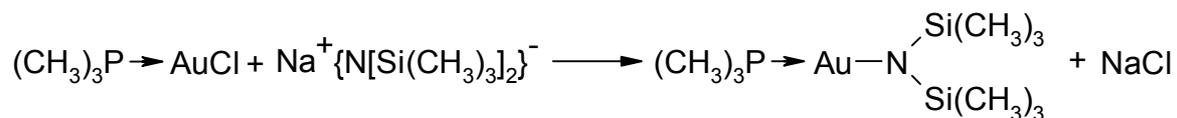
Nebenreaktionen, die bei Verwendung insbesondere der Halogenide beobachtet werden, wie Redoxprozesse oder die Bildung gemischt substituierter Verbindungen, können so oft unterdrückt werden.

In diesem Abschnitt der Arbeit sollte versucht werden, einen Zugang zu analogen Derivaten des Golds zu finden, d. h. einen Zugang zu Gold(I)-Alkanolaten und Gold(I)-Amiden. Da AuI leicht löslich in flüssigem Ammoniak ist und eine nennenswerte Löslichkeit auch bei Alkalimetallalkanolaten und -amiden erwartet werden kann, sollte versucht werden, die Zielverbindungen über eine Salzmetathese mit diesen Komponenten in flüssigem Ammoniak zu versuchen.

Im Zuge der Untersuchung von Alkali-bis(silyl)amiden synthetisierten H. Bürger und H. Seyffert^[36] das Kaliumamid $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ und setzten dies mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ in flüssigem Ammoniak um. Die Umsetzung lieferte ein explosives Amid, dessen Zusammensetzung mit $\text{AgN}(\text{SiMe}_3)_2$ angegeben wurde. Im Jahre 1996 griffen P. B. Hitchcock, M. F. Lappert und L. J.-M. Piersens das Thema wieder auf und konnten unter anderem das Tetramer des Silberamids $\text{AgN}(\text{SiMe}_3)_2$ röntgenkristallografisch untersuchen^[35]. Zur Darstellung nutzten sie die Metathesereaktion, jedoch wurde nicht in flüssigem Ammoniak gearbeitet sondern in Diethylether. Ein weiterer Unterschied zu meinen Versuchen, ist die Wahl der Edukte, so verwendete man Silber(I)cyanat und $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$. Die Umsetzung lieferte das *thermisch stabile nicht explosive* Tetramer $\{\text{Ag}[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_4$, das unlöslich in Kohlenwasserstoffen als auch in Diethylether ist. Lediglich in heißem Tetrahydrofuran oder Pyridin konnte es solvatisiert werden.

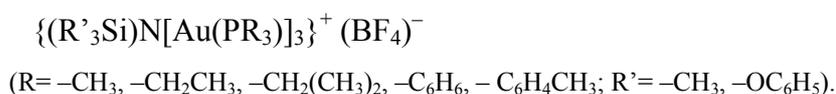
Die erste Erwähnung von Gold(I)-Amiden findet sich in der Arbeit von Schmidbaur et al.^[52] aus dem Jahr 1970. Basierend auf den bereits bekannten Organosilicium-Verbindungen des Quecksilbers, Thalliums oder Bleis synthetisierte er analoge Komplexe unter Beteiligung von Gold(I). Neben Au-O-Si- und Au-C-Si-Bindungen gelang es ihm auch Au-N-Si-Bindungen aufzubauen. Entsprechend der Reaktionsgleichung 16 lieferte die in Petrolether durchgeführte

Metathese-Reaktion, das durch die Base Trimethylphosphin stabilisierte, in apolaren Lösungsmitteln gut lösliche Bis(trimethylsilyl)amidgold(I).



Reaktionsgleichung 16: Darstellung eines basenstabilisierten Bis(trimethylsilyl)amidgold(I) ^[52]

Röntgendiffraktometrische Messungen wurden nicht vorgenommen, sodass die Annahme der linearen Koordination nicht verifiziert werden konnte. Weitere basenstabilisierte Gold-Stickstoffderivate finden 1995 Erwähnung, wiederum von Schmidbaur et al. ^[53]. Er beschäftigte sich mit silylierten Gold(I)-Ammoniumsalzen des Typs:



Diese Ammoniumsalze bilden im Kristall Trimere, die unter anderem über aurophile Wechselwirkungen miteinander verbrückt sind.

Die erste erfolgreiche Synthese und Charakterisierung eines basenfreien Goldamids gelang 2000 Rees et al. ^[37]. Die Metathesereaktion zwischen Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Gold(I)-chlorid in Diethylether lieferte das korrespondierende Gold(I)amid. Über N-Au-N-Bindungen verknüpft liegt die Verbindung als Tetramer vor (Abb. 31).

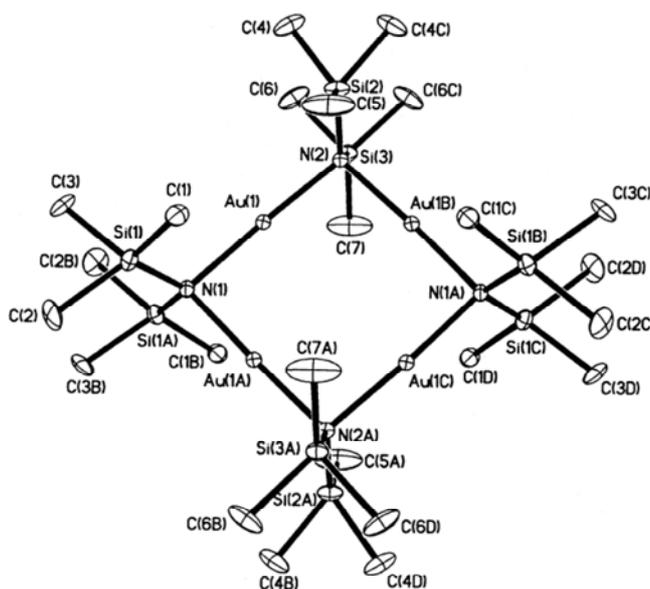


Abbildung 31: Kristallstruktur von $[\{\text{Au}[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_4]$ ^[37]

B 4.1 Versuch zur Darstellung eines Gold(I)amids

Basierend auf den oben erwähnten Synthesen, insbesondere der erfolgreichen Darstellung eines Gold(I)amids durch Rees et al., wurde in einer Metathesereaktion Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (**15**) mit Gold(I)iodid (**11**) umgesetzt. Trotz der veränderten Reaktionsführung, Verwendung von Ammoniak anstelle von Diethylether als Lösungsmittel, erwartete ich auch hier zunächst die Bildung des tetrameren Gold(I)amids ^[37].

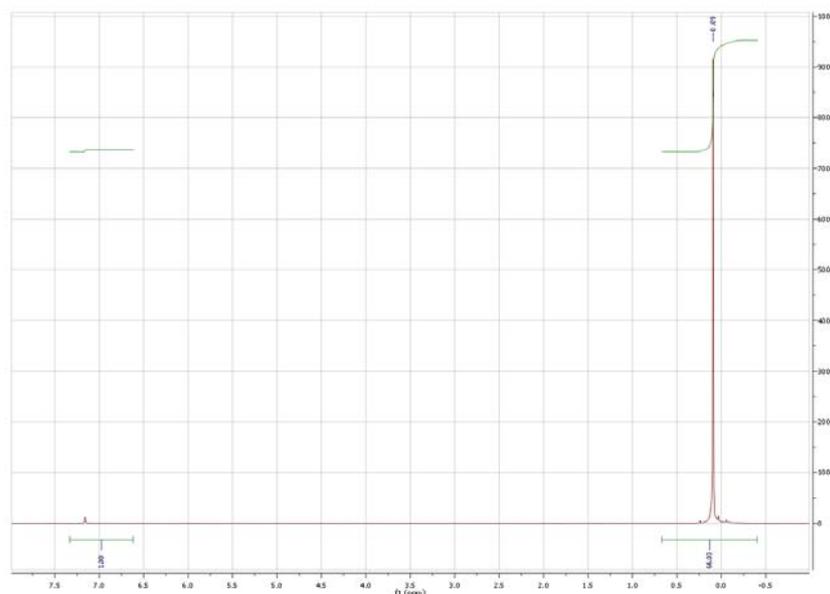
B 4.1.1 Umsetzung mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (**15**)

Das Amid **15** ist in flüssigem Ammoniak nahezu unlöslich, und liegt als farblose Suspension vor. Nach der Zugabe von **11** ist eine Reaktion erkennbar; der Niederschlag verfärbt sich hellgrau, löst sich aber nicht auf.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde unter Tiefkühlung bei -60 °C der Niederschlag über eine Inertgasfritte separiert. Der im Hochvakuum getrocknete Filterkuchen ist hellgrau und verfärbt sich bei Raumtemperatur lila bis schwarz.

Der trockene Feststoff zersetzt sich bei Berührung explosionsartig und hinterlässt einen violetten bis schwarzen Rückstand. Ähnliche Beobachtungen wurden von Bürger et al. ^[36] bei der Umsetzung von $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ in flüssigem Ammoniak gemacht. Auch hier wurde ein explosiver weißer Feststoff erhalten. Wie Eingangs erwähnt, konnte das gewünschte Amid, $\text{Ag}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, ebenfalls durch Metathese in Diethylether erhalten werden ^[35].

Einen Teil der Explosionsprodukte konnten in der Kühlfalle der Schlenkapparatur aufgefangen werden. Die ölige farblose Flüssigkeit konnte NMR-spektroskopisch eindeutig als Bis(trimethylsilyl)amin identifiziert werden. Spektrum 1 zeigt das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum.



Spektrum 1: ^1H -NMR Spektrum des Explosionsrückstands aus der Kühlfalle

Aufgrund der späteren Experimente zur Synthese von Gold(I)-Alkanolaten, die in Kapitel **B 4.2** näher beschrieben werden, vermuten wir, dass es sich bei dem explosiven Pulver um die salzartige Verbindung $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ handelt und dass die explosionsartige Bildung von Gold und Bis(trimethylsilyl)amin die Folge einer Deprotonierung der koordinierten Ammoniakmoleküle unter Bildung eines extrem thermolabilen Gold(I)-amids ($\text{AuNH}_2 \cdot x \text{NH}_3$) ist.

Zur weiteren Identifizierung der Reaktionsprodukte wurde versucht, den trockenen hellgrauen Filterkuchen zu solvatisieren. Leider ist der Feststoff in allen gewählten apolaren und polaren Lösemitteln unlöslich. Eine weitere Einschränkung ist die Temperaturempfindlichkeit, die eine Anhebung der Temperatur bis zum Siedepunkt des Lösemittels verhindert, alle Versuche endeten hier mit der Zersetzung und dem Erhalt eines lila bis schwarzen Feststoffes.

Im weiteren Fokus stand nun das Filtrat der Reaktionslösung. Über Nacht fiel bei -75 °C in der Ammoniaklösung ein farbloser, schneeartiger Niederschlag aus. Eine genauere Betrachtung unter dem Lichtmikroskop zeigte, dass es sich hierbei nicht um Einkristalle handelt, sodass diese für eine röntgenkristallografische Messung nicht geeignet waren. Um verwendbare Einkristalle zu erhalten, wurde die Lösung im Hochvakuum bei -40 °C stark eingengt und anschließend langsam auf -75 °C unter Verwendung eines Ethanolbads heruntergekühlt. So konnten innerhalb weniger Stunden farblose Einkristalle erhalten werden. Eine röntgenkristallografische Untersuchung zeigte, dass es sich hier um das Ammoniakat von Lithiumiodid handelt, ein eindeutiges Indiz dafür, dass die geplante Metathese tatsächlich stattgefunden hatte.

H. Bürger und H. Seyffert^[36] stellten fest, das mit abnehmender Elektronegativität des Kations die Beteiligung salzartiger Strukturen wächst (Abb. 32).

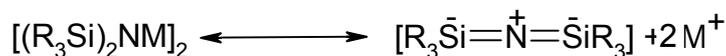
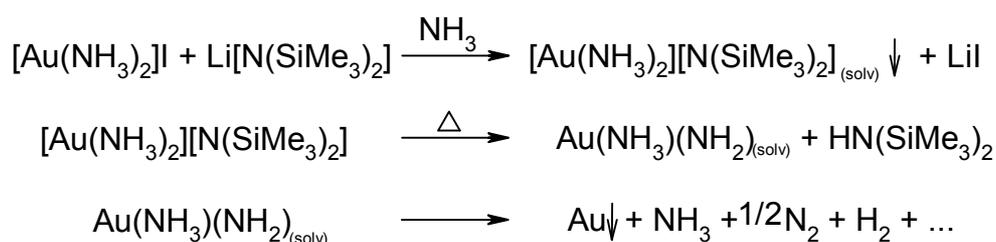


Abbildung 32: Strukturvarianten der Alkali-disilylamide (M=Li, Na, K, Rb, Cs) ^[36]

Die aus der Umsetzung von **14** mit **11** erhaltenen schwerlöslichen Produkte, legen insbesondere im Fall der Amide, einen Aufbau aus separierten Ionen nahe. Starke Wasserstoffbrückenbindungen könnten darüber hinaus die Schwerlöslichkeit noch verstärken. Der direkte Nachweis, dass es sich bei den erhaltenen Feststoff um Gold(I)-bis(trimethylsilyl)amid handelt, ist aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit und der Instabilität nicht gelungen. Das im Filtrat isolierte und röntgenkristallographisch analysierte Nebenprodukt Lithiumiodid, aus der Umsetzung von **11** mit **15** lässt aber auf eine erfolgreiche Metathese-Reaktion schließen.

Das von W. S. Rees Jr. et al. ^[37] in Diethylether dargestellte und charakterisierte Gold(I)amid [$\{Au[\mu-N(SiMe_3)_2]\}_4$], ist nicht explosiv. Dies legt nahe, dass bei der von mir durchgeführten Synthese nicht die gleiche Form des Gold(I)-bis(trimethylsilyl)amids, also das weiter oben erwähnte Tetramer entstanden ist, sondern ein salzartiges Ammoniakat mit $[Au(NH_3)_2]^+$ -Kation und $[N(SiMe_3)_2]^-$ -Anion, die vermutlich über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt sind. Folgende Reaktionen (Gl. 17) sind wahrscheinlich:



Reaktionsgleichung 17: Explosionsartige Zersetzung des Goldamids aus der Umsetzung von **15** mit **11**

B.4.2 Die Ammoniak-Addukte von Gold(I)-Alkanolaten

Zur Darstellung von Gold(I)-Alkanolaten wurden Metatheseversuche von Gold(I)iodid (**11**) mit Alkalimetallsalzen des tert.-Butanols (**16**), des Fenchols (**17**) und des Menthols (**18**) unternommen.

Als Reaktionsprodukte erhält man ähnlich dem oben beschriebenen vermeintlichen Gold(I)amid teilweise sehr berührungsempfindliche Feststoffe, die unlöslich in polaren und apolaren Kohlenwasserstoffen sind sowie Ammoniakate der korrespondierenden Alkanole.

B 4.2.1 Umsetzung mit Lithium-tert.-butanolat (**16**)

Das Alkanolat **16** ist eine farblose und luftempfindliche Verbindung, die in flüssigem Ammoniak sehr gut löslich ist. Bei der Zugabe von Gold(I)iodid im molaren Verhältnis von 1:1, zu der farblosen Lösung, ist sofort eine Reaktion durch Ausfällung eines farblosen Feststoffes zu erkennen.

Zur weiteren Untersuchung und Identifizierung der Reaktionsprodukte wurde über einer Schutzgasfritte bei -60 °C filtriert. Unter Hochvakuum wurde der Ammoniak aus dem Filterkuchen entfernt; um eine thermische Zersetzung zu vermeiden, wurde darauf geachtet, die Temperatur deutlich unter -10 °C zu halten. Bei Raumtemperatur tritt eine langsame Zersetzung des Feststoffes auf, welche mit einem Farbwechsel von farblos über lila bis schwarz verbunden ist. Der getrocknete Feststoff ist in allen untersuchten Lösungsmitteln nahezu unlöslich und zersetzt sich bei Berührung explosionsartig und hinterlässt einen violetten bis schwarzen Rückstand.

Alle Versuche, aus dem klaren, farblosen Filtrat Einkristalle zu züchten, blieben erfolglos. Trotz größter Sorgfalt fiel stets ein feiner schneeartiger Niederschlag aus.

B 4.2.2 Umsetzung mit Lithium-1,3,3-trimethyl-2-nor-bornanolat (**17**) (Lithium-fencholat)

Die äquimolare Umsetzung von **17** mit **11** liefert ebenso wie der Versuch zur Darstellung von Gold(I)butanolat einen berührungsempfindlichen Feststoff. **17** ist nahezu unlöslich in flüssigem Ammoniak, bei der Zugabe von **11** ist augenscheinlich keine Reaktion zu erkennen. Unter starkem Rühren wurde die Reaktionsmischung für weitere zwei Stunden bei -40 °C gerührt. Man erhält eine klare Lösung mit farblosem Niederschlag.

Die Separation der Reaktionsprodukte erfolgt mittels Inertgasfritte bei -60 °C . Aus dem klaren, farblosen Filtrat gelang es bei -60 °C innerhalb von 24 Stunden farblose nadelförmige, sehr temperaturempfindliche Kristalle zu züchten. Diese schmelzen bereits oberhalb von -45 °C . Trotz dieser Fragilität gelang es sie röntgenkristallografisch zu untersuchen. Die Strukturanalyse ergab, dass es sich hierbei um ein Ammoniakat des Fenchols (**17a**) handelt.

Der unlösliche farblose Feststoff zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Verfärbung von farblos über lila zu schwarz und explodiert spontan bei Berührung.

B 4.2.3 Einkristallstrukturanalyse von Ammoniak-Fenchol **17a**

17a liegt als Bisammoniakat vor. Im Kristall finden sich Schichtverbände dieser Zusammensetzung senkrecht zur kristallografischen c-Achse. Die Fencholmoleküle sind hierzu über eine mäßig starke OH \cdots N-Wasserstoffbrückenbindung (O1K \cdots N2K 2,77 Å) und zwei deutlich schwächere N-H \cdots O-Bindungen (N1B \cdots O1K 3,25 Å; N2B \cdots O1K 3,35 Å) in ein Wasserstoffbrückennetzwerk aus O-H \cdots N-, N-H \cdots O- und NH \cdots N-Brücken eingebunden (Abb. 32).

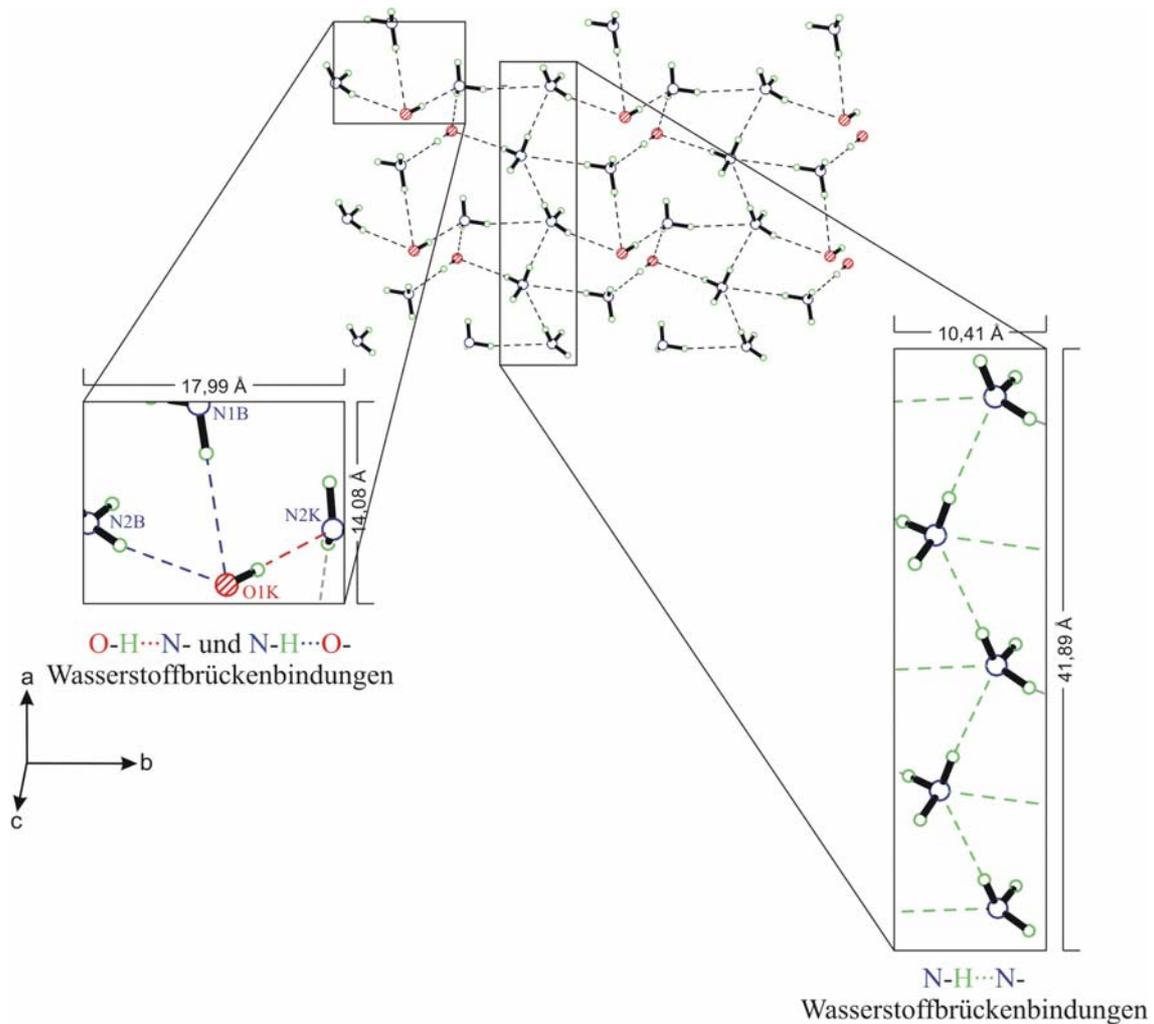


Abbildung 32: Bindungssituation in **17a** (der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der Trimethyl-2-norbornyl Reste verzichtet)

Die Ammoniakmoleküle findet man auf zwei unterschiedlichen kristallografischen Lagen. Eine der beiden Lagen (N1) bildet Stränge entlang der kristallografischen a-Achse mit $\text{N(H)}\cdots\text{N}$ -Abständen von 3,37 Å, die über Fenchol-Ammoniak-Aggregate miteinander vernetzt sind. Diese Fenchol-Ammoniak-Aggregate sind untereinander ebenfalls über $\text{N(2)H}\cdots\text{O1-}$ und $\text{N(2)-H}\cdots\text{N2'}$ -Brücken entlang der a-Achse verbunden (Abb. 33).

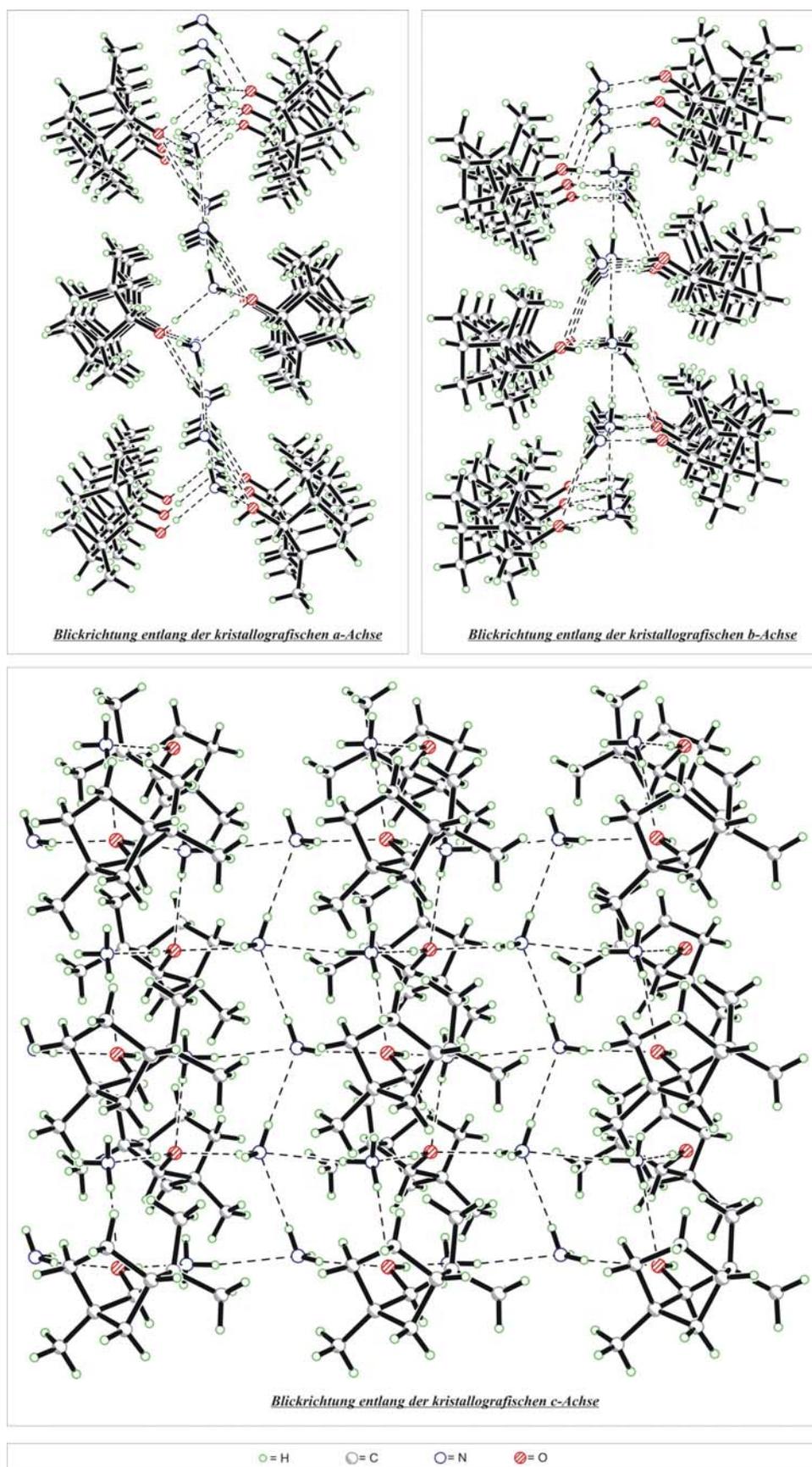


Abbildung 33: Bindungssituation in 34

Die Trimethylnorborylreste der Alkanolat-Moleküle ragen auf beiden Seiten aus dem Schichtverband heraus und verhindern so eine Vernetzung der Schichten untereinander, die dementsprechend lediglich über schwache van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken (Abb. 34).

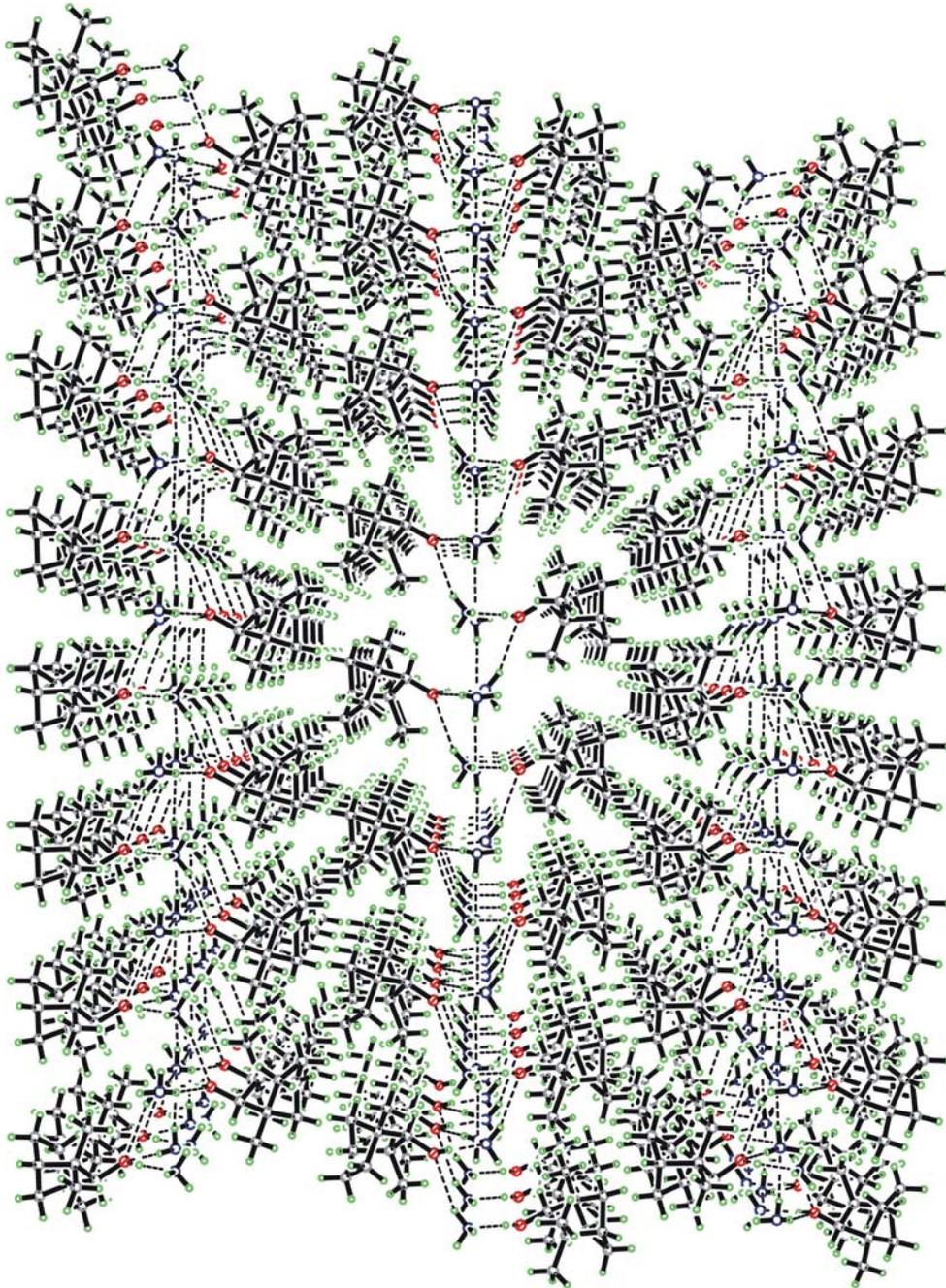


Abbildung 34: Bindungssituation in 17a (Blick entlang der kristallografischen b-Achse)

Tabelle 20: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **17a**

Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O	Z	4
Molmasse [g/mol]	188,31	Daten/Parameter	3527/214
Temperatur [K]	121	GOF	1,058
Kristallsystem	Orthorhombisch	R1	0,0345/0,0417
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	wR2	0,0767/0,0793
Metrik [Å, °]			
a	6,2746(5)	α	90,000
b	7,8421(7)	β	90,000
c	24,537(2)	γ	90,000

B 4.2.4 Umsetzung mit Lithium-(1R,2S,5R)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanolat (**18**) (Lithium-Mentholat)

18 ist in flüssigem Ammoniak nahezu unlöslich. Mit Gold(I)iodid ist keine Reaktion erkennbar. Unter starkem Rühren wurde die Reaktionsmischung für weitere 30 Minuten bei -40 °C gerührt. Man erhält eine klare Lösung mit farblosem Niederschlag.

Der farblose Feststoff ist temperaturempfindlich und verfärbt sich braun bei Raumtemperatur. Eingehende Lösungsversuche unter Verwendung von n-Pentan, THF, Toluol und Diethylether blieben erfolglos. Des Weiteren wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, jedoch lieferten diese keine eindeutig interpretierbaren Ergebnisse, sodass ich hier auf eine Diskussion verzichte.

Aus dem klaren Filtrat konnten farblose Kristalle gewonnen werden, die entsprechend den obigen sehr temperaturempfindlich sind. Eine röntgenkristallographische Messung ergab, dass es sich hierbei um Lithiumiodid (**30**) handelt, was zeigt, dass die geplante Metathese tatsächlich abgelaufen sein muss.

B 4.3 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Umsetzung mit den Alkanolaten (16-18)

Die Ergebnisse der hier behandelten Reaktionen der Alkanolate **16-18** lassen auf zwei verschiedene Reaktionskanäle schließen, die hauptsächlich durch deren Basizität bestimmt werden. Die Basizität der Alkanolate **16-18** nimmt in folgender Reihenfolge zu:

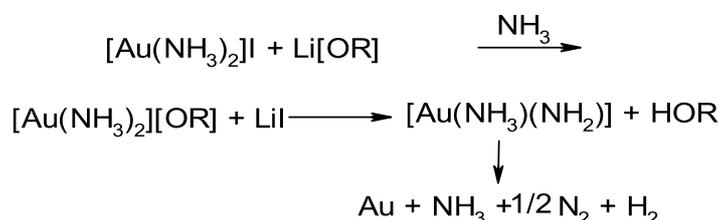


Die Basizität von **18** ist zu gering, um ein an das Goldatom koordiniertes Ammoniakmolekül zu deprotonieren, dementsprechend scheint eine Reaktion entsprechend Gleichung 18 als wahrscheinlich:



Reaktionsgleichung 18: Vermutliche Entstehung des Goldalkanolates aus der Umsetzung von **18** mit **11**

Die explosionsartige Zersetzung des unlöslichen Filterkuchens aus den Versuchen von **16** und **17** lässt auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus wie bei dem in Kapitel B 4.1 behandelten Amid **15** schließen. Die höhere Basizität der beiden Alkanolate **16** und **17**, gegenüber **18**, vermag nun auch die an Gold koordinierten Ammoniakmoleküle zu deprotonieren (Gl. 19). Das so gebildete labile Goldamid dürfte unter anderem unter Bildung von elementarem Gold abreagieren. Das entstehende Alkanol kann hierbei ein Ammoniakat bilden, das im Fall von **17a** tatsächlich isoliert werden konnte.



Reaktionsgleichung 19: Explosionsartige Zersetzung der Goldalkanolate aus der Umsetzung von **16** und **17** mit **11** (R= 16/17)

B 5 Ammoniak-Addukte von Gold(I)-Phenolaten

Da die Verwendung von Alkanolaten nahezu ausschließlich mit der Bildung von explosiven Gold(I)amiden einhergeht, entschied ich mich, die geringere Basizität der Phenolate auszunutzen, um die Deprotonierung der an Gold koordinierten Ammoniakmoleküle zu umgehen. Da die Herstellung eines direkten Gold(I)kation-Phenolatanion-Kontaktes mit der Verdrängung der an Gold koordinierten Ammoniakmoleküle einhergehen sollte, habe ich substituierte Phenolate unterschiedlicher Basizität eingesetzt.

Die hier dargestellten Gold(I)-Phenolate sind sehr temperaturempfindliche Substanzen, die mäßig bis gut in flüssigem Ammoniak löslich sind. Die in Lösung gewonnenen farblosen Plättchen sind unterhalb von -40 °C stabil. Bei Kontakt mit Luft sowie bei Erwärmung auf Raumtemperatur, auch unter Inertgas-Atmosphäre, verfärben sie sich schwarz. Aufgrund dieser Fragilität ist eine Ausbeutebestimmung nicht möglich und liefert keine reproduzierbaren Ergebnisse, sodass ich hier hingehend keine weiteren Angaben gemacht habe. Das homogene Erscheinungsbild der isolierten Feststoffe deutet jedoch darauf hin, dass die Reaktionen mit sehr guten Ausbeuten ablaufen.

B 5.1 Synthese von $\text{Au}[\text{OC}_6\text{H}_5] \cdot 2 \text{NH}_3$ (**20**)

Verbindung **20** wurde durch Umsetzung von Lithiumphenolat (**19**) mit Gold(I)iodid (**11**) dargestellt. **19** löst sich vollständig in flüssigem Ammoniak. Die farblose Lösung wird mit **11** versetzt, es setzt sofort eine merkliche Reaktion ein, welche durch Bildung eines farblosen Feststoffes ersichtlich wird. Nach beendeter Reaktion verbleibt ein farbloser Feststoff und ein klarer Überstand.

Der Feststoff wird mit einer Schutzgasfritte bei -40 °C von der Lösung separiert. Aus dem Filtrat werden nach 24 h bei -60 °C farblose Plättchen von **20** erhalten. Diese Plättchen sind sehr temperaturlabil und lösen sich oberhalb von -40 °C auf. Bei Raumtemperatur verfärben sie sich schwarz. Die Röntgendiffraktometrie liefert Ergebnisse, die mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen lassen, dass das gewünschte Gold(I)phenolat entstanden ist. Eine zufriedenstellende Strukturverfeinerung ist aufgrund von starker Fehlordnung und Zwillingsbildung im Kristall jedoch nicht möglich, sodass hier auf eine Diskussion der Messergebnisse verzichtet wird.

B 5.2.1 Umsetzung mit Kalium-4-isopropylphenolat (**21**) (Kalium-Cumenolat)

21 löst sich in flüssigem Ammoniak nach 15-minütiger Rührzeit vollständig auf, es entsteht eine klare gelbliche Lösung. Durch Zugabe von **11** fällt sofort ein farbloser, temperaturempfindlicher Feststoff aus, der sich oberhalb von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ über lila nach schwarz verfärbt.

Aus dem klaren farblosen Filtrat wurden nach Einengen und Lagerung bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht, farblose lattenförmige Kristalle gewonnen, die sich oberhalb von $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ auflösen. Die röntgenkristallografische Untersuchung ergab, dass es sich hier um das Ammoniakat von 4-Isopropylphenol (**21a**) handelt.

B 5.2.2 Einkristallstrukturanalyse des Ammoniakates von 4-Isopropylphenol (**21a**)

Die farblosen Nadeln, die aus dem Filtrat der Reaktion von **21** und **11** isoliert wurden, konnten durch die Einkristallstrukturanalyse als Mono-Ammoniakat des 4-Isopropylphenols identifiziert werden.

Das Mono-Ammoniakat **21a** enthält ähnlich dem Bis-Ammoniakat **17a** des Fenchols Schichten aus beiden Komponenten, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. In Abbildung 35 wird die Bindungssituation im Kristall gezeigt, hierbei wurde der Übersichtlichkeit halber auf die Darstellung der 4-Isopropylphenyleinheiten verzichtet.

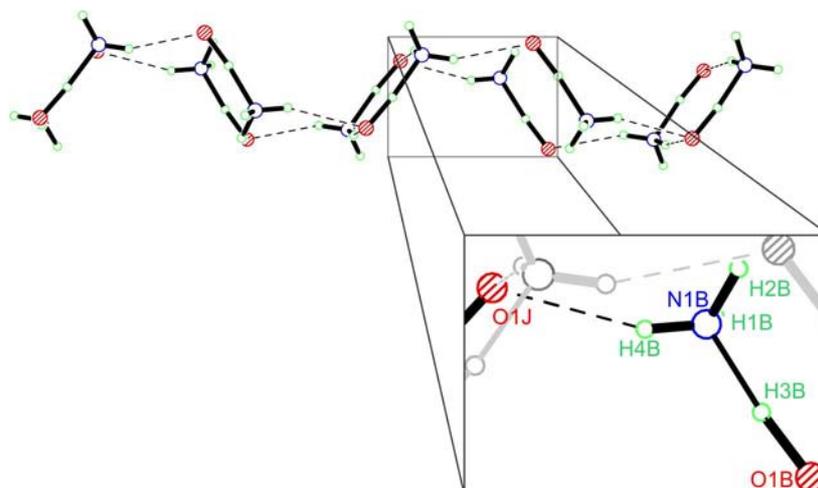


Abbildung 35: Darstellung der N-H...O-Brücken in **21a** (Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse)

Es werden zwei unterschiedlich starke Wasserstoffbrücken gebildet. Nach der Klassifizierung von Jeffreys ^[33, 34] eine starke O–H···N-Bindung (1,499 Å) mit deutlich kovalentem Charakter (O1B–H3B···N1B) und eine eher schwache O···H–N-Brücke (2,253 Å) mit weitestgehend elektrostatischem Charakter (O1J···H4B–N1B). Der Blick entlang der kristallografischen a-Achse in Abbildung 36 zeigt die netzartige Anordnung der gebildeten Schichten. Wie in der Vergrößerung zu erkennen, beteiligen sich zwei der drei Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls am Aufbau des H-Brücken Netzwerkes. Des Weiteren sind die H-Atome leicht verzerrt am Stickstoff des Ammoniak-Moleküls angeordnet. Folgende Längen wurden gefunden (Tab. 22):

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen in **21a**

H-N-Bindung	Bindungslänge [Å]
H1TB–N1RB	0,943
H2TB–N1RB	0,972
H4TB–N1RB	0,895

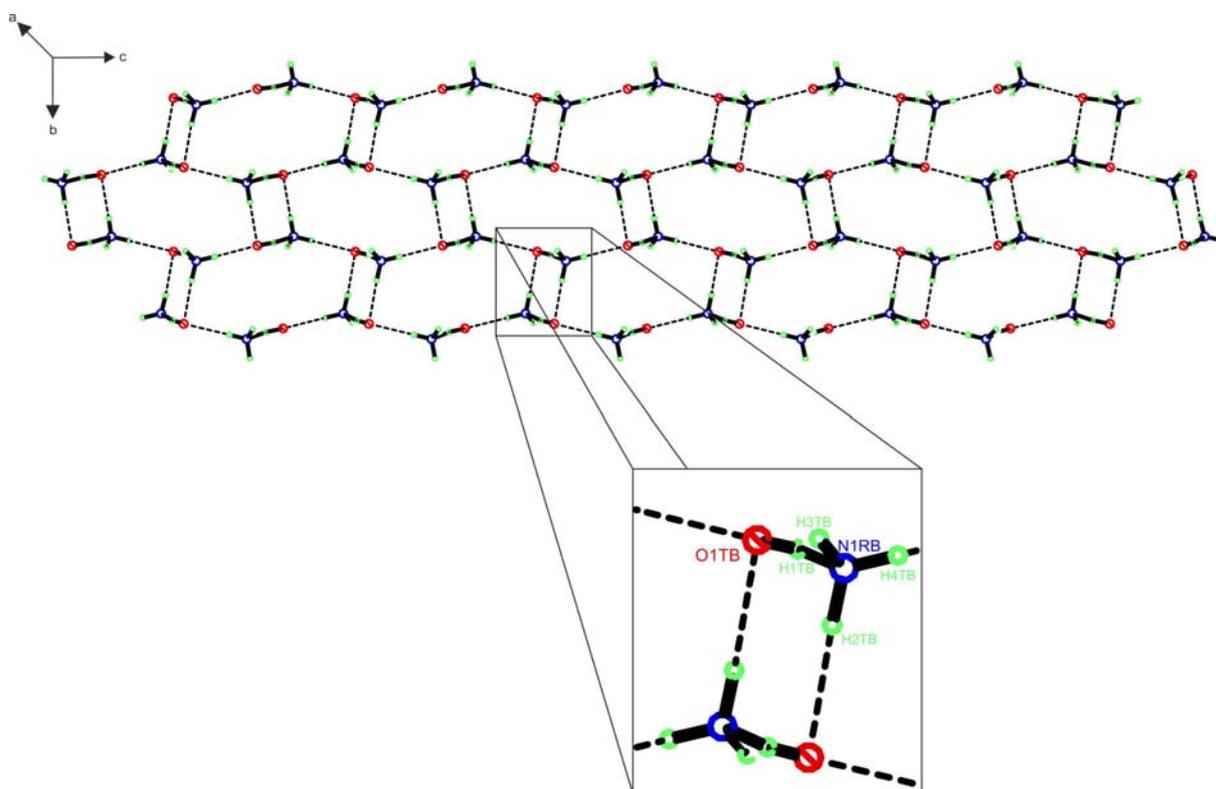


Abbildung 36: Darstellung der N–H···O-Brücken in **21a** (Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse)

Entsprechend dem geringen Ammoniakgehalt findet man allerdings keine N–H···N-Brücken. Die Schichten sind senkrecht zur kristallografischen a-Achse angeordnet und wie beim Ammoniakat **17a** nur über schwache van-der-Waals-Kräfte verbunden. Somit ergibt sich die in Abbildung 37 gezeigte Bindungssituation im Kristall.

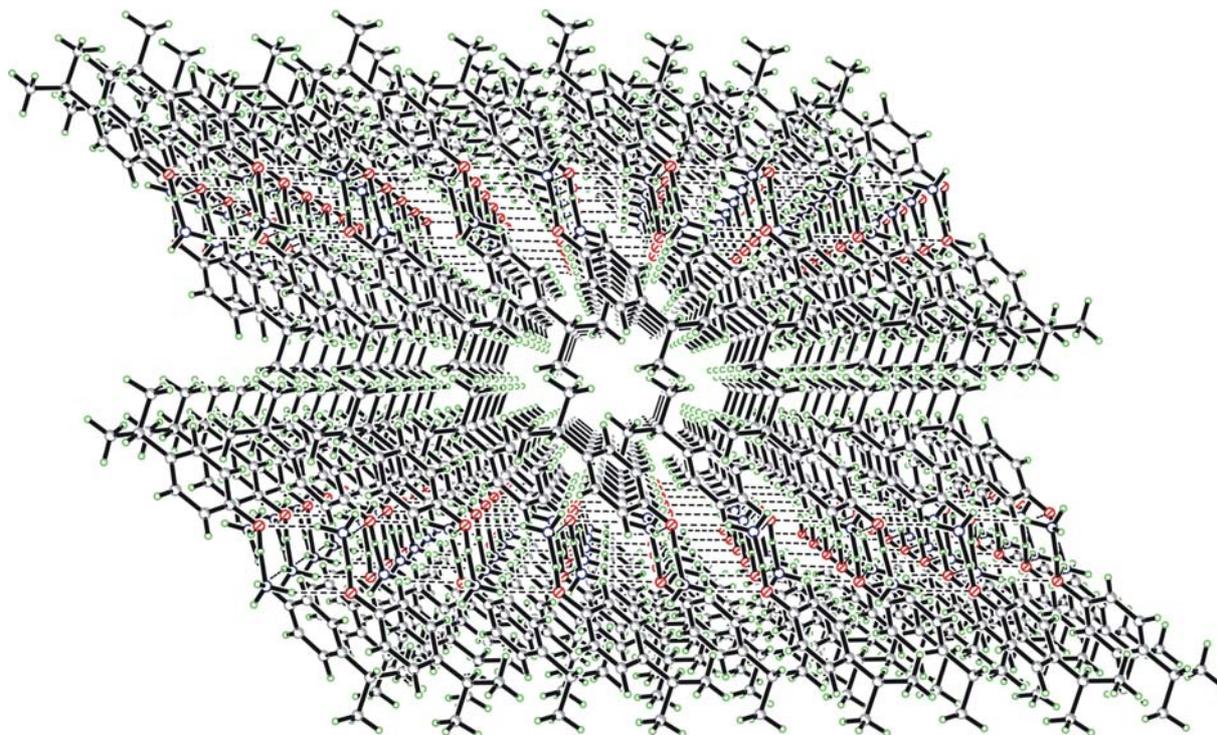


Abbildung 37: Darstellung der N–H···O-Brücken in **21a** (Blickrichtung entlang der kristallografischen c-Achse)

Vergleichbar zu **17a** erfolgt eine „Verzahnung“ der unpolaren Rückseiten der Cuminolschichten. Die hierbei gefundenen intermolekularen Abstände sind im Bereich von $>4 \text{ \AA}$, sodass auch hier keine maßgeblich attraktiven Wechselwirkungen zu erwarten sind.

Tabelle 23: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **21a**

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$	Z	4
Molmasse [g/mol]	153,22	Daten/Parameter	2174/143
Temperatur [K]	121	GOF	0,619
Kristallsystem	Monoklin ¹⁾	R1	0,0427/0,1277
Raumgruppe	P2(1)/c	wR2	0,0612/0,0771
Metrik [\AA , °]			
a	13,403(3)	α	90,000
b	8,9603(18)	β	90,000
c	7,6487(18)	γ	90,000

1) Es liegt eine pseudomeroedrische Zwillingsbildung vor. Das Verhältnis der Domänen wurde zu 0,625(1)/0,375 verfeinert

B 5.2.3 Umsetzung des Reaktionsproduktes (22) von 21 und 11 mit Triethylphosphan (31)

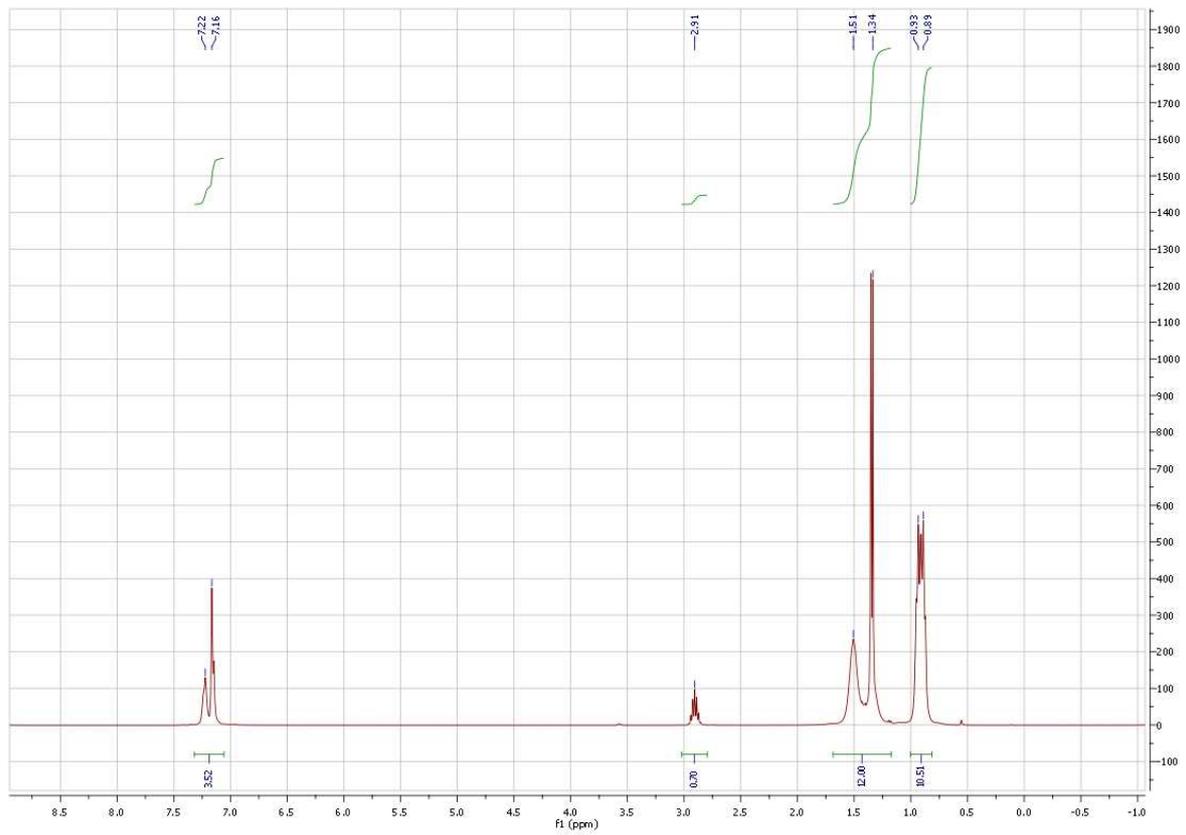
Trotz einer Vielzahl an Lösungsversuchen in polaren und apolaren Lösungsmitteln gelang es nicht, die Filterkuchen aus der Reaktion von **21** mit **11**, in Lösung zu bringen, unter anderem scheiterte dies an deren Temperaturempfindlichkeit, da oberhalb von 0 °C eine rasche Zersetzung einsetzt, einhergehend mit lila bis schwarzer Verfärbung des Feststoffes. Um das Produkt zu stabilisieren und eventuell bei höheren Lösungsmitteltemperaturen ein Solvat zu erhalten, entschied ich mich, die vermeintliche Gold(I)-Verbindung mittels einer starken weichen Base zu komplexieren. Meine Wahl fiel auf Triethylphosphan, welches schon vielseitige Anwendung bei Gold-Komplexen fand.

Die Umsetzung erfolgte unter der Annahme der Ausbildung eines 1:1 Adduktes zwischen **31** und dem vermutlich gebildeten Gold(I)phenolat, in einer auf -30 °C eingestellten Toluol-Lösung. Nach einer Rührzeit von 15 Minuten löste sich der farblose Feststoff unter gelber Färbung auf.

Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels verbleibt eine bräunliche, klare und ölige Flüssigkeit. Diese wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

B 5.2.4 NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes 22

Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR Spektrums 2 erscheinen die beiden Dublettsignale der vier Protonen des Phenolrings von 4-Isopropylphenol sowie das Septett bei 2,91 ppm und das Dublett bei 1,34 ppm der Isopropylgruppe. Im Hochfeld sind die Resonanzen der Protonen von Triethylphosphan; das Triplet der Methylgruppe bei 0,91 ppm und das Ethyl-Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 1,51 ppm zu erkennen



Spektrum 2: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 22

B 5.2.5 Einkristallstrukturanalyse von 22

Zur Züchtung von Kristallen wurde die ölige Substanz in wenig Toluol gelöst und auf -20 °C eingestellt. Über Nacht wuchsen farblose Kristalle. Das Ergebnis der röntgenkristallografischen Messung der Struktur der vorliegenden Verbindung ist in Abbildung 38 dargestellt.

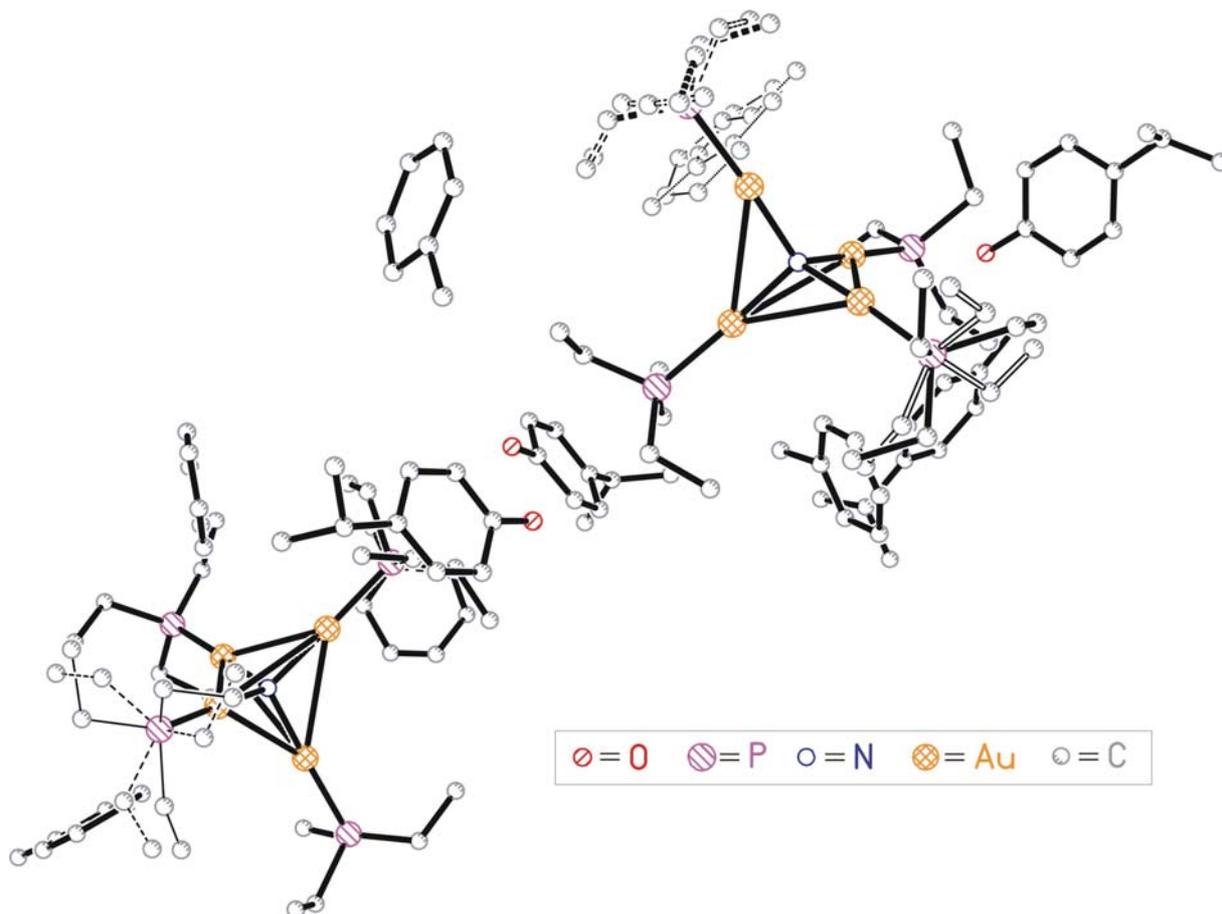


Abbildung 38: Kristallstruktur von 22

Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Kationen mit den korrespondierenden Anionen, sowie über Wasserstoffbrücken angebundene Isopropylphenol-Moleküle (Sauerstoff-Sauerstoff Abstand von $2,393\text{ Å}$) und cokrystallisiertes Toluol.

Das Zentrum der Kationen (Kation 1: siehe Abb. 40, Kation 2: siehe Abb. 41) bildet je ein Stickstoffatom (Tab. 24), das trigonal- pyramidal von vier Goldatomen koordiniert ist. Jedes Goldatom trägt ein radial ausgerichtetes Triethylphosphan-Molekül.

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen in 22

Kation	Atom	Abstand [Å]
1	N(1)-Au(1)	2,047(5)
	N(1)-Au(2)	1,994(5)
	N(1)-Au(3)	2,004(5)
	N(1)-Au(4)	2,011(5)
2	N(2)-Au(5)	2,033(5)
	N(2)-Au(6)	2,016(5)
	N(2)-Au(7)	1,999(5)
	N(2)-Au(8)	1,996(5)

Analoge Oxonium- und Ammonium-Gold(I)-Cluster wurden unter Verwendung von Tris(dimethylamino)phosphan von H. Schmidbauer et al. synthetisiert [38, 39]. Bei diesen Clustern findet man ein Dreieck aus Goldatomen, welches eine Pyramide mit Stickstoff oder Sauerstoff bildet (Abb. 39).

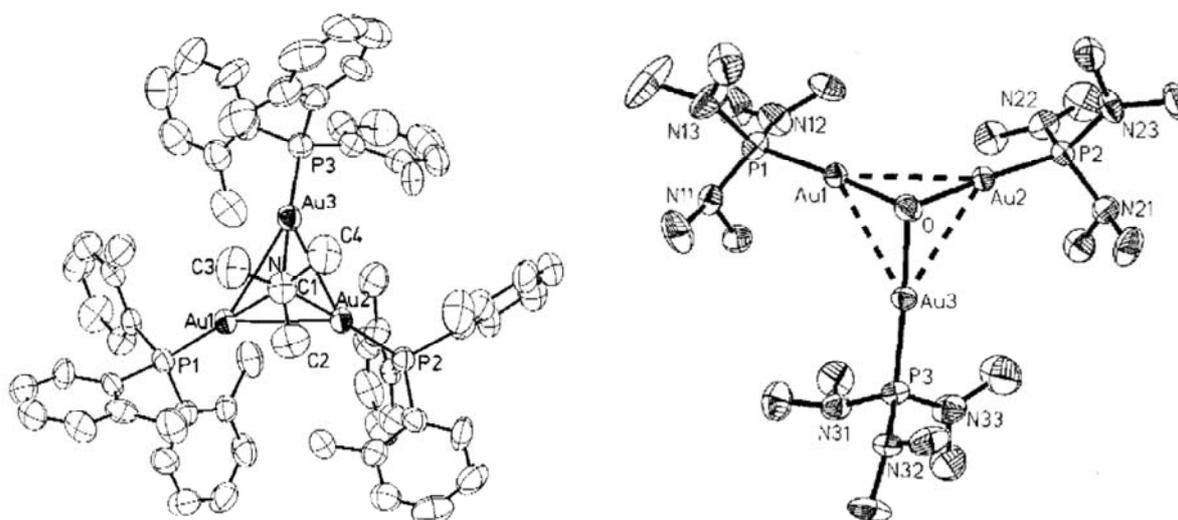


Abbildung 39: Kristallstruktur der von Schmidbauer et al. synthetisierten Gold(I)-Cluster (links aus Lit. 38, rechts aus Lit. 39)

Die Struktur der Kationen von **22** und die sperrigen Triethyl-Substituenten bedingen eine sterische Überfrachtung, die unter anderem zu einer Fehlordnung der Triethylphosphan-Liganden an Au(8) bei Kation 1 und an Au(1) und Au(2) bei Kation 2 führen.

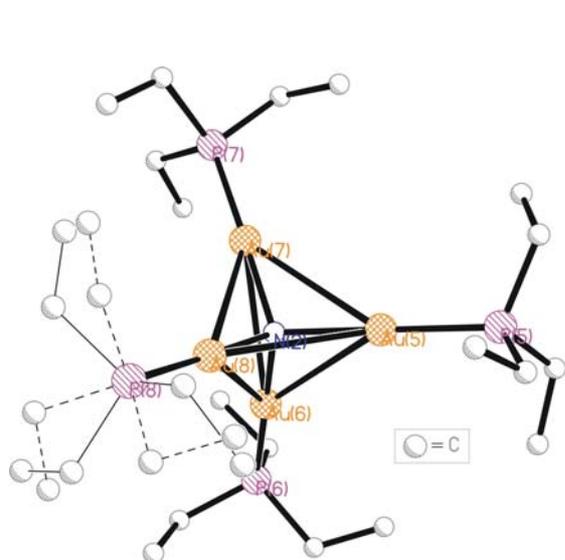


Abbildung 40: Kristallstruktur von Kation 1 aus **22**

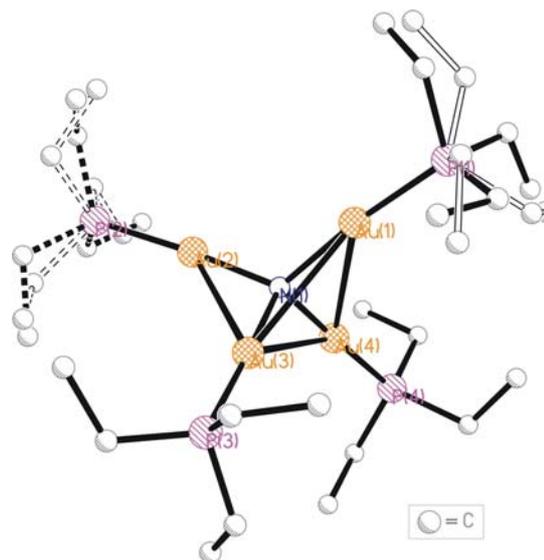


Abbildung 41: Kristallstruktur von Kation 2 aus **22**

Die Au-P Abstände in **22** liegen im zu erwartenden Bereich mit 2,218 – 2,245 Å, weisen jedoch eine größere Streuung als bei den oben genannten Verbindungen auf, dort liegen die Au-P Abstände im Bereich von 2,216(3) – 2,220(3) Å und 2,231(2) – 2,236(2) Å.

Die Abbildungen 42 und 43 zeigen die Au₄N-Gerüste der Kationen ohne die Phosphanliganden. Die Au-Au Abstände liegen im Bereich von 3,1078 – 3,344 Å und sind möglicherweise infolge einer sterischen Überladung, größer als die der von Schmidbaur et al. gefundenen Gold-Gold Kontakte mit einer Länge von 3,034 – 3,153 Å. Besonders dramatisch zeigt sich die Überfrachtung bei Kation 2, hier überlagert die sterische Spannung die aurophile Wechselwirkung zwischen Au(1) und Au(2).

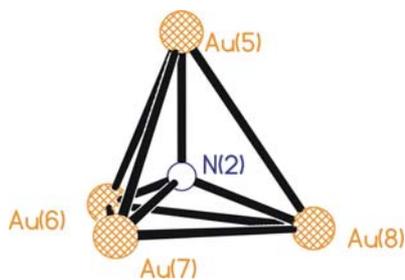


Abbildung 42: Kristallstruktur von Kation 1

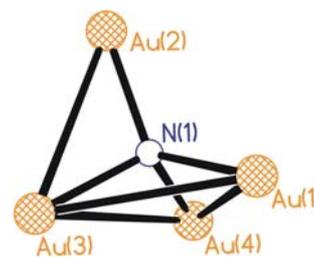


Abbildung 43: Kristallstruktur von Kation 2

Dies führt zu einem Au-Au Abstand von 3,527 Å. Bei dieser Entfernung liefert die Wechselwirkung von Au(1) und Au(2) vermutlich keinen bedeutenden Beitrag zu Stabilisierung des Clustergerüsts.

Anders als im Falle des Bis(trimethylsilyl)amid-Ions und der starken basischen Alkanolate ist die Basizität von **21** zu gering, um die an das Goldatom linear koordinierten Ammoniak-

Moleküle zu deprotonieren. Erst nach Zugabe der starken Base **31** findet offensichtlich eine vollständige Deprotonierung eines Ammoniakmoleküls statt (Gl. 20).



Reaktionsgleichung 20: Bildung von 22

Tabelle 25: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **22**

Summenformel	C ₆₃ H ₁₀₇ Au ₄ NO ₂ P ₄	Z	4
Molmasse [g/mol]	1822,24	Daten/Parameter	34451/1310
Temperatur [K]	173	GOF	0,594
Kristallsystem	Triklin	R1	0,0360/0,1528
Raumgruppe	P-1	wR2	0,0384/0,0498
Metrik [Å, °]			
a	13,193(4)	α	66,760(8)
b	25,541(5)	β	75,104(8)
c	25,170(6)	γ	87,879(9)

B 5.3.1 Synthese von Gold(I)-2,6-di-tert.-butylphenolat
(Au(NH₃)₂[OC₆H₃(C(CH₃)₃)₂]·2 NH₃) (26)

Das farblose Lithium-2,6-di-tert.-butylphenolat (**25**) löst sich nach längerer Rührzeit in flüssigem Ammoniak unter Bildung einer gelben Lösung. Gold(I)iodid ist nahezu unbegrenzt in flüssigem Ammoniak löslich und reagiert mit **25** unter Bildung eines farblosen Niederschlags. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei –40 °C gerührt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff und eine klarer Überstand.

Das gebildete Produkt **26** ist in flüssigem Ammoniak gut löslich und kann mittels Filtration in einer Schutzgasfritte bei –40 °C vom Reaktionsumpf separiert werden. Verbindung **26** ist sehr temperaturempfindlich und verfärbt sich bei Raumtemperatur rasch von farblos nach dunkelgrün bis schwarz.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus flüssigem Ammoniak bei –60 °C über Nacht, in Form von farblosen Plättchen gewonnen.

B 5.3.2 Einkristallstrukturanalyse von 26

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der farblosen Plättchen von **26** ergibt folgendes Bild (Abb. 44): Gold-2,6-tert-di-Butylphenolat liegt als Tetra-Ammoniakat, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2][\text{OAr}] \cdot 2 \text{NH}_3$, vor. Das Gold(I)-Kation ist hierbei nahezu linear von zwei Ammoniak-Molekülen koordiniert. Der Bindungswinkel N(1)-Au(1)-N(2) beträgt $178,1(3)^\circ$, mit Abständen zwischen Au(1) und N(1) von $2,043(6) \text{ \AA}$ und $2,060(6) \text{ \AA}$ von Au(1) zu N(2).

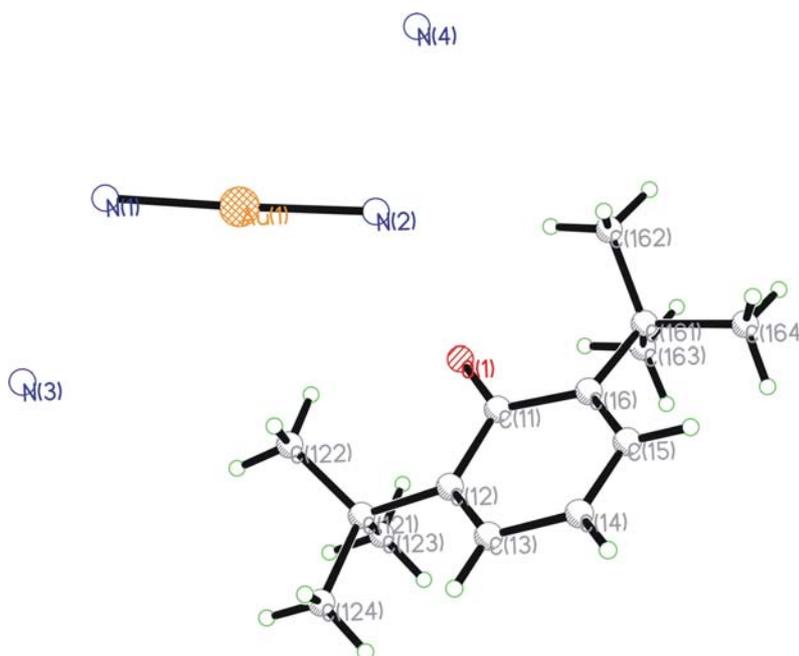


Abbildung 44: Kristallstruktur von **26**, die unterbrochenen Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Die Diammingold-Kationen sind über N-H \cdots O-Wasserstoffbrücken an die Phenolat-Gegenanionen koordiniert.

Von N(2)H₃ zu O(1) besteht eine mäßig starke Wasserstoffbrückenbindung mit einer Bindungslänge von $2,772 \text{ \AA}$. Schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit überwiegend elektrostatischem Charakter bestehen von N(1)H₃ und N(2)H₃ zu N(3) bzw. N(4), die entsprechenden Bindungslängen sind Tabelle 26 zu entnehmen.

Tabelle 26: Wasserstoffbrückenbindungen in **26**

Wasserstoffbrückenbindung	Länge [\AA]
H ₂ N(1)H \cdots N(3)	3,059
H ₂ N(2)H \cdots N(4)	3,083

Eine kovalente Bindung zwischen Au(I) und O(1) wird nicht ausgebildet, der Abstand beträgt hier 3,689 Å. Entsprechend Abbildung 45 werden entlang der kristallografischen c-Achse Stränge über O···H-N-Wasserstoffbrücken aufgebaut.

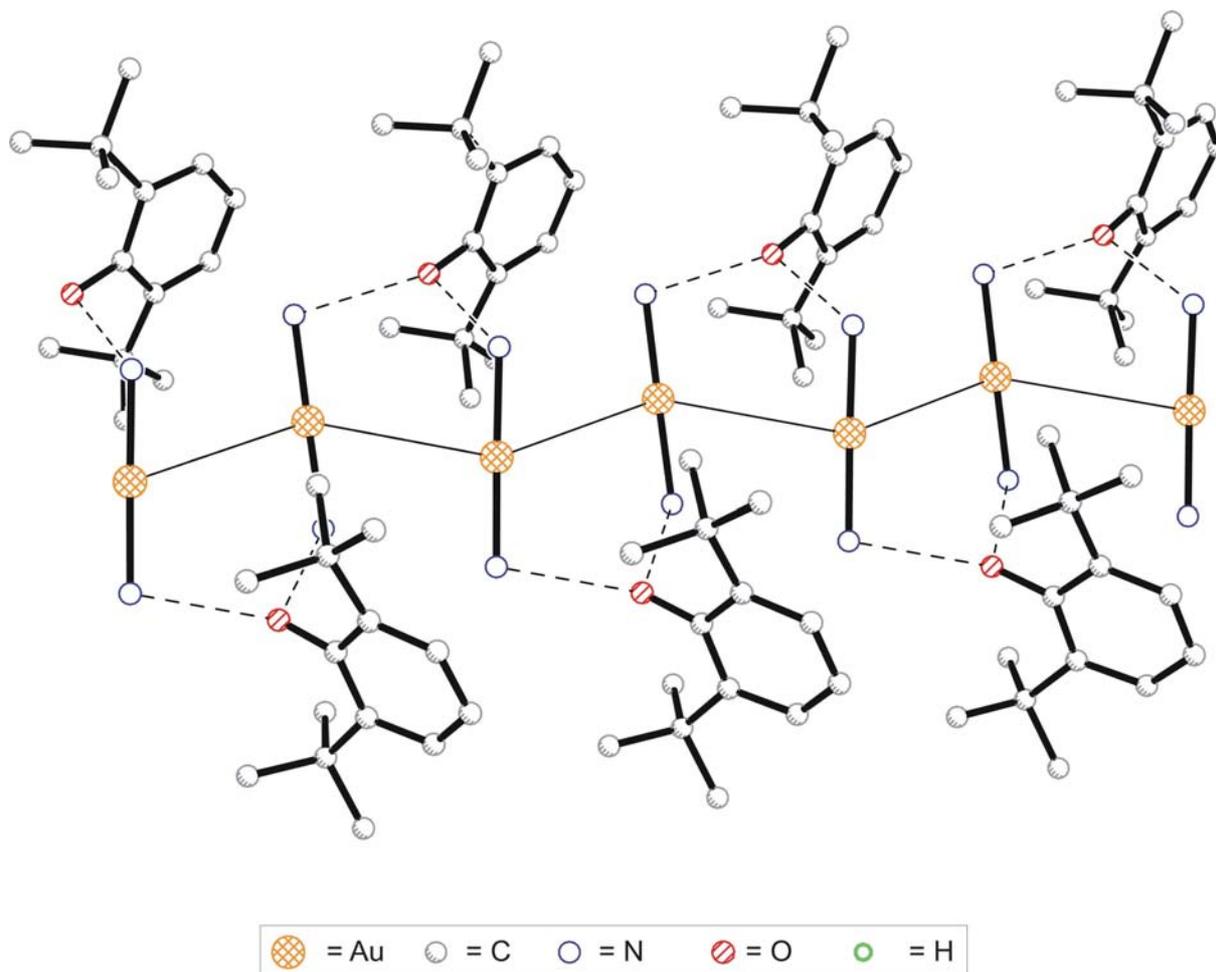


Abbildung 45: Ausbildung von Strängen in **26**, die unterbrochenen Linien stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Die sperrigen tert.-Butyl-Gruppen des Phenolates **26** bedingen ein sehr voluminöses Anion, dies dürfte unter anderem dazu führen, dass innerhalb eines Strangs der Au-Au-Abstand 3,799 Å misst, bei dieser Entfernung ist wohl nahezu keine aurophile Wechselwirkung mehr vorhanden; die längste Entfernung bei der man *noch* von einer Gold-Gold Wechselwirkung spricht, liegt bei ca. 3,6 Å ^[29].

Im Einkristall richten sich die Stränge um jeweils 90° verdreht aus (Abb. 46). In den Zwischenräumen ist kokristallisierter Ammoniak. Dieser bildet nur sehr schwache H-Brückenbindungen aus (Tab. 26), die dementsprechend keine relevanten Beiträge zur Stabilisierung des Kristalls liefern, der überwiegende Beitrag kommt von den Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Stränge.

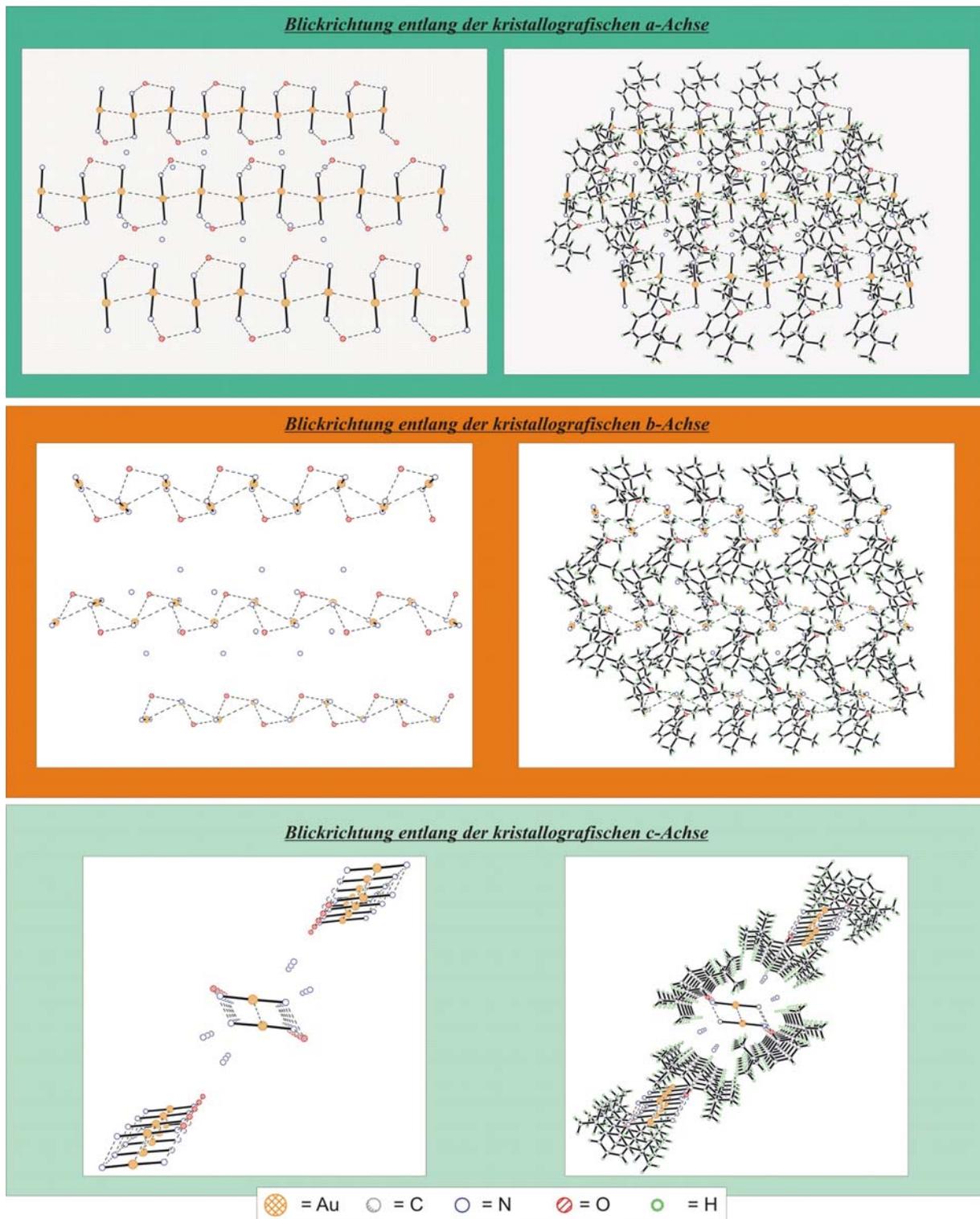


Abbildung 46: Aggregation im Einkristall von **26**

Tabelle 27: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **26**

Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ AuN ₂ O	Z	4
Molmasse [g/mol]	436,34	Daten/Parameter	5341/187
Temperatur [K]	173	GOF	0,676
Kristallsystem	Orthorhombisch	R1	0,0328/0,0744
Raumgruppe	Pna2 ₁	wR2	0,0627/0,0737
Metrik [Å, °]			
a	18,2141(11)	α	90,000
b	15,6055(9)	β	90,000
c	6,6981(4)	γ	90,000

B 5.4 Umsetzung mit Lithium-2,4,6-trimethylphenolat (23)

Gold(I)-2,4,6-trimethylphenolat (**24**) konnte sehr wahrscheinlich aus Umsetzung von **23** mit **11** erhalten werden. **23** ist ein farbloser Feststoff, der sich mäßig unter Grünfärbung in flüssigem Ammoniak löst. Mit Gold(I)iodid setzt eine rasche Reaktion ein, die Lösung entfärbt sich und ein farbloser Feststoff fällt aus.

Die Reaktionsmischung wurde mittels Schutzgasfritte bei -60 °C separiert. Aus dem Filtrat wurden über Nacht bei -50 °C farblose Nadeln auskristallisiert. Die Kristalle sind sehr temperaturempfindlich und lösen sich oberhalb von -40 °C auf. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich hierbei um Lithiumiodid handelt. Alle weiteren Versuche zur Ausnutzung von Löslichkeitstendenzen, sei es fraktionierende Kristallisation oder durch Variation des Lösemittelvolumens, lieferten generell Lithiumiodidkristalle. Die weiteren Untersuchungen richteten sich nun auf den Filterkuchen. Der farblose Feststoff ist sehr temperaturempfindlich; er verfärbt sich bei Erwärmung auf Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre schwarz und ist unlöslich sowohl in polaren aprotischen als auch apolaren Lösungsmitteln, sodass eine Identifizierung nicht gelungen ist.

Die röntgenkristallographische Identifizierung des korrespondierenden Salzes Lithiumiodid aus der Metathese-Reaktion von **11** und **23** deutet aber darauf hin, dass das gewünschte Phenolat gebildet wurde.

B 5.5. Synthese von Au[OC₆F₅] (28)

Lithiumpentafluorphenolat (**27**) ist ein farbloser Feststoff, der in flüssigem Ammoniak unlöslich ist, auch eine Erhöhung der Temperatur bis zum Siedepunkt bei -35°C führt zu keiner Verbesserung der Löslichkeit, sodass **27** als farblose Emulsion im Ammoniak vorliegt. Mit **11** reagiert es sofort unter Auflösung, es entsteht eine klare, gelbliche Lösung, frei von Niederschlag.

Eine Separation der Reaktionsprodukte mittels Filtration ist hier nicht möglich, in diesem Fall konnte ich durch Ausnutzung der schlechteren Löslichkeit von **28** gegenüber **30**, das gewünschte Phenolat mittels fraktionierender Kristallisation isolieren. Bei -60°C erhält man so farblose Latten. Sie verfärben sich bei Raumtemperatur sukzessive farblos nach gelblich über orange, grau violett zu grau. Die röntgenkristallografischen Messungen lassen mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen, dass das gewünschte Phenolat **28** entstanden ist. Ebenso wie bei **20** ist der Kristall verzwillingt oder es liegen massive Fehlorderungen vor, sodass eine zufriedenstellende Strukturverfeinerung nicht möglich ist und hier auf eine Diskussion der Messergebnisse verzichtet wird.

Tabelle 28: Daten zur Kristallstrukturanalyse von **28** bei $T=173\text{ K}$

Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁		
Metrik [\AA , $^{\circ}$]			
a	3,757(9)	α	90
b	15,14(4)	β	90,58(6)
c	25,94(6)	γ	90

B 5.6 Diskussion der Versuche zu den Umsetzungen mit Phenolaten

Die geringe Basizität der Phenolate führt, anders als bei den Alkanolaten, zu keiner nennenswerten Deprotonierung von Ammoniak und Bildung von explosiven Gold(I)phenolaten. Das Phenolat **26** mag wohl stellvertretend für die hier verwendeten Phenolate stehen. Direkte Kation-Anion-Kontakte werden nicht ausgebildet. Die schwach basischen Phenolate vermögen nicht, den Komplexliganden Ammoniak vom Goldatom zu verdrängen. Die so linear durch Ammoniakmoleküle koordinierten Gold(I)atome verbinden sich über aurophile Wechselwirkungen zu Strängen. Die Phenolate sind locker über schwache Wasserstoffbrückenbindungen entlang dieser Stränge angebunden.

Der Vergleich der $O\cdots HNH_2$ -Abstände des Alkanolats **17a** mit den Phenolaten **21a** und **26** zeigt anschaulich den Effekt der Basizität. Mit abnehmender Basizität (**17a** > **21a** > **26**) verlängert sich der Abstand zwischen der $-O\cdots H-NH_2$ H-Brückenbindung. Dies geht einher mit der Verkürzung der Wasserstoff-Stickstoff-Bindungslänge im Ammoniakmolekül.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen einiger Alkanolate und Phenolate

Verbindung	Atom-Atom-Abstand [Å]		
	$-O\cdots HNH_2$	$-O\cdots H-NH_2$	$-O\cdots NH_3$
17a	0,797	1,987	2,774
21a	1,145	1,499	2,640
26	-	-	2,743

C Experimenteller Teil

C 1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Apparaturen unter trockener Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Argon hatte die Spezifikation 4.8.

Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasser- und sauerstofffrei. Die Aufarbeitung erfolgte nach den üblichen Verfahren. Die dargestellten Produkte wurden unter Argonatmosphäre und bei – 60 bis – 75 °C gelagert.

C 1.1 Verwendete Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen absolutiert. Zum Trocknen wurde für Tetrahydrofuran (THF), Toluol und Benzol Kalium, für *n*-Pentan, Diethylether und Dimethoxyethan (DME) Lithiumaluminiumhydrid, für Ethanol Magnesium und für chlorierte Aliphaten und Nitrile, wie z.B. Chloroform oder Acetonitril, Calciumhydrid verwendet.

C 2 Spektroskopische Daten

C 2.1 NMR-Spektren

Die NMR-spektroskopischen Messungen in Lösungen wurden nach der Fourier-Transform-Methode mit dem Spektrometer DRX 400 der Firma Biospin durchgeführt. Durch eine technische Umstellung der Larmorfrequenzen wurden pro Kern abhängig vom Messdatum – zwei verschiedene Messfrequenzen verwendet:

^1H : 400,31 MHz bzw. 400,13 MHz

^{13}C : 100,66 MHz bzw. 100,61 MHz

^{29}Si : 79,53 MHz bzw. 79,79 MHz

^7Li : 155,575 MHz

Ein positives Vorzeichen für δ steht für eine Verschiebung zu tiefem Feld. Als Referenzsubstanz für die chemischen Verschiebungen in den ^1H und ^{13}C -Spektren wurde –

wenn nicht anders angegeben – Hexadeuterobenzol C₆D₆ (¹H: δ = 7,15 ppm, ¹³C: δ = 128,02 ppm), bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) mit δ = 0 ppm) verwendet ^[1]. In Fällen, bei denen sich Substanzen nicht in Benzol lösten, wurde auf andere deuterierte Lösungsmittel zurückgegriffen, wie z.B. Aceton-d₆ (¹H: δ= 2,05 ppm, ¹³C δ= 30,83 ppm), DMSO-d₆ (¹H: δ= 2,50 ppm, ¹³C: δ= 39,43 ppm), THF-d₈ (¹H: δ= 1,73; 3,58 ppm, ¹³C: δ= ??? ppm), Acetonitril-d₃ (¹H: δ= 1,94 ppm, ¹³C: δ= 1,39; 118,4 ppm) oder auch Methanol-d₄ (¹H: δ = 3,31; 4,87 ppm, ¹³C: 49,15 ppm). Für die Multiplizität der Resonanzsignale wurden folgende Abkürzungen benutzt:

s= Singulett, d= Dublett, t= Triplett, qa= Quartett. Für höhere oder nicht klar definierbare Multiplizitäten wurde die Abkürzung m= Multipllett verwendet.

Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde die Software MestReNova der Firma Mestrelab Research S.L. herangezogen.

C 2.2 Kristallstrukturanalysen

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden Einkristalle unter Argonatmosphäre aus dem Schlenk Kolben entnommen und mit Nujol bedeckt. Unter dem Lichtmikroskop, ausgerüstet mit einer Tieftemperaturkühleinheit, wurden Kristalle ausgewählt und mit einer Glasfaser-Schleife gefangen.

Zur Sammlung der Datensätze diente ein SMART CCD-Diffraktometer der Firma BRUKER AXS mit Niedertemperatureinheit, dabei wurde Mo-K_α-Strahlung mit der Wellenlänge λ = 71,073 pm verwendet.

Nach Durchführung von Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Kristallstrukturen mit direkten Methoden gelöst und mit Kleinste-Fehler-Quadrat-Methoden verfeinert. Hierzu wurde das Programmpaket SHELXTL Version 5.1 (1998) verwendet. Die Gütefaktoren berechnen sich wie folgt:

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

$$wR2 = \left\{ \frac{\sum w \cdot (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum (w \cdot (F_0)^2)^2} \right\}^{1/2}$$

¹ Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I., *Organometallics* **2010**, 29, 2176 – 2179.

Bei der Verfeinerung der schweren Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter verwendet, während die Wasserstoffatome isotrop behandelt wurden. Die angegebenen 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 aufgeführte äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

C 3 Synthesen

C 3.1 Darstellung der Münzmetallhalogenide

C 3.1.1 Darstellung von Silberchlorid ($M = 143,32 \text{ g/mol}$) (6)

In einem 250 ml Becherglas werden 2,18 g (0,013 mol) Silbernitrat in 50 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Unter Rühren gibt man nun solange konzentrierte Salzsäure hinzu, bis kein Silberchlorid mehr ausfällt. Der ausgefallene Feststoff wird mittels Filtration über ein Faltenfilter von der Lösung separiert.

Der Filterkuchen wird zur Reinigung mehrmals mit vollentsalztem Wasser ausgespült, und anschließend zur Vortrocknung mit Aceton gespült. Die Restfeuchte wird im Hochvakuum bei 100 °C entfernt.

Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 1,72 g (0,01 mol / 92 % der Theorie) eines farblosen Feststoffes.

C 3.1.2 Darstellung von Silberbromid ($M = 187,77 \text{ g/mol}$) (7)

In einem 250 ml Becherglas werden 1,95 g (0,01 mol) Silbernitrat in 50 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Unter Rühren gibt man nun solange gelöste Bromwasserstoffsäure hinzu, bis kein Silberbromid mehr ausfällt. Der ausgefallene Feststoff wird mittels Filtration über ein Faltenfilter von der Lösung separiert.

Der Filterkuchen wird zur Reinigung mehrmals mit vollentsalztem Wasser ausgespült, und anschließend zur Vortrocknung mit Aceton gespült. Die Restfeuchte wird im Hochvakuum bei 100 °C entfernt.

Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 1,88 g (0,01 mol / 90 % der Theorie) eines Feststoffes.

C 3.1.3 Darstellung von Silberiodid ($M = 234,77 \text{ g/mol}$) (8)

In einem 250 ml Becherglas werden 2,17g (0,013 mol) Silbernitrat in 50 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Unter Rühren gibt man nun solange Kaliumiodid hinzu, bis kein Silberiodid

mehr ausfällt. Der ausgefallene Feststoff wird mittels Filtration über ein Faltenfilter von der Lösung separiert.

Der Filterkuchen wird zur Reinigung mehrmals mit vollentsalztem Wasser ausgespült, und anschließend zur Vortrocknung mit Aceton gespült. Die Restfeuchte wird im Hochvakuum im bei 100 °C entfernt.

Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 2,79 g (0,01 mol / 93 % der Theorie) eines farblosen Feststoffes.

C 3.2.1 Darstellung von Tetrachlorogoldsäure (M= 312,77 g/mol) (1)

In einem 250 ml Rundkolben werden 20.34 g (0,12 mol) Gold vorgelegt. Das vorgelegte Gold wird in 100 ml Königswasser unter Rühren und Rückfluss bei 80 °C im Ölbad über Nacht stehen gelassen; es entsteht eine tiefgelbe Lösung.

Die überschüssige Salpetersäure wird mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Die Reaktionslösung wird abdestilliert, und der Rückstand aus Tetrachlorogoldsäure (1) wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute : 36,39 g (0,12 mol / 99,9 % der Theorie) eines gelben kristallinen Feststoffes.

C 3.2.2 Darstellung von Goldstaub (M= 169,97 g/mol) (2)

In einem 500 ml Becherglas werden 27,19 g (0,07 mol) von 1 in 250 ml destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser gelblichen Lösung gibt man den zweifachen Überschuss an Zinkpulver (0,28 mol). Man lässt die Reaktionsmischung unter Rühren über Nacht stehen. Mit fortschreitender Reaktion entfärbt sich das Reaktionsgemisch von gelb über braun nach farblos und es fällt ein grauer Feststoff aus. Dieser besteht zum größten Teil aus Goldstaub und überschüssigem Zinkpulver.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch über einer G4-Glasfritte filtriert und der Filterkuchen mit destilliertem Wasser gespült. Zur Entfernung des überschüssigen Zinks aus dem Filterkuchen, spült man diesen mit heißer konzentrierter Salzsäure. Nach erfolgter

Entfernung spült man den Filterkuchen noch mit destilliertem Wasser. Man erhält gelbbraunen Goldstaub (2).

Ausbeute : 11,89 g (0,07 mol / 99,9 % der Theorie) eines gelbbraunen Feststoffes.

C 3.2.3 Darstellung von Goldchlorid ($M= 232,42 \text{ g/mol}$) (9)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1,95 g (0,0099 mol) Goldstaub (2) in 20 ml Königswasser gelöst. Die klare gelbe Lösung wird im Ölbad bei 100 °C im Hochvakuum eingengt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erstarrt die Lösung zu einer tiefroten Masse. Zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure wird die Masse in 3 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und wieder bis zur Trockene eingengt. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt.

Die nun salpetersäurefreie kristalline Tetrachlorogoldsäure wird für eine 1 h im Ölbad bei 130 °C im Hochvakuum pyrolysiert. Man erhält einen zitronengelben Feststoff (9).

Ausbeute : 1,88 g (0,008 mol / 82 % der Theorie) eines schwach-gelben licht-, luft- und temperaturempfindlichen Feststoffes.

C 3.2.4 Darstellung von Goldbromid ($M= 323,87 \text{ g/mol}$) (10)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1,74 g (0,009 mol) Goldstaub (2) vorgelegt. Hierzu fügt man 5 ml Brom und lässt das Reaktionsgemisch über Nacht, dicht verschlossen, rühren. Nach beendeter Reaktion wird das Brom bei Raumtemperatur an der Atmosphäre abgedampft. Es verbleibt ein dunkler, tiefvioletter Feststoff von Goldtribromid.

Das Goldtribromid wird durch vierstündige Pyrolyse im Ölbad bei 100 °C und Hochvakuum in Goldbromid zersetzt.

Man erhält einen braun-gelben Feststoff.

Ausbeute : 2,38 g (0,009 mol / 97 % der Theorie) eines braun-gelblichen licht-, luft- und temperaturempfindlichen Feststoffes.

C 3.2.5 Darstellung von Goldiodid ($M = 323,87 \text{ g/mol}$) (**11**)

In einem 500 ml Schlenkkolben wird der 1,5 fache Überschuss an Iod ($31,00 \text{ g} = 0,12 \text{ mol}$) und Kaliumiodid ($20,30 \text{ g} = 0,12 \text{ mol}$) in 250 ml destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser tiefbraunen Lösung werden $16,0 \text{ g}$ ($0,08 \text{ mol}$) **2** gegeben. Die Reaktionslösung wird für zwei Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein goldbrauner Niederschlag aus größtenteils Goldiodid und braune Nadeln aus elementarem Iod.

Zur weiteren Aufarbeitung des Niederschlages wird die Reaktionslösung über einer G4-Glasfritte filtriert. Das überschüssige Iod wird durch Spülen mit Diethylether aus dem Filterkuchen entfernt. Das so erhaltene Produkt ist eine Mischung aus goldbraunem Goldiodid und nicht reagiertem Goldstaub. Zur vollständigen Entfernung des Wassers wird der Feststoff im Hochvakuum, unter Ausschluss von Licht und bei Raumtemperatur, getrocknet.

Zur Reindarstellung von **11** wird die getrocknete Produktmischung in einen 250 ml Schlenkkolben überführt und in 70 ml Ammoniak gelöst. Die farblose Lösung mit goldfarbenem Niederschlag wird bei -40 °C im Ethanol-Kältebad für zwei Stunden gerührt. Anschließend wird der Niederschlag über eine G4-Schutzgasfritte aus der Ammoniaklösung entfernt. Das Ammoniak wird im Hochvakuum unter Lichtausschluss und mit anfänglicher Kühlung, im Ethanolbad (-25 °C), entfernt.

Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute : $17,15 \text{ g}$ ($0,05 \text{ mol}$ / 65% der Theorie) eines gelben licht-, luft- und temperaturempfindlichen Feststoffes.

C 4 Darstellung der Münzmetallcyanide

C 4.1 Darstellung von Kupfercyanid ($M = 89,56 \text{ g/mol}$) (12)

In einem 250 ml Becherglas werden 4,07 g (0,016 mol) Kupfer(II)sulfat in 100 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Unter Rühren gibt man nun 2,12 g (0,032 mol) Kaliumcyanid hinzu. Das Kupfercyanid fällt als farbloser Feststoff aus, und wird mittels Filtration über einen Faltenfilter von der Lösung separiert.

Der Filterkuchen wird zur Reinigung mehrmals mit vollentsalztem Wasser ausgespült, und anschließend zur Vortrocknung mit Aceton gespült. Die Restfeuchte wird unter Hochvakuum im Ölbad bei 50 °C entfernt.

Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 2,87 g (0,032 mol / 99 % der Theorie) eines farblosen licht-, luft- und temperaturunempfindlichen Feststoffes.

C 4.2 Darstellung von Silbercyanid ($M = 222,98 \text{ g/mol}$) (13)

In einem 250 ml Becherglas werden 1,92g (0,013 mol) Silbernitrat in 50 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Unter Rühren gibt man nun 0,74g (0,013 mol) Kaliumcyanid hinzu. Das Silbercyanid fällt als farbloser Feststoff aus, und wird mittels Filtration über einen Faltenfilter von der Lösung separiert.

Der Filterkuchen wird zur Reinigung mehrmals mit vollentsalztem Wasser ausgespült, und anschließend zur Vortrocknung mit Aceton gespült. Die Restfeuchte wird unter Hochvakuum im Ölbad bei 50 °C entfernt.

Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 1,2g (0,009 mol / 79 % der Theorie) eines farblosen licht-, luft- und temperaturunempfindlichen Feststoffes.

C 4.3 Darstellung von Goldcyanid ($M = 222,98 \text{ g/mol}$) (14)

In einem 250 ml Becherglas werden 1,59 g (0,0244 mol) Kaliumcyanid in vollentsalztem Wasser aufgelöst, und anschließend 1,2 g (0,0061 mol) **2** hinzugefügt. Unter Einblasung von Druckluft lässt man die Reaktionsmischung über Nacht rühren. Der Goldstaub wird nach und nach aufgelöst und es entsteht eine farblose Lösung aus Kalium-dicyanogold.

Zur Darstellung des Goldcyanids, wird die Lösung nun in einen 100 ml Dreihalskolben, mit Rührfisch, zwei angeschlossenen Waschflaschen und Druckluftzuleitung überführt. Zu dieser Lösung werden über ein Septum bei Raumtemperatur 3 ml konz. Salzsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird im Ölbad auf 50 °C erhitzt, wobei nach und nach Blausäure entsteht. Diese wird mittels Druckluft in die mit 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllte Waschflasche getrieben, und anschließend über die zweite Waschflasche mit Eisen(II)sulfatlösung ausgeblasen.

Nach gut einer halben Stunde ist nahezu alles Goldcyanid als zitronengelber Feststoff ausgefallen und es ist keine Blausäure-Entwicklung mehr festzustellen. Zur Sicherstellung der Vollständigkeit der Reaktion, lässt man das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei 50 °C rühren.

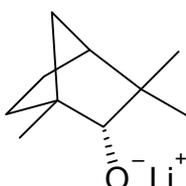
Nach beendeter Reaktion dampft man die Lösung vollständig ein, entfernt das in Wasser gutlösliche Kaliumchlorid vom schwerlöslichen Goldcyanid mittels Spülen des Trockenrückstandes auf einem Faltenfilter mit vollentsalztem Wasser. Anschließend wird der Filterrückstand mit Aceton mehrmals ausgespült und im Hochvakuum getrocknet.

Man erhält einen zitronengelben Feststoff.

Ausbeute : 0,83g (0,004 mol / 61 % der Theorie) eines zitronengelben Feststoffes.

C 5 Darstellung der Lithiumalkanolate

C 5.1 Darstellung von Lithium(1R)-endo-(+)fencholat [Lithium 1,3,3-Trimethyl-2-nor-bornanolat] (M= 160,19 g/mol) (17)



Lithium(1R)-endo-(+)fencholat

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 5 g (0,03 mol) (1R)-endo-(+)-Fenchol in 30 ml getrocknetem n-Pentan gelöst. Die so entstandene farblose Lösung wird im Ethanolbad auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Über eine Pipette werden langsam 12,96 ml 2,5M Butyllithium-Lösung in n-Hexan (0,03 mol) zur Fenchollösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt.

Nach beendeter Reaktion wird das n-Pentan im Hochvakuum abdestilliert. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Dieser wird in 10 ml Toluol bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb eines Tages umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 4,05 g (0,03 mol / 79 % der Theorie) eines farblosen luftempfindlichen Feststoffes.

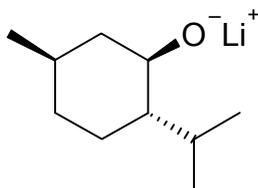
$^1\text{H-NMR}$ (d8-THF):

$\delta = 0,77 - 1,06$ (m, 10H), 1,42 (m, 3H), 1,59 (m, 3H), 3,46 (s, 1H, HCO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d8-THF):

$\delta = 21,84$ (s, 1C, CCH₃), 22,63 (s, 1C, C(CH₃)₂), 27,09 (s, 1C, C(CH₂)₂CH), 27,79 (s, 1C, C(CH₂)₂CH), 31,95 (s, 1C, C(CH₃)₂), 40,71 (s, 1C, C(CH₃)₂), 42,00 (s, 1C, CHCH₂C), 49,47 (s, 1C, CHCH₂), 51,50 (s, 1C, H₃CCCH₂), 89,49 (s, 1C, CHO)

$^7\text{Li-NMR}$ (d8-THF): $\delta = -1,21$

C 5.2 Darstellung von Lithium L(-)-mentholat [Lithium (1R,2S,5R)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanolat] (M= 162,21 g/mol) (**18**)

Lithium L(-)-mentholat

In einem 250 ml Schlenk Kolben werden 5 g (0,03 mol) L(-)-Menthol in 30 ml getrocknetem n-Pentan gelöst. Die so entstandene farblose Lösung wird im Ethanolbad auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Über eine Pipette werden langsam 12,96 ml 2,5M Butyllithium-Lösung in n-Hexan (0,03 mol) zur Menthollösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt.

Die Reaktionsmischung wird über einer G4-Schutzgasfritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit getrocknetem n-Pentan durchgespült und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 3,49 g (0,02 mol / 67 % der Theorie) eines farblosen luftempfindlichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (d8-THF):

$\delta = 0,70 - 1,00$ (m, 13H); 1,37 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,49 (m, 1H, CH_2); 1,63 (m, 1H, CH_2); 1,90 (m, 1H, CH_2); 2,32 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,28 (dt, 3H, COH)

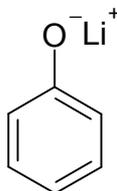
$^{13}\text{C-NMR}$ (d8-THF):

$\delta = 16,37$ (s, 1C, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 22,81 (s, 1C, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 23,55 (s, 1C, CH_3); 24,02 (s, 1C, CH_2); 26,77 (s, 1C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 33,38 (s, 1C, CH_3CH); 36,96 (s, 1C, CH_2); 51,66 (s, 1C, CH_2); 54,97 (s, 1C, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 73,24 (s, 1C, OCH)

$^7\text{Li-NMR}$ (d8-THF): $\delta = -1,56$

C 6 Darstellung der Lithiumphenolate

C 6.1 Darstellung von Lithiumphenolat (M= 100,04 g/mol) (19)



Lithiumphenolat

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 3,01 g (0,03 mol) Phenol in 30 ml getrocknetem THF gelöst. Die so entstandene gelbliche Lösung wird im Ethanolbad auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Über eine Pipette werden langsam 12,96 ml 2,5M Butyllithium-Lösung in n-Hexan (0,03 mol) zur Phenol-Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt, man erhält eine tiefbraune Lösung, ohne Niederschlag. Das überstehende THF wird im Hochvakuum abgezogen. Es verbleibt ein braunes Öl. Zur weiteren Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt mit getrocknetem n-Pentan aufgeschwemmt, und mit einer G4-Schutzgasfritte separiert. Der Filterkuchen wird mehrmals mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 2,00 g (0,02 mol / 63 % der Theorie) eines farblosen luftempfindlichen Feststoffes.

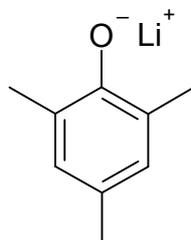
$^1\text{H-NMR}$ (d8-THF):

$\delta = 6,35$ (t, 1H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$); $6,57$ (d, 2H, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$); $6,94$ (t, 2H, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d8-THF):

$\delta = 114,28$ (s, 1C, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$); $119,97$ (s, 2C, CH_{Ar}); $129,79$ (s, 2C, CH_{Ar}); $168,26$ (s, 1C, OC_{Ar})

$^7\text{Li-NMR}$ (d8-THF): $\delta = -1,21$

C 6.2 Darstellung von Lithium-2,4,6-trimethylphenolat (M= 142,14 g/mol)
(23)

Lithium-2,4,6-trimethylphenolat

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 4,36 g (0,03 mol) 2,4,6-Trimethylphenol in 30 ml getrocknetem Toluol gelöst. Die so entstandene farblose Lösung wird auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ethanolbad eingestellt. Über eine Pipette werden langsam 12,96 ml 2,5M Butyllithium-Lösung in n-Hexan (0,03 mol) zur 2,4,6-Trimehtylphenol-Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt.

Die Reaktionsmischung wird über einer G4-Schutzgasfritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit getrocknetem Toluol durchgespült und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 4,25 g (0,03 mol / 99 % der Theorie) eines farblosen luftempfindlichen Feststoffes.

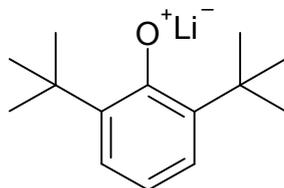
$^1\text{H-NMR}$ (d8-THF, 400,31 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$):

$\delta = 2,06$ (s, 3H, *p*-ArCH₃); 2,13 (s, 6H, *o*-ArCH₃); 6,53 (s, 2H, *m*-CH_{Ar})

$^{13}\text{C-NMR}$ (d8-THF, 100,66 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$):

$\delta = 18,46$ (s, 2C, *o*-ArCH₃); 20,74 (s, 1C, *p*-ArCH₃); 119,16 (s, 1C, *p*-CC_{Ar}); 124,7 (s, 2C, *o*-CC_{Ar}); 128,91 (s, 2C, *m*-CH_{Ar}); 164,26 (s, 1C, OC_{Ar})

$^7\text{Li-NMR}$ (d8-THF, 400 MHz): $\delta = -1,52$

C 6.3 Darstellung von Lithium-2,6-tert-dibutylphenolat (M= 212,27 g/mol)
(25)

Lithium-2,6-di-tert-butylphenolat

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 6,6 g (0,03 mol) 2,6-di-tert-butylphenol in 30 ml getrocknetem n-Pentan gelöst. Die so entstandene farblose Lösung wird im Ethanolbad auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Über eine Pipette werden langsam 12,96 ml 2,5M Butyllithium-Lösung in n-Hexan (0,03 mol) zur 2,6-di-tert-butylphenol-Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt.

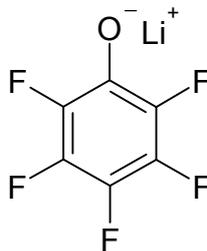
Die Reaktionsmischung wird über einer G4-Schutzgasfritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit getrocknetem n-Pentan durchgespült und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 5,85 g (0,03 mol / 86 % der Theorie) eines farblosen luftempfindlichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (d8-THF, 400,31 MHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

$\delta = 1,41$ (s, 18H, *o*-ArC(CH₃)₃); 6,03 (t, 1H, *p*-CH_{Ar}); 6,85 (d, 2H, *m*-CH_{Ar})

$^7\text{Li-NMR}$ (d8-THF, 400 MHz): $\delta = -1,51$

C 6.4 Darstellung von Lithiumpentafluorphenolat ($M= 190,06 \text{ g/mol}$) (27)

Lithiumpentafluorphenolat

In einem 250 ml Schlenk Kolben werden 2,36 g (0,01 mol) Pentafluorphenol in 40 ml getrocknetem Toluol gelöst. Die so entstandene farblose Lösung wird im Ethanolbad auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Über eine Pipette werden langsam 5,2 ml 2,5M Butyllithium-Lösung in n-Hexan (0,01 mol) zur Pentafluorphenol-Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt.

Die Reaktionsmischung wird über einer G4-Schutzgasfritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit getrocknetem Toluol durchgespült und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausbeute : 2,25 g (0,01 mol / 92 % der Theorie) eines farblosen luftempfindlichen Feststoffes.

$^{13}\text{C-NMR}$ (d8-THF, 100,66 MHz, 25 $^\circ\text{C}$):

$\delta = 128,49$ (s, 1C, CF_{Ar}); $130,79$ (s, 1C, CF_{Ar}); $138,47$ (s, 1C, CF_{Ar}); $140,83$ (s, 1C, CF_{Ar}); $143,15$ (s, 1C, CF_{Ar}); $145,05$ (s, 1C, OC_{Ar})

$^7\text{Li-NMR}$ (d8-THF, 400 MHz): $\delta = -1,69$

C 7 Die Ammoniakate der Münzmetallhalogenide

C 7.1 Darstellung des Kupferchlorid-Ammoniak-Adduktes (**3a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 4,21 g (0,022 mol) Kupferchlorid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Das Kupferchlorid ist schwer löslich und man erhält eine farblose Suspension.

Nach einer Woche bei -60 °C im Kühlschrank entstehen neben dem ungelösten Kupferchlorid farblose Kristalle des Ammoniak-Adduktes.

C 7.2 Darstellung des Kupferbromid-Ammoniak-Adduktes (**4a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 2,74 g (0,019 mol) Kupferbromid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Das Kupferbromid ist schwer löslich und man erhält eine farblose Suspension.

Die Suspension wird für eine Woche bei -60 °C im Kühlschrank gelagert. Es entstehen farblose Kristalle des Ammoniak-Adduktes.

C 7.3 Darstellung des Kupferiodid-Ammoniak-Adduktes (**5a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 1,22 g (0,006 mol) Kupferiodid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Es entsteht eine farblose Lösung.

Über Nacht bilden sich bei -75 °C farblose Nadeln.

C 7.4 Darstellung des Silberchlorid-Ammoniak-Adduktes (**6a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 1,72 g (0,012 mol) Silberchlorid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Das Silberchlorid ist schwer löslich und man erhält eine farblose Suspension.

Nach einer Woche bei -60 °C im Kühlschrank entstehen neben dem ungelösten Silberchlorid farblose Kristalle des Ammoniak-Adduktes.

C 7.5 Darstellung des Silberbromid-Ammoniak-Adduktes (**7a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 1,88 g (0,010 mol) Silberbromid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Das Silberbromid ist schwer löslich und man erhält eine farblose Suspension.

Die Suspension wird für eine Woche bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank gelagert.

Es entstehen farblose Kristalle des Ammoniak-Adduktes.

C 7.6 Darstellung des Silberiodid-Ammoniak-Adduktes (**8a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 1,10 g (0,005 mol) Silberiodid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Es entsteht eine farblose Lösung.

Über Nacht bilden sich bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Nadeln.

C 7.7 Darstellung des Goldiodid-Ammoniak-Adduktes (**11a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 0,73 g (0,002 mol) Goldiodid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Es entsteht eine farblose Lösung.

Über Nacht bilden sich bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Nadeln.

C 8 Die Ammoniak-Addukte der Münzmetallcyanide

C 8.1 Darstellung des Silber(I)cyanid-Ammoniak-Adduktes (**13a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 1,2 g (0,009 mol) Silber(I)cyanid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Das Silber(I)cyanid löst sich sehr gut in Ammoniak. Während des Lösevorgangs verfärbt sich der Feststoff von gelb nach farblos. Man erhält eine farblose Lösung.

Über Nacht bilden sich bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Plättchen.

C 8.2 Darstellung des Gold(I)cyanid-Ammoniak-Adduktes (**14a**)

In einem 20 ml Schlenkkolben werden 0,83 g (0,004 mol) Gold(I)cyanid vorgelegt. Nun kondensiert man 5 ml Ammoniak ein. Das Gold(I)cyanid löst sich sehr gut in Ammoniak. Während des Lösevorgangs verfärbt sich der Feststoff von gelb nach farblos. Es entsteht eine farblose Lösung.

Über Nacht bilden sich bei -75 °C farblose Plättchen.

C 9 Versuche zur Darstellung heterometallischer Salze der Münzmetalliodide

C 9.1 Versuch zur Darstellung des Doppelsalzes $\text{CuAg(I)}_2 \cdot x \text{NH}_3$

In einem 20 ml Schlenkrohr werden 0,78 g (0,003 mol) Silber(I)iodid (**8**) vorgelegt. Nun kondensiert man 10 ml Ammoniak ein. **8** ist sehr gut löslich in Ammoniak. Es entsteht eine farblose Lösung.

Im Ethanolbad wird die Lösung auf -50 °C eingestellt und 0,63 g Kupfer(I)iodid (0,003 mol) werden hinzugegeben. Die farblose Lösung färbt sich sofort tiefblau ein und an der Kolbenwand scheidet sich ein Goldspiegel ab. Das Lösungsmittelvolumen wird im Vakuum auf 5 ml reduziert, und die aufkonzentrierte Reaktionsmischung über Nacht bei -60 °C im Kühlschrank verwahrt. Es entstehen farblose lattenförmige Kristalle, die röntgendiffraktometrische Messung identifizierte diese als das Ammoniakat von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (**29**).

C 9.2 Versuch zur Darstellung des Doppelsalzes $\text{CuAu(I)}_2 \cdot x \text{NH}_3$

In einem 20 ml Schlenkrohr werden 1,00 g (0,003 mol) Gold(I)iodid (**11**) vorgelegt. Nun kondensiert man 10 ml Ammoniak ein. **11** löst sich sehr gut in Ammoniak. Es entsteht eine farblose Lösung.

Im Ethanolbad wird die Lösung auf -50 °C eingestellt und 0,59 g Kupfer(I)iodid (0,003 mol) werden hinzugegeben. Die farblose Lösung färbt sich sofort tiefblau ein und an der

Kolbenwand scheidet sich ein Goldspiegel ab. Das Lösungsmittelvolumen wird im Vakuum auf 5 ml reduziert, und die aufkonzentrierte Reaktionsmischung über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank verwahrt. Es entstehen farblose lattenförmige Kristalle, die röntgenspektroskopische Messung identifizierte diese als Verbindung **29**.

C 9.3 Versuch zur Darstellung des Doppelsalzes $\text{AgAu(I)}_2 \cdot x \text{NH}_3$

In einem 30 ml Schlenkrohr werden 0,60 g (0,019 mol) von **11** vorgelegt. Nun kondensiert man 10 ml Ammoniak ein. **11** löst sich sehr gut in Ammoniak. Es entsteht eine farblose Lösung.

Im Ethanolbad wird die Lösung auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt und 0,43 g (0,019 mol) von **8** werden hinzugegeben. Ebenso wie das Iodid **11** ist **8** sehr gut löslich in flüssigem Ammoniak. Nach der Zugabe ist keine Reaktion zu erkennen, die Lösung bleibt klar und farblos. Das Lösungsmittelvolumen wird im Vakuum auf 5 ml reduziert, und die aufkonzentrierte Reaktionsmischung über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank verwahrt. Es bilden sich farblose lange nadelförmige Kristalle. Röntgenspektroskopische Untersuchungen ergaben, dass es sich hierbei um das Ammoniakat **11a** handelt.

C 10 Versuche zur Darstellung von Gold(I)-amiden und -alkanolaten

C 10.1 Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (**15**) mit AuI (**11**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,74 g (0,0044 mol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid **15** vorgelegt. Unter Stickstoff-Kühlung werden nun ca. 30 ml NH_3 einkondensiert und unter Rühren im Ethanolbad bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut. **15** löst sich nach ungefähr einer Stunde Rührzeit bei der eingestellten Temperatur ohne Einfärbung der Lösung fast vollständig auf. Nun werden 1,43 g (0,0044 mol) von **11** hinzugegeben. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag mit klarem Überstand. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man für eine weitere Stunde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Reaktionslösung rühren.

Der Feststoff wird mit einer G4-Schutzgasfritte bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank von der Reaktionslösung separiert.

Das klare Filtrat wird über Nacht bei -75 °C verwahrt, dabei bildet sich ein feiner schneeartiger Niederschlag, der in flüssigem Ammoniak unlöslich ist. Zur erneuten Separation wird abermals mit einer G4-Schutzgasfritte filtriert. Das klare farblose Filtrat wird auf ungefähr 5 ml eingengt und bei -75 °C stehen gelassen. Über Nacht wachsen klare farblose Kristalle die röntgenspektroskopisch untersucht werden konnten. Hierbei handelt es sich um das Ammoniakat von LiI (**30**).

Der farblose Filterkuchen aus der ersten Filtration wurde im Hochvakuum getrocknet. Er zersetzt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur oder bei Luftkontakt unter Verfärbung von grau über lila zu schwarz, ist nahezu unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und reagiert explosiv bei Berührung, sodass sich die Charakterisierung sehr kompliziert gestaltet und nicht realisiert werden konnte.

C 10.2 Umsetzung von AuI (**11**) mit Lithium-tert.-butanolat (**16**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,343 g (0,003 mol) des Amids **16** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 30 ml Ammoniak einkondensiert und auf -50 °C im Ethanolbad eingestellt. **16** löst sich rückstandfrei ohne Einfärbung des Lösungsmittels auf. Nun werden 0,99 g (0,003 mol) von **11** der Lösung hinzugegeben. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus ohne Einfärbung der Reaktionslösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine Stunde bei -50 °C gerührt.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch Filtration mittels einer G4-Schutzgasfritte bei -60 °C im Kühlschrank. Der so erhaltene farblose Feststoff ist in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und reagiert im trockenen Zustand bei Berührung explosiv. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur zersetzt er sich unter Verfärbung von grau über lila zu schwarz, ebenso tritt dies an Luft auf.

Aus dem klaren farblosen Filtrat fällt nach und nach ein farbloser schneeartiger Niederschlag aus, der nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist. Kristalle konnten nicht aus dem Filtrat gezüchtet werden.

Die Berührungssensitivität, die Temperaturlabilität als auch die Schwerlöslichkeit des Niederschlags aus der Umsetzung verhinderten die Charakterisierung insbesondere eine röntgenspektroskopische oder NMR spektroskopische Untersuchung.

C 10.3 Umsetzung von AuI (**11**) mit Lithium-1,3,3-trimethyl-2-norbornanolat (**17**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,21 g (0,0013 mol) des Alkoholats **17** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 30 ml Ammoniak einkondensiert und im Ethanolbad auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. **17** ist nahezu unlöslich in flüssigem Ammoniak, auch eine Erhöhung des Lösemittelvolumens und die Anhebung der Temperatur auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ hatten keinen sichtbaren Einfluss auf die Löslichkeit. Nun werden 0,42 g (0,0013 mol) von **11** der Lösung hinzugegeben. Das Iodid **11** löst sich vollständig im flüssigen Ammoniak auf. Da augenscheinlich keine Reaktion erkennbar ist, weder eine Einfärbung der Reaktionslösung noch eine Veränderung des farblosen Niederschlags von **15** wurde die Reaktionslösung für zwei Stunden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitergerührt und über Nacht bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank verwahrt. Wie bei den vorangegangenen Umsetzungen wurde auch hier der Niederschlag durch Filtration mit einer G4-Schutzgasfritte bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank isoliert. Der farblose Feststoff ist in allen versuchten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und reagiert im trockenen Zustand bei Berührung explosiv. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur zersetzt er sich unter Verfärbung von grau über lila zu schwarz, ebenso tritt dies an Luft auf. Das farblose Filtrat wurde über Nacht im Kühlschrank bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwahrt; es bildet sich sehr dünne nadelförmige Kristalle, die oberhalb von -45°C schmelzen. Trotz des somit höheren präparativem Aufwand, gelang es sie röntgenspektroskopisch zu analysieren. Es handelt sich hierbei um das protonierte Ammoniakat von **17**.

C 10.4 Umsetzung von AuI (**11**) mit Lithium-(1R,2S,5R)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanolat (**18**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,44 g (0,0014 mol) des Alkoholats **18** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 25 ml Ammoniak einkondensiert und im Ethanolbad auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. **18** ist nahezu unlöslich in flüssigem Ammoniak, auch eine Erhöhung des Lösemittelvolumens und die Anhebung der Temperatur auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ hatten keinen sichtbaren Einfluss auf die Löslichkeit. Nun werden 0,44 g (0,0014 mol) von **11** der Lösung hinzugegeben. Das Iodid **11** löst sich vollständig im flüssigen Ammoniak auf. Da augenscheinlich keine Reaktion erkennbar ist, weder eine Einfärbung der Reaktionslösung

noch eine Veränderung des farblosen Niederschlags von **18** wurde die Reaktionslösung für eine Stunde bei -40 °C weitergerührt.

Der farblose Niederschlag wird durch Filtration mit einer G4-Schutzgasfritte bei -60 °C im Kühlschrank von der Reaktionslösung separiert. Der so erhaltene Feststoff ist in allen versuchten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit dem Amid **15** und den Alkoholaten **16** und **17** reagiert der getrocknete Filterkuchen nicht explosiv. Zersetzt sich jedoch unter der gewohnten Verfärbung von grau über braun zu schwarz an Luft und bei Erwärmung zu Raumtemperatur.

Aus dem klaren farblosen Filtrat konnten über Nacht bei -60 °C im Kühlschrank Kristalle erhalten werden. Röntgenkristallografische Messungen ergaben, dass es sich hierbei um Lithiumiodid (**30**) handelt.

C 11 Versuche zur Darstellung von der Gold(I)-Phenolaten

C 11.1 Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold(I)phenolat (**20**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,20 g (0,002 mol) des Phenolates **19** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 30 ml Ammoniak einkondensiert und im Ethanolbad auf -50 °C eingestellt. **19** löst sich nahezu vollständig in flüssigem Ammoniak auf. Die so erhaltene farblose, klare Lösung wird nun mit 0,65 g (0,002 mol) von **11** versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus.

Die Aufarbeitung erfolgte hier durch eine G4-Schutzgasfritte unter Kühlung bei -60 °C im Kühlschrank. Der farblose Filterkuchen verfärbt sich von grau über lila zu schwarz an Luft oder bei Erwärmung auf Raumtemperatur.

Das klare Filtrat wird über Nacht bei -65 °C im Kühlschrank verwahrt. Mittels fraktionierender Kristallisation erhält man hier das gewünschte Phenolat **20** in Form von farblosen Plättchen, die röntgenkristallografisch untersucht werden konnten.

C 11.2 Umsetzung von AuI (**11**) mit Kalium-4-isopropylphenolat (**21**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,39 g (0,003 mol) des Phenolates **21** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 30 ml Ammoniak einkondensiert und im Ethanolbad auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Nach 15 minütigem rühren löst sich **21** nahezu vollständig in flüssigem Ammoniak auf. Die so erhaltene farblose, klare Lösung wird nun mit 0,94 g (0,003 mol) von **11** versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus.

Die Aufarbeitung erfolgte hier durch eine G4-Schutzgasfritte unter Kühlung bei -60°C im Kühlschrank. Der farblose Filterkuchen verfärbt sich von grau über lila zu schwarz an Luft oder bei Erwärmung auf Raumtemperatur. Auch dieser ist in allen versuchten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich

Das klare Filtrat wurde über Nacht bei -60°C ohne weitere Aufarbeitung im Kühlschrank verwahrt; es bilden sich farblose Kristalle die oberhalb von -45°C schmelzen. Diese konnten röntgenspektroskopisch analysiert werden. Es handelt sich hierbei um das Ammoniakat des protonierten Phenolates von **21**.

C 11.3 Umsetzung des Reaktionsproduktes (**22**) von **21** und **11** mit Triethylphosphan (**31**)

Der farblose Feststoff aus der Umsetzung von **21** mit **11** wurde im Vakuum bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und anschließend in wenig getrocknetem Toluol aufgeschlämmt. Diese Suspension wird bei -30°C mit 0,12 ml (0,0008 mol) Triethylphosphan (**31**) versetzt. Nach 15 Minuten Rührzeit erhält man eine klare, gelbliche Lösung. Aus dieser Lösung wurden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb eines Tages farblose speerförmige Nadeln erhalten. Diese wurden röntgenkristallografisch untersucht.

C 11.4 Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold-2,6-di-tert.-butylphenolat (**26**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,39 g (0,002 mol) des Phenolates **25** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 30 ml Ammoniak einkondensiert und im Ethanolbad auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. **25** löst sich unvollständig in flüssigem Ammoniak unter gelber Verfärbung auf, es verbleibt ein farbloser Niederschlag. Diese Suspension wird nun mit 0,59 g (0,002 mol) von **11** versetzt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich orangegelb und es verbleibt ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für eine Stunde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird ohne weitere Aufarbeitung über Nacht bei -60°C aufbewahrt; man erhält leicht grünlich gefärbte, klare Kristalle. Diese wurden röntgenkristallographisch untersucht. Es handelt sich hierbei um das Ammoniakat **26**.

C 11.5 Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold-2,4,6-trimethylphenolat (**24**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,26 g (0,002 mol) des Phenolates **23** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 30 ml Ammoniak einkondensiert und im Ethanolbad auf -50°C eingestellt. **23** löst sich unter Grünfärbung vollständig in flüssigem Ammoniak auf. Die Lösung wird nun mit 0,59 g (0,002 mol) von **11** versetzt. Das Reaktionsgemisch entfärbt sich und es verbleibt ein farbloser Niederschlag.

Die Aufarbeitung erfolgte hier durch eine G4-Schutzgasfritte unter Kühlung bei -60°C im Kühlschrank. Der farblose Filterkuchen verfärbt sich von grau über lila zu schwarz an Luft oder bei Erwärmung auf Raumtemperatur. Auch dieser ist in allen versuchten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

Das auf 10 ml eingeeengte Filtrat wurde über Nacht bei -75°C ohne weitere Aufarbeitung im Kühlschrank verwahrt; es bilden sich farblose Nadeln. Diese konnten röntgenspektroskopisch analysiert werden. Es handelt sich hierbei um Lithiumiodid (**36**)

C 11.6 Synthese des Ammoniak-Adduktes von Gold-pentafluorphenolat (**28**)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,47 g (0,0024 mol) des Phenolates **27** vorgelegt. Unter Stickstoffkühlung werden nun 30 ml Ammoniak einkondensiert und im Ethanolbad auf -50°C eingestellt. **27** ist nahezu unlöslich in flüssigem Ammoniak, man erhält eine farblose Suspension. Die Lösung wird nun mit 0,80 g (0,0024 mol) von **11** versetzt. Das Reaktionsgemisch wird sofort klar und der Feststoff löst sich vollständig auf. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Lösemittelvolumen um 50 % reduziert, wodurch sich ein farbloser Feststoff auf der Kolbenwand ausfiel. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich sukzessive von gelblich über orange, grauviolett zu grau.

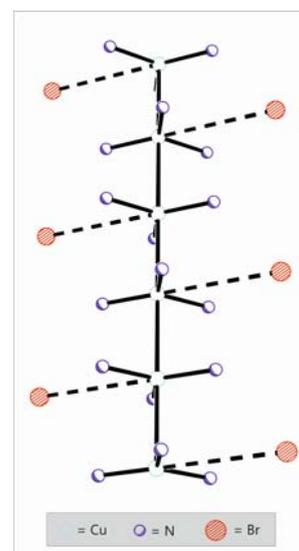
Dieser graue bis farblose Niederschlag wurde mit einer G4-Schutzgasfritte unter Kühlung bei -60°C im Kühlschrank aus der Lösung separiert. Aus dem Filtrat wurden über Nacht im Kühlschrank bei -75°C farblose, lattenförmige Kristalle erhalten. Diese konnten röntgenspektroskopisch analysiert werden. Die Messergebnisse deuten darauf hin, dass es sich um das gewünschte Ammoniakat **28** handelt.

Reaktionen monovalenter Münzmetalle in flüssigem Ammoniak

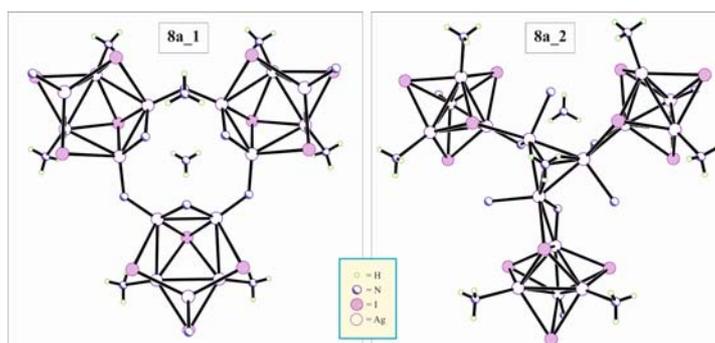
Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals eine Reihe von Ammoniakaten von Münzmetallhalogeniden (M(I)Hal) und Pseudohalogeniden aus flüssigem Ammoniak in einkristalliner Form isoliert und strukturell charakterisiert werden. Mit dem Ammoniakat des Gold(I)-iodids wurden Metathesen in flüssigem Ammoniak durchgeführt, die die Isolierung einiger sehr thermolabiler, teilweise explosiver Alkoholate des Golds ermöglichten. Die Bestimmung der Kristallstruktur eines Gold(I)-phenolates erlaubte erste Einblicke in deren Aufbau.

In der Reihe der Ammoniakate der M(I)Hal besitzt die Wechselwirkung der Anionen und Kationen mit den Ammoniakmolekülen einen bedeutenden Einfluss auf die generierten Kristallstrukturen. Das Ammoniakmolekül erweist sich als so guter Komplexlignand, dass mit Ausnahme von Silberiodid, keine direkten Metall-Halogen-Kontakte ausgebildet werden.

Die Ammoniakate der Chloride und Bromide des Kupfers und Silbers sowie des Kupferiodids besitzen isotype Strukturen und werden in der Abbildung auf der rechten Seite stellvertretend durch Kupferbromid dargestellt. Diese liegen als Trisammoniakate $[M(NH_3)_3]Hal$ vor. Die $M(NH_3)_3$ -Kationen sind entlang der kristallografischen c-Achse gestapelt. Hierbei werden kurze $M \cdots M$ -Kontakte beobachtet, die auf das Vorliegen metallophiler Wechselwirkungen hindeuten. Die Stapel sind über Wasserstoffbrückenbindungen untereinander vernetzt. Die aufgefunden Metall-Halogenid-Abstände liegen im Bereich von 4 Å.

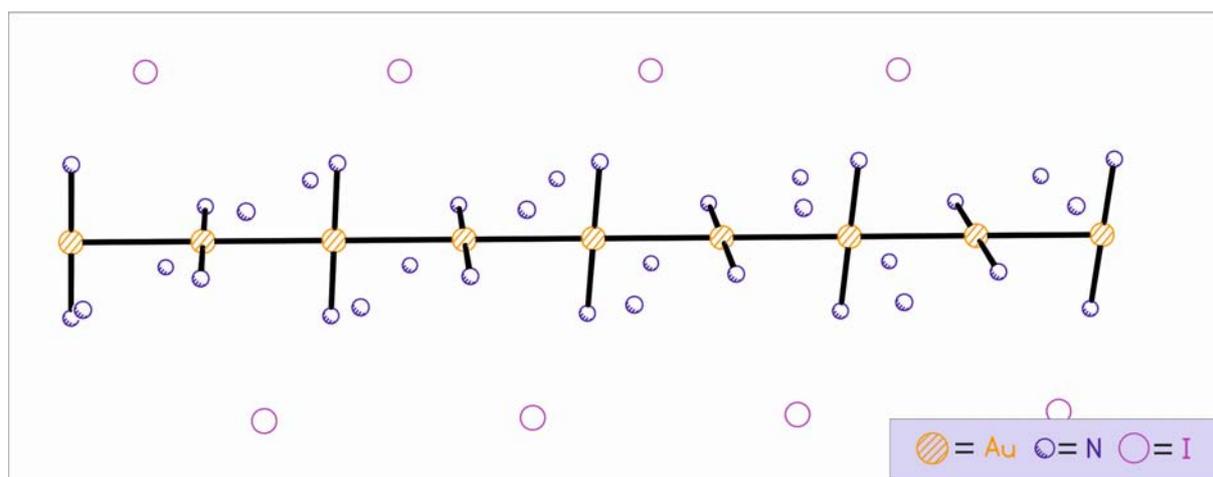


Das Ammoniakat von Silberiodid (**8a**) unterscheidet sich maßgeblich von allen anderen untersuchten M(I)Hal. Die Silberionen weisen durchgängig die Koordinationszahl 4 auf.



Neben $\text{Ag} \cdots \text{NH}_3$ - findet man auch direkte Kationen-Anionen-Kontakte *und* sehr kurze Ag(I)-Ag(I)-Abstände. Die asymmetrische Einheit besitzt die Summenformel $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{I}_4\text{Ag}_4$. Im Kristall werden drei solcher Einheiten über Stickstoff- und Silberatome zu molekularen Aggregaten verbrückt. Lagefehlordnungen der Silberatome führen zu verschiedenen Arrangements, von denen zwei (**8a_1** und **8a_2**) exemplarisch in der oberen Abbildung dargestellt sind.

Auch die Struktur des Goldiodid-Ammoniakats unterscheidet sich deutlich von denen der Kupfer- und Silberhalogenid-Ammoniakate. Das Goldkation besitzt die Koordinationszahl 2 und wird durch Ammoniakmoleküle koordiniert. Die gebildeten $\text{H}_3\text{N-Au-NH}_3$ -Hanteln werden über aurophile Wechselwirkungen zu Strängen verknüpft, in denen, ähnlich wie bei den oben beschriebenen Trisammoniakaten eine gestaffelte Anordnung beobachtet wird. Die Stränge werden untereinander wieder durch Iodidionen vernetzt. Diese Vernetzung erfolgt über N-H-I-Wasserstoffbrücken.

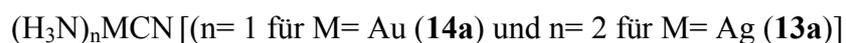


Nach erfolgreicher Charakterisierung der oben beschriebenen Ammoniakate wurden Versuche zur Darstellung *heterometallischer* Münzmetalliodide durchgeführt. Stellvertretend für die M(I)Hal wurden deren Iodide verwendet. Diese weisen die beste Löslichkeit und die größte Strukturvielfalt bei homometallischen Ammoniakaten auf. Setzt man CuI mit AgI (**8**) oder AuI (**11**) um, so wird generell Cu^+ zu Cu^{2+} oxidiert und M^+ zu M^0 ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) reduziert. Bei der Umsetzung von **8** mit **11** findet zwar keine Redoxreaktion statt, es kann aber auch kein heterometallisches Ammoniakat isoliert werden.

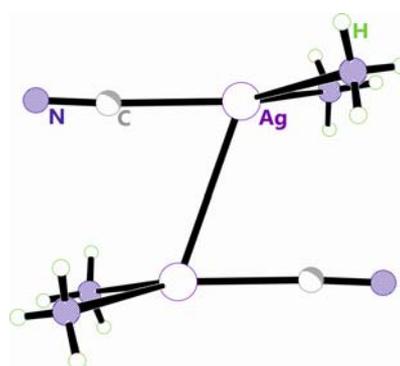
Durch die fast ausnahmslos stattfindende Verdrängung der Halogenide in der Reihe der Ammoniakate der M(I)Hal durch Ammoniakmoleküle, kann kein direkter Kation-Anion-

Kontakt ausgebildet werden. Zur Promotion einer solchen Wechselwirkung ist es notwendig, den Einfluss des Ammoniakmoleküls herabzusetzen. Durch Einsatz eines Anions, das ein besserer Komplexligand als Ammoniak ist, sollte dies gelingen. Um diese direkte Wechselwirkung zu erhalten, wurden die gut zugänglichen Cyanide der Münzmetalle von Silber (**13**) und Gold (**14**) untersucht.

Die Ammoniakate der Cyanide von Silber (**13a**) und Gold (**14a**), enthalten *molekulare Baueinheiten* des Typs:



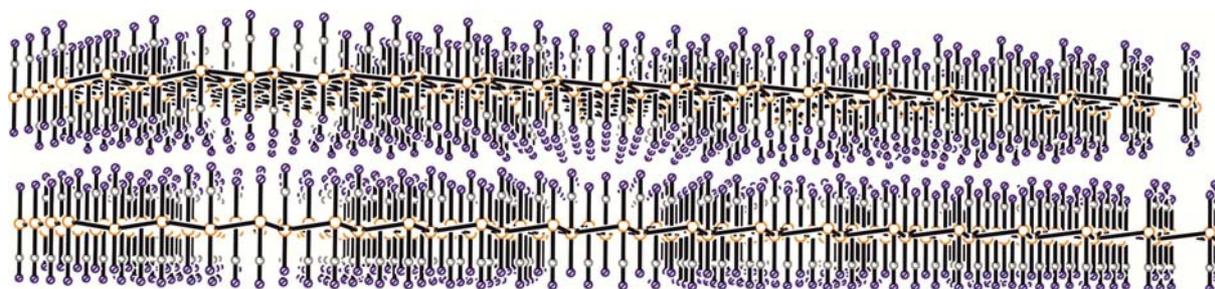
Eine Ausbildung von Ketten, aufgebaut aus MCN-Einheiten, kann anders als bei den solvatfreien Homologen nicht beobachtet werden. Das Dimer **13a** (siehe Abbildung auf der rechten Seite) bildet $H_2NH \cdots NC-$ und $H_2NH \cdots NH_3$ -Brückenbindungen aus, wodurch die gefundene Gesamtstruktur generiert wird. Metallophile Wechselwirkungen *zwischen* den einzelnen Dimeren werden nicht beobachtet.



Das linear aufgebaute Ammoniakat von Goldcyanid (**14a**) ermöglicht die Ausbildung von aurophilen Wechselwirkungen.



Es kommt zur Ausbildung von Schichten, in denen jeweils benachbarte Moleküle antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Diese Schichten vernetzen sich untereinander durch $H_2NH \cdots NC$ -Brückenbindungen und bilden die unten abgebildete Gesamtstruktur.



Die gute Zugänglichkeit der M(I)Hal, besonders die der Ag(I)-Halogenide, befähigen diese gleichermaßen als Edukte in der Salzmetathese. Die gute Stabilisierung der Münzmetallkationen durch den koordinierten Ammoniak unterdrückt Redoxprozesse mit anionischen Nucleophilen und ermöglicht so deren Verwendung in Metathese-Reaktionen.

Kation	Cu ⁺	Ag ⁺ (6 – 8)	Au ⁺ (9 – 11)
Anion	Löslichkeit in flüssigem Ammoniak		
Cl ⁻	schlecht	schlecht	schlecht
Br ⁻	schlecht	schlecht	schlecht
I ⁻	<i>sehr gut</i>	<i>sehr gut</i>	<i>sehr gut</i>

Der einzig limitierende Faktor ist die Löslichkeit der Chloride und Bromide der M(I)Hal in flüssigem Ammoniak. Die durchweg sehr gute Löslichkeit der Iodide, lässt ihnen

eine herausragende Stellung zukommen.

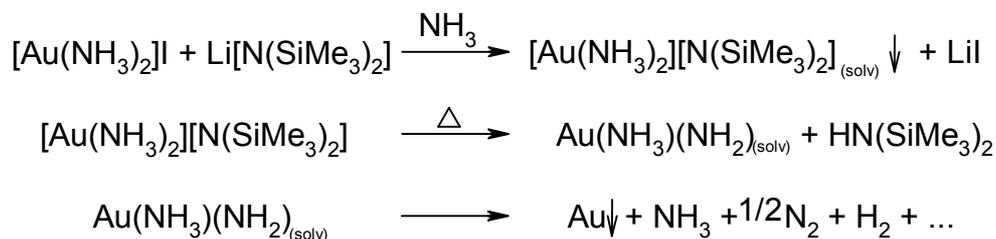
Die gute Komplexbildung von Kationen durch Ammoniak-Moleküle hat Vor- und Nachteile für flüssigen Ammoniak als Lösungsmittel in der Salzmetathese. Während dadurch einerseits Redoxprozesse gehemmt werden und die entstehenden Produkte gut stabilisiert werden, kann andererseits die Annäherung der Reaktanden stark eingeschränkt werden. Unter Umständen führt dies zu einer Inertisierung des Münzmetallkations und in Folge dessen zu keiner produktiven Umsetzung. Außerdem wird die Azidität des Ammoniak durch die Komplexbildung merklich gesteigert, so dass bei stark basischen Nucleophilen die Bildung von Amiden erwartet werden kann.

Alkoholate und Amide von Kupfer und Silber sind wertvolle Ausgangsverbindungen für die Synthesen organischer und elementorganischer Derivate der Münzmetalle. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie auch in wenig polaren organischen Lösungsmitteln löslich sind und so eine homogene Reaktionsführung erlauben. Nebenreaktionen, die bei Verwendung insbesondere der Halogenide beobachtet werden, wie die Redoxprozesse oder die Bildung gemischt substituierter Verbindungen, können so oft unterdrückt werden.

Vergleichbare Eigenschaften sind bei den Homologen des Gold(I), d. h. bei Gold(I)-Alkoholaten und Gold(I)-Amiden, zu erwarten. Ein vielversprechender Zugang zu diesen Derivaten scheint die Salzmetathese von AuI mit den Alkalimetallsalzen der Amide und Alkanolate in flüssigem Ammoniak zu sein.

Metatheseversuche mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (**15**) lieferten tatsächlich einen farblosen Feststoff, der sich bei Berührung jedoch explosionsartig unter Bildung von elementarem Gold und Bis(trimethylsilyl)amin zersetzt. Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um die salzartige Verbindung der Formel [Au(NH₃)₂][N(SiMe₃)₂] handelt. Die Explosivität könnte ihre Ursache in der Deprotonierung von koordinierten

Ammoniakmolekülen unter Bildung eines extrem thermolabilen Gold(I)-amids ($\text{AuNH}_2 \cdot x \text{NH}_3$) haben.



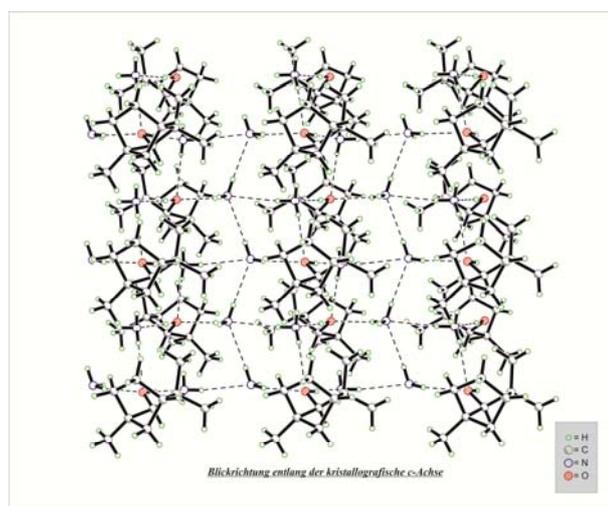
Wir gehen davon aus, dass bei den analogen Umsetzungen mit Alkalimetalkoholaten ebenfalls in allen Fällen Gold(I)alkoholate in Form von Ammoniakaten entstanden sind.

Die bei Metathesenversuchen mit den Alkanolaten Lithium-tert.-butanolat (**16**), Lithiumfencholat (**17**) und Lithiummentholat (**18**) mit Goldiodid (**11**) erhaltenen Produkte besitzen jedoch Eigenschaften, die mit der Basizität des eingesetzten Alkanolats variieren. Man erhält bei Verwendung von **16** und **17** erneut farblose, nahezu unlösliche und explosive Feststoffe. Bei der Umsetzung mit **18** erhält man einen unlöslichen, *nicht* explosiven Feststoff. Aus der verbleibenden Reaktionslösung konnte LiI isoliert werden. Da die Basizität in der Reihe

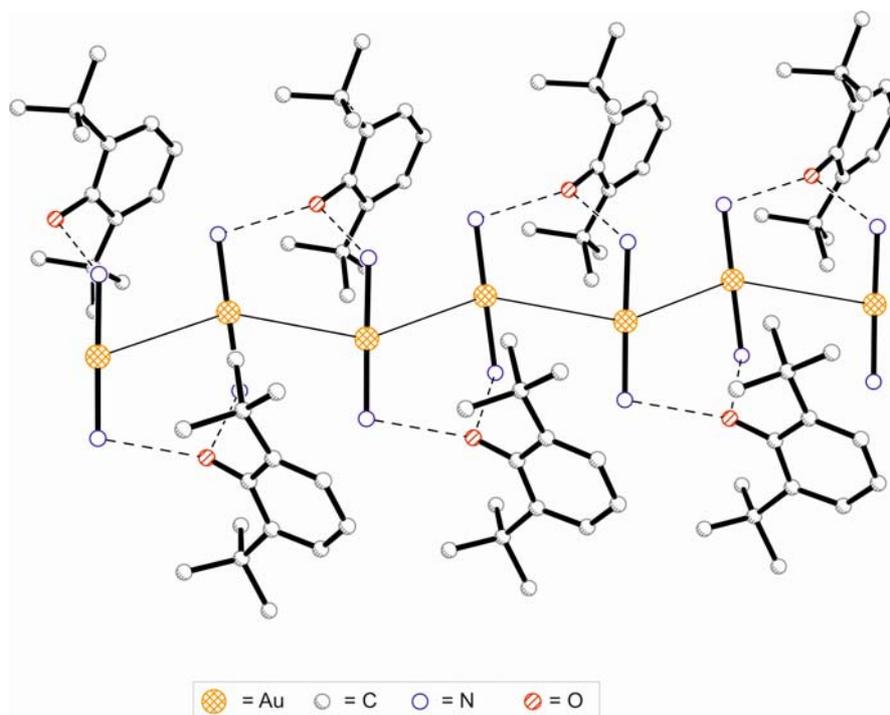


abnimmt, ist die Basizität von **18** offenbar zu gering, um ein an das Gold(I)-ion koordiniertes Ammoniakmolekül nennenswert zu deprotonieren. Die Bildung eines explosiven Goldamids wird daher hier nicht beobachtet.

Wegen ihrer höheren Basizität vermögen die beiden Alkanolate **16** und **17** – ähnlich wie das Amid **15** – die an Gold koordinierten Ammoniakmoleküle zu deprotonieren. Das so gebildete labile Gold(I)-amid erleidet – wie oben angeführt – einen schnellen Zerfall. Der als zweites Produkt entstehende Alkohol kann hierbei ein Ammoniakat bilden, das im Fall von **17a** (siehe rechte Abbildung) in Form sehr tiefschmelzender Einkristalle erhalten werden konnte.



Da die Deprotonierung der an Gold koordinierten Ammoniakmoleküle unweigerlich zu explosiven Produkten führt, wurde die geringere Basizität der Phenolate ausgenutzt, um dies zu umgehen. Im Falle der Umsetzung mit Li-Phenolat gelang tatsächlich die Isolierung des kristallinen Gold(I)-2,6-di-tert.-butylphenolat.



Im Kristall findet man erneut in Stapeln angeordnete $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kationen, in denen die Goldatome jetzt keine linearen Ketten, sondern Zick-Zack-Ketten ausbilden. Die Phenolationen sind über $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken an die koordinierten Ammoniakmoleküle gebunden. Direkte Au-O-Kontakte treten nicht auf.

Die untersuchten Ammoniakate der $\text{M}(\text{I})\text{Hal}$ führen zu einer Vielzahl von verschiedenen Kristallstrukturen, die sich deutlich von deren solvatfreien Homologen unterscheiden. Besonders auffällig ist dabei die Ausbildung direkter, kurzer $\text{M}\cdots\text{M}$ -Kontakte. Die Umsetzungen von Amiden und Alkanolaten mit Gold(I)iodid in einer Salzmetathese liefern unter anderem thermolabile Gold(I)salze, die noch einhergehend untersucht werden sollten.

Als thermisch etwas robuster erwiesen sich die Au(I)-Salze mit schwächer basischen Anionen wie das Alkanolat **18** und allen synthetisierten Phenolate. Auch diese erleiden zwar einen thermischen Zerfall, jedoch läuft dieser nicht explosiv ab.

E Anhang

E 1 Literaturverzeichnis

- [1]: Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1988**.
- [2]: H. Schmidbaur, C. Cronje, *Chem. Phys.*, **2005**, 311, 151-161.
- [3]: H. Schmidbaur, *Gold Bulletin*, **2000**, 33, 3-10.
- [4]: P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1892-1895.
- [5]: A. Schier, H. Schmidbaur, *Gold: Organometallic Chemistry*, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, **2006**.
- [6]: R. J. Puddephatt, *Goldbulletin*, 1977, 10, 108-113.
- [7]: G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 421.
- [8]: R. Hüttel, U. Raffay, H. Reinheimer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1967**, 6, 862.
- [9]: G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3220.
- [10]: M.C. Baird, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 367.
- [11]: U. Schubert, J. Meyer, J. Willnecker, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 223-230.
- [12]: U. Schubert et al., *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 791-793.
- [13]: U. Schubert et al., *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 63-67.
- [14]: K. W. Klinkhammer, M. Wilfling, *Angew. Chem.*, **2010**, 122, 3287-3291.
- [15]: M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Volume 2 (Copper, Silver and Gold), D. van Nostrand Company, Inc, New-York.
- [16]: W. Biltz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1925**, 148, 192-206.
- [17]: M.O. Faltens, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 11, 4249-4264.
- [18]: W. Biltz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1920**, 114, 174-202.
- [19]: W. Biltz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1921**, 119, 97-114.
- [20]: W. S. Rees Jr. et al, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3199-3200.
- [21]: J. Jander, Ch. Lafrenz, *Wasserähnliche Lösungsmittel*, Verlag Chemie, **1968**.
- [22]: J. Jander, Chemie in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Band 1 Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak, *Teilband 1 Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1966**.
- [23]: H. Smith, Chemie in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Band 1 Chemie in wasserfreiem flüssigem Ammoniak, *Teilband 1 Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1963**.
- [24]: Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, W. de Gruyter Berlin, New-York, **2001**.

- [25]: Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, 2. Edition **2005**, Essex.
- [26]: F. Kraus, S. A. Baer, M. B. Fichtl, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 441-447.
- [27]: Bowmaker et al., *Inorg. Chem.*, **1998**, 3968-3974.
- [28]: H. Schmidbaur, *Gold Bulletin*, **2000**, 33(1).
- [29]: M. Bardají and A. Laguna, *JChemEd. chem. wisc. edu*, **1999**, 76, 201-203.
- [30]: T. Söhnle, H. Hermann, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 4511-4515.
- [31]: T.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 2373-2375.
- [32]: E. S. Kryachko, F. Remacle, *J- Chem. Phys.*, **2007**, 127, 194305.
- [33]: T. Steiner, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 50–80.
- [34]: G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [35]: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Piersens, *Chem. Commun.*, **1996**, 1189–1190.
- [36]: H. Bürger, H. Seyffert, *Angew. Chem.*, **1964**, 577.
- [37]: S. D. Bunge, O. Just, W. S. Rees Jr., *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3199.
- [38]: A. Kolb, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1993**, 619, 1580-1588.
- [39]: A. Bauer, N. W. Mitzel, A. Schier, D. W. H. Rankin, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 323-328.
- [40]: S.E. Thawite, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 1549-1557.
- [41]: M. Kim, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1803-1812.
- [42]: R. Corberan, S. Marrot, N. Dellus, N. Merceron-Saffon, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo, *Organometallics*, **2009**, 1, 326-330.
- [43]: Ingmar Persson, Kersti B. Nilsson, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7428-7434.
- [44]: L. Poisson, F. Lepetit, J.-M. Mestdagh, J.—P. Visticot, *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, 106, 5455-5462.
- [45]: W. Biltz, H. Herzer, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1927**, 159, 96-102.
- [46]: G. F. Hüttig, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1920**, 114, 161-173.
- [47]: M. Hoyer, H. Hartl, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 598/599, 151-162.
- [48]: W. C. Kaska, *Acta Cryst.*, **2004**, E60, m563-m565.
- [49]: J. Weinrich, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. Allg. Chemie*, **1992**, 617, 27-30.
- [50]: E. Schulz Lang, U. Abram, J. Strähle, *Z. anorg. Allg. Chemie*, **1997**, 623, 1791-1795.
- [51]: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (2nd Ed.) Oxford: Butterworth-Heinemann, **2001**.

- [52]: A. Shiotani, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 7003-7004.
- [53]: K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 817-822.
- [54]: A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. C. S. Dalton*, **1973**, 2620-2626
- [55]: Ahlert, S., Klein, W., Jepsen, O., Gunnarsson, O., Andersen, O. K. Jansen, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 4458-4461.
- [56]: Ahlrichs, R., Eichhöfer, A., Fenske, D., Hampe, O., Kappes, M. M., Nava, P. and Olkowska-Oetzel, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3911-3915.
- [57]: Fenske, D. and Langetepe, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 306-310.
- [58]: M. A. Omary, T. R. Webb, Z. Assefa, G. E. Shankle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1386.
- [59]: M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.*, **1984**, A 38, 297-301.
- [60]: H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 550-551.
- [61]: H. Hartl, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 925-927.

E 2 Liste der nummerierten Verbindungen

1	HAuCl ₄
2	Au
3	CuCl
3a	[Cu(NH ₃) ₃]Cl
4	CuBr
4a	[Cu(NH ₃) ₃]Br
5	CuI
5a	[Cu(NH ₃) ₃]I
6	AgCl
6a	[Ag(NH ₃) ₃]Cl
7	AgBr
7a	[Ag(NH ₃) ₃]Br
8	AgI
8a	H ₃ NAgI
9	AgCl
10	AgBr
11	AuI
11a	[Au(NH ₃) ₂]I · 4 NH ₃
12	CuCN
13	AgCN
13a	(H ₃ N) ₂ AgCN · NH ₃
14	AuCN
14a	(H ₃ N)AuCN
15	Li[N(Si(CH ₃) ₃) ₂]
16	Li[O(C(CH ₃) ₃) ₃]
17	Li[OC ₇ H ₈ (CH ₃)(CH ₃) ₂]
17a	[HOC ₇ H ₈ (CH ₃)(CH ₃) ₂] · 2 NH ₃
18	Li[OC ₆ H ₉ (CH ₃)(CH(CH ₃) ₂)]
19	Li[OC ₆ H ₄]
20	Au[OC ₆ H ₄] · X NH ₃
21	K[OC ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)]
21a	[HOC ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)] · NH ₃
22	N[(Au(PET ₃) ₄)] [OC ₆ H ₄ (CH(CH ₃) ₂)]
23	Li[OC ₆ H ₂ (CH ₃) ₃]
24	Au[OC ₆ H ₂ (CH ₃) ₃] · X NH ₃
25	Li[OC ₆ H ₃ (C(CH ₃) ₃)]
26	Au[OC ₆ H ₃ (C(CH ₃) ₃)] · 2 NH ₃
27	Li[OC ₆ F ₅] · 2 NH ₃
28	Au[OC ₆ F ₅]
29	[Cu(NH ₃) ₆]I ₂
30	LiI
31	P(C ₂ H ₅) ₃

E 3 Daten zur Einkristallstrukturanalyse

E 3.1 [Cu(NH₃)₃]Cl [**3a**]

Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **3a**

Summenformel	H ₉ ClCuN ₃	
Molmasse	150,09 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc	
Dimension der Elementarzelle	a = 7,2100(10) Å	α = 90°
	b = 7,2100(10) Å	β = 90°
	c = 5,7400(11) Å	γ = 120°
Volumen	258,41(7) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1,929 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4,584 mm ⁻¹	
F(000)	152	
Kristallgröße	0,1 · 0,3 · 0,2 mm ³	
Messbereich	3,26 zu 29,10°	
Messbereich des reziproken Raums	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 7, -7 ≤ l ≤ 5	
Beobachtete Reflexe	1048	
Unabhängige Reflexe	156 [R(int) = 0,0950]	
Vollständigkeit zu θ = 30,55°	100,0 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	156 / 0 / 9	
Goodness-of-fit on F ²	1,515	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0577; wR2 = 0,0477	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0732; wR2 = 0,0486	
Max./min und Restelektronendichte	1,076 und -2,468 eÅ ⁻³	

Tabelle 30: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **3a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0	0	2500	16(1)
Cl(1)	-3333	3333	2500	16(1)
N(1)	1619(5)	3238(11)	2500	41(2)

Tabelle 31: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **3a**.

Cu(1)-N(1)	2,022(7)
Cu(1)-N(1)#1	2,022(7)
Cu(1)-N(1)#2	2,022(7)
Cu(1)-Cu(1)#3	2,8700(5)
Cu(1)-Cu(1)#4	2,8700(5)
N(1)-Cu(1)-N(1)#1	120,0
N(1)-Cu(1)-N(1)#2	120,0
N(1)#1-Cu(1)-N(1)#2	120,0
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#3	90,000(1)
N(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#3	90,000(1)
N(1)#2-Cu(1)-Cu(1)#3	90,0
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#4	90,000(1)
N(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#4	90,0
N(1)#2-Cu(1)-Cu(1)#4	90,0
Cu(1)#3-Cu(1)-Cu(1)#4	180,0

Tabelle 32: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **3a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	18(1)	18(1)	13(1)	0	0	9(1)
Cl(1)	17(1)	17(1)	15(2)	0	0	8(1)
N(1)	62(4)	21(4)	24(3)	0	0	11(2)

Tabelle 33: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) Von **3a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	693	3713	2500	61
H(1B)	2439	3713	1234	61
H(1C)	2439	3713	3766	61
H(1D)	3020	3713	2500	61
H(1E)	1275	3713	3766	61
H(1F)	1275	3713	1234	61

E 3.2 [Cu(NH₃)₃]Br [**4a**]Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **4a**

Summenformel	H ₉ BrCuN ₃	
Molmasse	194,55 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc	
Dimension der Elementarzelle	a = 7,3921(10) Å	α = 90°
	b = 7,3921(10) Å	β = 90°
	c = 5,9124(16) Å	γ = 120°
Volumen	279,79(9) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	2,309 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	10,897 mm ⁻¹	
F(000)	188	
Kristallgröße	0,3 · 0,2 · 0,3 mm ³	
Messbereich	3,18 zu 29,72°	
Messbereich des reziproken Raums	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 9, -8 ≤ l ≤ 7	
Beobachtete Reflexe	2571	
Unabhängige Reflexe	180 [R(int) = 0.0308]	
Vollständigkeit zu θ = 30.55°	100,0 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	180 / 0 / 10	
Goodness-of-fit on F ²	1,067	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0143; wR2 = 0,0387	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0165; wR2 = 0,0392	
Max./min und Restelektronendichte	0,293 und -0,256 eÅ ⁻³	

Tabelle 34: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	6667	3333	2500	24(1)
Cu(2)	0	0	2500	27(1)
N(1)	1574(2)	3148(3)	2500	35(1)

Tabelle 35: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **4a**.

Cu(2)-N(1)#1	2,015(2)
Cu(2)-N(1)	2,015(2)
Cu(2)-N(1)#2	2,015(2)
Cu(2)-Cu(2)#3	2,9562(8)
Cu(2)-Cu(2)#4	2,9562(8)
N(1)#1-Cu(2)-N(1)	120,0
N(1)#1-Cu(2)-N(1)#2	120,0
N(1)-Cu(2)-N(1)#2	120,0
N(1)#1-Cu(2)-Cu(2)#3	90,0
N(1)-Cu(2)-Cu(2)#3	90,0
N(1)#2-Cu(2)-Cu(2)#3	90,0
N(1)#1-Cu(2)-Cu(2)#4	90,0
N(1)-Cu(2)-Cu(2)#4	90,0
N(1)#2-Cu(2)-Cu(2)#4	90,0
Cu(2)#3-Cu(2)-Cu(2)#4	180,0

Tabelle 35: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	25(1)	25(1)	21(1)	0	0	13(1)
Cu(2)	30(1)	30(1)	22(1)	0	0	15(1)
N(1)	50(1)	23(1)	23(1)	0	0	12(1)

Tabelle 36: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **4a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2971	3621	2500	53
H(1B)	1230	3621	3757	53
H(1C)	1230	3621	1243	53
H(1D)	650	3621	2500	53
H(1E)	2391	3621	1243	53
H(1F)	2391	3621	3757	53

E 3.3 [Cu(NH₃)₃]I [**5a**]Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **5a**

Summenformel	H ₉ CuIN ₃	
Molmasse	241,54 g/mol	
Temperatur	124(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc	
Dimension der Elementarzelle	a = 7,663(6) Å	α = 90°
	b = 7,663(6) Å	β = 90°
	c = 6,101(5) Å	γ = 120°
Volumen	310,3(4) Å ³	
Z	3	
Berechnete Dichte	2,683 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	8,367 mm ⁻¹	
F(000)	242	
Kristallgröße	0,1 · 0,1 · 0,3 mm ³	
Messbereich	3,07 zu 33,92°	
Messbereich des reziproken Raums	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -9 ≤ l ≤ 9	
Beobachtete Reflexe	3346	
Unabhängige Reflexe	258 [R(int) = 0,0530]	
Vollständigkeit zu θ = 30.55°	95,9 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	258 / 0 / 10	
Goodness-of-fit on F ²	1,368	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0217; wR2 = 0,0588	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0238; wR2 = 0,0598	
Max./min und Restelektronendichte	0,717 und -0,660 eÅ ⁻³	

Tabelle 37: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **5a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(2)	0	0	2500	23(1)
N(1)	3043(4)	1522(2)	2500	24(1)
I(1)	3333	6667	2500	19(1)

Tabelle 38: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **5a**.

Cu(2)-N(1)#1	2,020(3)
Cu(2)-N(1)	2,020(3)
Cu(2)-N(1)#2	2,020(3)
Cu(2)-Cu(2)#3	3,050(3)
Cu(2)-Cu(2)#4	3,050(2)
N(1)-H(1A)	0,9100
N(1)-H(1B)	0,9100
N(1)-H(1C)	0,9100
N(1)#1-Cu(2)-N(1)	120,0
N(1)#1-Cu(2)-N(1)#2	120,0
N(1)-Cu(2)-N(1)#2	120,0
N(1)#1-Cu(2)-Cu(2)#3	90,0
N(1)-Cu(2)-Cu(2)#3	90,0
N(1)#2-Cu(2)-Cu(2)#3	90,0
N(1)#1-Cu(2)-Cu(2)#4	90,0
N(1)-Cu(2)-Cu(2)#4	90,0
N(1)#2-Cu(2)-Cu(2)#4	90,0
Cu(2)#3-Cu(2)-Cu(2)#4	180,0
Cu(2)-N(1)-H(1A)	109,5
Cu(2)-N(1)-H(1B)	109,5
H(1A)-N(1)-H(1B)	109,5
Cu(2)-N(1)-H(1C)	109,5
H(1A)-N(1)-H(1C)	109,5
H(1B)-N(1)-H(1C)	109,5

Tabelle 39: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **5a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(2)	24(1)	24(1)	19(1)	0	0	12(1)
N(1)	18(1)	30(1)	20(1)	0	0	9(1)
I(1)	20(1)	20(1)	18(1)	0	0	10(1)

Tabelle 40: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **5a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3500	1556	3885	36
H(1B)	3500	2802	2018	36
H(1C)	3500	892	1597	36

E 3.4 [Ag(NH₃)₃]Cl [**6a**]Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **6a**

Summenformel	H ₉ AgClN ₃	
Molmasse	194,42 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc	
Dimension der Elementarzelle	a = 7,4516(6) Å	α = 90°
	b = 7,4516(6) Å	β = 90°
	c = 5,7928(5) Å	γ = 120°
Volumen	278,56(4) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	2,318 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3,951 mm ⁻¹	
F(000)	188	
Kristallgröße	0,4 · 0,2 · 0,2 mm ³	
Messbereich	3,16 zu 28,00°	
Messbereich des reziproken Raums	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -7 ≤ l ≤ 7	
Beobachtete Reflexe	2102	
Unabhängige Reflexe	15 [R(int) = 0,0506]	
Vollständigkeit zu θ = 30.55°	100,0 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	153 / 0 / 15	
Goodness-of-fit on F ²	1,615	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0466; wR2 = 0,1066	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0495; wR2 = 0,1100	
Max./min und Restelektronendichte	1,865 und -1,172 e x Å ⁻³	

Tabelle 40: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **6a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0	0	2500	40(1)
Cl(1)	-3333	3333	2500	24(1)
N(1)	1730(13)	3460(30)	2500	77(7)

Tabelle 41: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **6a**.

Ag(1)-N(1)	2,233(17)
Ag(1)-N(1)#1	2,233(17)
Ag(1)-N(1)#2	2,233(17)
Ag(1)-Ag(1)#3	2,8964(2)
Ag(1)-Ag(1)#4	2,8964(3)
N(1)-Ag(1)-N(1)#1	120,0
N(1)-Ag(1)-N(1)#2	120,000(1)
N(1)#1-Ag(1)-N(1)#2	120,0
N(1)-Ag(1)-Ag(1)#3	90,000(1)
N(1)#1-Ag(1)-Ag(1)#3	90,000(1)
N(1)#2-Ag(1)-Ag(1)#3	90,0
N(1)-Ag(1)-Ag(1)#4	90,000(1)
N(1)#1-Ag(1)-Ag(1)#4	90,000(1)
N(1)#2-Ag(1)-Ag(1)#4	90,0
Ag(1)#3-Ag(1)-Ag(1)#4	180,0

Tabelle 42: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **6a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ag(1)	56(1)	56(1)	10(1)	0	0	28(1)
Cl(1)	29(2)	29(2)	14(2)	0	0	15(1)
N(1)	143(16)	27(8)	23(6)	0	0	14(4)

Tabelle 43: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **6a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3086	3920	2500	116
H(1B)	1397	3920	3754	116
H(1C)	1397	3920	1246	116
H(1D)	834	3920	2500	116
H(1E)	2523	3920	1246	116
H(1F)	2523	3920	3754	116

E 3.5 [Ag(NH₃)₃]Br [**7a**]Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **7a**

Summenformel	H ₉ AgBrN ₃	
Molmasse	238,88 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	P6 ₃ /mmc	
Raumgruppe	Hexagonal	
Dimension der Elementarzelle	a = 7,6130(17) Å	α = 90°
	b = 7,6130(17) Å	β = 90°
	c = 5,950(2) Å	γ = 120°
Volumen	298,65(14) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	2,656 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	9,928 mm ⁻¹	
F(000)	224	
Kristallgröße	0,4 · 0,1 · 0,3 mm ³	
Messbereich	3,09 zu 30,55°	
Messbereich des reziproken Raums	-10 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 7, -7 ≤ l ≤ 8	
Beobachtete Reflexe	1959	
Unabhängige Reflexe	202 [R(int) = 0.0292]	
Vollständigkeit zu θ = 30.55°	100,0 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	202 / 0 / 10	
Goodness-of-fit on F ²	1,237	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0582; wR2 = 0,1294	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0623; wR2 = 0,1310	
Max./min und Restelektronendichte	2,012 und -2,126 eÅ ⁻³	

Tabelle 44: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **7a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0	0	2500	58(1)
Br(1)	-3333	3333	2500	35(1)
N(1)	1699(15)	3400(30)	2500	65(5)

Tabelle 45: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **7a**.

Ag(1)-N(1)	2,240(19)
Ag(1)-N(1)#1	2,240(19)
Ag(1)-N(1)#2	2,240(19)
Ag(1)-Ag(1)#3	2,9750(10)
Ag(1)-Ag(1)#4	2,9750(10)
N(1)-Ag(1)-N(1)#1	120,000(1)
N(1)-Ag(1)-N(1)#2	120,000(1)
N(1)#1-Ag(1)-N(1)#2	120,0
N(1)-Ag(1)-Ag(1)#3	90,000(1)
N(1)#1-Ag(1)-Ag(1)#3	90,000(1)
N(1)#2-Ag(1)-Ag(1)#3	90,0
N(1)-Ag(1)-Ag(1)#4	90,000(2)
N(1)#1-Ag(1)-Ag(1)#4	90,000(1)
N(1)#2-Ag(1)-Ag(1)#4	90,0
Ag(1)#3-Ag(1)-Ag(1)#4	180,0

Tabelle 46: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **7a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ag(1)	75(2)	75(2)	24(1)	0	0	38(1)
Br(1)	38(1)	38(1)	28(1)	0	0	19(1)
N(1)	97(12)	43(9)	36(7)	0	0	21(5)

Tabelle 47: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **7a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3056	3858	2500	97
H(1B)	1365	3858	3749	97
H(1C)	1365	3858	1251	97
H(1D)	802	3858	2500	97
H(1E)	2492	3858	1251	97
H(1F)	2492	3858	3749	97

E 3.6 H₃NAgI [8a]Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **8a**

Summenformel	NH ₃ AgI	
Molmasse	268,84 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R3	
Dimension der Elementarzelle	a = 25,443(4) Å	α = 90°
	b = 25,443(4) Å	β = 90°
	c = 7,7628(13) Å	γ = 120°
Volumen	4352,0(13) Å ³	
Z	36	
Berechnete Dichte	3,693 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	10,367 mm ⁻¹	
F(000)	4320	
Kristallgröße	0,2 · 0,2 · 0,1 mm ³	
Messbereich	2,77 zu 28,04°	
Messbereich des reziproken Raums	-33 ≤ h ≤ 32, -28 ≤ k ≤ 33, -10 ≤ l ≤ 10	
Beobachtete Reflexe	12516	
Unabhängige Reflexe	2477 [R(int) = 0.0716]	
Vollständigkeit zu θ = 30.55°	99,8 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	2477 / 3 / 109	
Goodness-of-fit on F ²	1,027	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0259; wR2 = 0,0611	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0281; wR2 = 0,0618	
Max./min und Restelektronendichte	0,924 und -0,624 eÅ ⁻³	

Tabelle 48: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **8a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	3183(1)	8812(1)	9414(1)	25(1)
I(3)	1453(1)	8547(1)	6545(1)	28(1)
I(4)	2453(1)	7547(1)	4212(1)	25(1)
Ag(1)	2607(1)	8592(1)	6152(1)	31(1)
Ag(2)	2442(1)	7558(1)	8103(4)	33(1)
Ag(3)	1889(1)	8111(1)	9346(1)	36(1)
Ag(4)	2074(1)	7926(1)	11327(4)	35(1)
Ag(5)	3238(2)	7862(2)	7088(4)	65(1)
Ag(6)	3210(3)	7222(2)	6366(5)	64(2)
N(1)	3193(3)	9354(3)	4247(7)	30(1)
N(2)	1589(3)	8411(3)	11754(10)	41(2)
N(3)	2850(3)	7150(3)	9107(12)	52(3)
N(4)	2045(5)	6022(3)	11639(13)	47(3)
N(5)	4122(3)	8244(6)	6463(14)	61(3)
N(6)	3333	6667	4460(40)	74(7)

Tabelle 49: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **8a**.

I(1)-Ag(1)	2,8377(8)	I(4)-Ag(1)#1	2,9047(8)
I(1)-Ag(3)	2,8546(8)	I(4)-Ag(6)	2,965(6)
I(1)-Ag(2)	2,9586(19)	I(4)-Ag(6)#1	2,965(6)
I(1)-Ag(4)	2,9809(19)	I(4)-Ag(2)	3,021(3)
I(1)-Ag(5)	3,076(4)	Ag(1)-N(1)	2,297(6)
I(3)-Ag(1)#1	2,8965(9)	Ag(1)-Ag(2)	2,877(3)
I(3)-Ag(1)	2,8965(9)	Ag(1)-Ag(3)	2,9581(10)
I(3)-Ag(3)	2,9007(14)	Ag(1)-Ag(1)#1	3,0495(12)
I(4)-Ag(4)#2	2,793(3)	Ag(1)-Ag(5)	3,086(4)
I(4)-Ag(5)	2,831(4)	Ag(2)-Ag(5)#1	1,938(5)
I(4)-Ag(5)#1	2,831(4)	Ag(2)-Ag(5)	1,938(5)
I(4)-Ag(1)	2,9047(8)	Ag(2)-N(3)	1,960(13)

E Anhang

Ag(2)-Ag(3)	2,621(4)	Ag(3)-I(1)-Ag(2)	53,56(7)
Ag(2)-Ag(6)	2,837(7)	Ag(1)-I(1)-Ag(4)	95,48(6)
Ag(2)-Ag(6)#1	2,837(7)	Ag(3)-I(1)-Ag(4)	34,62(6)
Ag(2)-Ag(1)#1	2,877(3)	Ag(2)-I(1)-Ag(4)	60,27(8)
Ag(2)-I(1)#1	2,9586(19)	Ag(1)-I(1)-Ag(5)	62,77(7)
Ag(2)-Ag(4)	2,982(5)	Ag(3)-I(1)-Ag(5)	89,40(8)
Ag(3)-Ag(4)	1,741(3)	Ag(2)-I(1)-Ag(5)	37,39(9)
Ag(3)-N(2)	2,289(8)	Ag(4)-I(1)-Ag(5)	95,50(10)
Ag(3)-I(1)#1	2,8546(8)	Ag(1)#1-I(3)-Ag(1)	63,53(3)
Ag(3)-Ag(1)#1	2,9581(10)	Ag(1)#1-I(3)-Ag(3)	61,36(2)
Ag(4)-N(2)	2,162(11)	Ag(1)-I(3)-Ag(3)	61,36(2)
Ag(4)-I(4)#3	2,793(3)	Ag(4)#2-I(4)-Ag(5)	148,31(9)
Ag(4)-I(1)#1	2,9809(18)	Ag(4)#2-I(4)-Ag(5)#1	148,31(9)
Ag(5)-Ag(6)	1,691(7)	Ag(5)-I(4)-Ag(5)#1	59,25(15)
Ag(5)-N(5)	2,014(7)	Ag(4)#2-I(4)-Ag(1)	90,69(7)
Ag(5)-N(3)	2,219(9)	Ag(5)-I(4)-Ag(1)	65,09(9)
Ag(5)-Ag(6)#1	2,437(7)	Ag(5)#1-I(4)-Ag(1)	95,61(8)
Ag(5)-Ag(5)#1	2,799(8)	Ag(4)#2-I(4)-Ag(1)#1	90,69(7)
Ag(5)-Ag(6)#4	3,171(7)	Ag(5)-I(4)-Ag(1)#1	95,61(8)
Ag(6)-Ag(6)#1	1,100(10)	Ag(5)#1-I(4)-Ag(1)#1	65,09(9)
Ag(6)-Ag(6)#4	2,039(13)	Ag(1)-I(4)-Ag(1)#1	63,33(3)
Ag(6)-N(6)	2,17(2)	Ag(4)#2-I(4)-Ag(6)	158,91(12)
Ag(6)-N(3)	2,288(10)	Ag(5)-I(4)-Ag(6)	33,82(13)
Ag(6)-Ag(5)#1	2,437(7)	Ag(5)#1-I(4)-Ag(6)	49,66(13)
Ag(6)-N(5)	2,473(14)	Ag(1)-I(4)-Ag(6)	98,84(10)
Ag(6)-Ag(6)#5	2,759(11)	Ag(1)#1-I(4)-Ag(6)	110,40(10)
Ag(6)-Ag(6)#6	2,759(11)	Ag(4)#2-I(4)-Ag(6)#1	158,91(12)
Ag(6)-Ag(6)#7	3,139(12)	Ag(5)-I(4)-Ag(6)#1	49,66(13)
N(3)-Ag(5)#1	2,219(9)	Ag(5)#1-I(4)-Ag(6)#1	33,82(13)
N(3)-Ag(6)#1	2,288(10)	Ag(1)-I(4)-Ag(6)#1	110,40(10)
N(5)-Ag(5)#4	2,014(7)	Ag(1)#1-I(4)-Ag(6)#1	98,84(10)
N(5)-Ag(6)#4	2,473(13)	Ag(6)-I(4)-Ag(6)#1	21,4(2)
N(6)-Ag(6)#1	2,17(2)	Ag(4)#2-I(4)-Ag(2)	142,38(11)
N(6)-Ag(6)#4	2,17(2)	Ag(5)-I(4)-Ag(2)	38,50(8)
N(6)-Ag(6)#5	2,17(2)	Ag(5)#1-I(4)-Ag(2)	38,50(8)
N(6)-Ag(6)#6	2,17(2)	Ag(1)-I(4)-Ag(2)	58,06(6)
N(6)-Ag(6)#7	2,17(2)	Ag(1)#1-I(4)-Ag(2)	58,06(6)
Ag(1)-I(1)-Ag(3)	62,62(3)	Ag(6)-I(4)-Ag(2)	56,57(11)
Ag(1)-I(1)-Ag(2)	59,48(6)	Ag(6)#1-I(4)-Ag(2)	56,57(11)

E Anhang

N(1)-Ag(1)-I(1)	110,77(16)	Ag(5)#1-Ag(2)-Ag(6)#1	35,56(17)
N(1)-Ag(1)-Ag(2)	147,86(17)	Ag(5)-Ag(2)-Ag(6)#1	57,77(19)
I(1)-Ag(1)-Ag(2)	62,35(5)	N(3)-Ag(2)-Ag(6)#1	53,3(3)
N(1)-Ag(1)-I(3)	108,57(17)	Ag(3)-Ag(2)-Ag(6)#1	166,63(12)
I(1)-Ag(1)-I(3)	109,04(2)	Ag(6)-Ag(2)-Ag(6)#1	22,4(2)
Ag(2)-Ag(1)-I(3)	103,08(6)	Ag(5)#1-Ag(2)-Ag(1)#1	77,00(13)
N(1)-Ag(1)-I(4)	99,92(15)	Ag(5)-Ag(2)-Ag(1)#1	122,72(16)
I(1)-Ag(1)-I(4)	117,63(3)	N(3)-Ag(2)-Ag(1)#1	145,02(14)
Ag(2)-Ag(1)-I(4)	62,99(7)	Ag(3)-Ag(2)-Ag(1)#1	64,90(8)
I(3)-Ag(1)-I(4)	110,36(2)	Ag(6)-Ag(2)-Ag(1)#1	115,02(14)
N(1)-Ag(1)-Ag(3)	153,44(15)	Ag(6)#1-Ag(2)-Ag(1)#1	102,56(13)
I(1)-Ag(1)-Ag(3)	58,97(2)	Ag(5)#1-Ag(2)-Ag(1)	122,72(16)
Ag(2)-Ag(1)-Ag(3)	53,35(7)	Ag(5)-Ag(2)-Ag(1)	77,00(13)
I(3)-Ag(1)-Ag(3)	59,39(3)	N(3)-Ag(2)-Ag(1)	145,02(14)
I(4)-Ag(1)-Ag(3)	106,47(3)	Ag(3)-Ag(2)-Ag(1)	64,90(8)
N(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	138,29(16)	Ag(6)-Ag(2)-Ag(1)	102,56(13)
I(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	110,913(15)	Ag(6)#1-Ag(2)-Ag(1)	115,02(14)
Ag(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	58,00(4)	Ag(1)#1-Ag(2)-Ag(1)	64,00(7)
I(3)-Ag(1)-Ag(1)#1	58,236(13)	Ag(5)#1-Ag(2)-I(1)	166,69(19)
I(4)-Ag(1)-Ag(1)#1	58,336(13)	Ag(5)-Ag(2)-I(1)	74,59(13)
Ag(3)-Ag(1)-Ag(1)#1	58,972(16)	N(3)-Ag(2)-I(1)	102,34(16)
N(1)-Ag(1)-Ag(5)	110,24(18)	Ag(3)-Ag(2)-I(1)	61,19(6)
I(1)-Ag(1)-Ag(5)	62,39(7)	Ag(6)-Ag(2)-I(1)	108,97(11)
Ag(2)-Ag(1)-Ag(5)	37,71(9)	Ag(6)#1-Ag(2)-I(1)	131,13(13)
I(3)-Ag(1)-Ag(5)	140,62(7)	Ag(1)#1-Ag(2)-I(1)	112,44(11)
I(4)-Ag(1)-Ag(5)	56,30(7)	Ag(1)-Ag(2)-I(1)	58,17(4)
Ag(3)-Ag(1)-Ag(5)	87,33(7)	Ag(5)#1-Ag(2)-I(1)#1	74,59(13)
Ag(1)#1-Ag(1)-Ag(5)	87,67(8)	Ag(5)-Ag(2)-I(1)#1	166,69(19)
Ag(5)#1-Ag(2)-Ag(5)	92,5(3)	N(3)-Ag(2)-I(1)#1	102,34(17)
Ag(5)#1-Ag(2)-N(3)	69,4(3)	Ag(3)-Ag(2)-I(1)#1	61,19(6)
Ag(5)-Ag(2)-N(3)	69,4(3)	Ag(6)-Ag(2)-I(1)#1	131,13(13)
Ag(5)#1-Ag(2)-Ag(3)	132,06(15)	Ag(6)#1-Ag(2)-I(1)#1	108,97(11)
Ag(5)-Ag(2)-Ag(3)	132,06(15)	Ag(1)#1-Ag(2)-I(1)#1	58,17(4)
N(3)-Ag(2)-Ag(3)	134,9(3)	Ag(1)-Ag(2)-I(1)#1	112,44(11)
Ag(5)#1-Ag(2)-Ag(6)	57,77(19)	I(1)-Ag(2)-I(1)#1	118,12(12)
Ag(5)-Ag(2)-Ag(6)	35,56(17)	Ag(5)#1-Ag(2)-Ag(4)	130,20(14)
N(3)-Ag(2)-Ag(6)	53,3(3)	Ag(5)-Ag(2)-Ag(4)	130,20(14)
Ag(3)-Ag(2)-Ag(6)	166,63(12)	N(3)-Ag(2)-Ag(4)	99,5(3)
Ag(3)-Ag(2)-Ag(4)	35,46(8)	I(1)#1-Ag(3)-I(3)	108,46(2)

E Anhang

Ag(6)-Ag(2)-Ag(4)	149,94(15)	Ag(4)-Ag(3)-Ag(1)	131,12(10)
Ag(6)#1-Ag(2)-Ag(4)	149,94(15)	N(2)-Ag(3)-Ag(1)	141,89(16)
Ag(1)#1-Ag(2)-Ag(4)	94,62(11)	Ag(2)-Ag(3)-Ag(1)	61,75(6)
Ag(1)-Ag(2)-Ag(4)	94,62(11)	I(1)-Ag(3)-Ag(1)	58,412(19)
I(1)-Ag(2)-Ag(4)	60,24(6)	I(1)#1-Ag(3)-Ag(1)	113,12(3)
I(1)#1-Ag(2)-Ag(4)	60,24(6)	I(3)-Ag(3)-Ag(1)	59,25(3)
Ag(5)#1-Ag(2)-I(4)	65,44(13)	Ag(1)#1-Ag(3)-Ag(1)	62,06(3)
Ag(5)-Ag(2)-I(4)	65,44(13)	Ag(3)-Ag(4)-N(2)	70,9(3)
N(3)-Ag(2)-I(4)	112,5(3)	Ag(3)-Ag(4)-I(4)#3	171,2(2)
Ag(3)-Ag(2)-I(4)	112,52(11)	N(2)-Ag(4)-I(4)#3	117,9(3)
Ag(6)-Ag(2)-I(4)	60,72(12)	Ag(3)-Ag(4)-I(1)#1	68,71(7)
Ag(6)#1-Ag(2)-I(4)	60,72(12)	N(2)-Ag(4)-I(1)#1	103,82(14)
Ag(1)#1-Ag(2)-I(4)	58,95(6)	I(4)#3-Ag(4)-I(1)#1	107,53(8)
Ag(1)-Ag(2)-I(4)	58,95(6)	Ag(3)-Ag(4)-I(1)	68,71(7)
I(1)-Ag(2)-I(4)	110,49(6)	N(2)-Ag(4)-I(1)	103,82(14)
I(1)#1-Ag(2)-I(4)	110,49(6)	I(4)#3-Ag(4)-I(1)	107,53(8)
Ag(4)-Ag(2)-I(4)	147,99(14)	I(1)#1-Ag(4)-I(1)	116,71(11)
Ag(4)-Ag(3)-N(2)	63,2(3)	Ag(3)-Ag(4)-Ag(2)	60,87(12)
Ag(4)-Ag(3)-Ag(2)	83,66(14)	N(2)-Ag(4)-Ag(2)	131,7(3)
N(2)-Ag(3)-Ag(2)	146,9(3)	I(4)#3-Ag(4)-Ag(2)	110,37(14)
Ag(4)-Ag(3)-I(1)	76,66(6)	I(1)#1-Ag(4)-Ag(2)	59,49(6)
N(2)-Ag(3)-I(1)	104,42(11)	I(1)-Ag(4)-Ag(2)	59,50(6)
Ag(2)-Ag(3)-I(1)	65,25(3)	Ag(6)-Ag(5)-Ag(2)	102,6(3)
Ag(4)-Ag(3)-I(1)#1	76,66(6)	Ag(6)-Ag(5)-N(5)	83,2(4)
N(2)-Ag(3)-I(1)#1	104,42(11)	Ag(2)-Ag(5)-N(5)	169,5(4)
Ag(2)-Ag(3)-I(1)#1	65,25(3)	Ag(6)-Ag(5)-N(3)	70,2(3)
I(1)-Ag(3)-I(1)#1	125,49(5)	Ag(2)-Ag(5)-N(3)	55,8(3)
Ag(4)-Ag(3)-I(3)	166,50(14)	N(5)-Ag(5)-N(3)	119,8(5)
N(2)-Ag(3)-I(3)	103,3(3)	Ag(6)-Ag(5)-Ag(6)#1	23,0(2)
Ag(2)-Ag(3)-I(3)	109,84(8)	Ag(2)-Ag(5)-Ag(6)#1	80,0(2)
I(1)-Ag(3)-I(3)	108,46(2)	N(5)-Ag(5)-Ag(6)#1	106,2(4)
Ag(4)-Ag(3)-Ag(1)#1	131,12(10)	N(3)-Ag(5)-Ag(6)#1	58,7(3)
N(2)-Ag(3)-Ag(1)#1	141,89(16)	Ag(6)-Ag(5)-Ag(5)#1	59,9(2)
Ag(2)-Ag(3)-Ag(1)#1	61,75(6)	Ag(2)-Ag(5)-Ag(5)#1	43,76(15)
I(1)-Ag(3)-Ag(1)#1	113,12(3)	N(5)-Ag(5)-Ag(5)#1	143,1(4)
I(1)#1-Ag(3)-Ag(1)#1	58,412(19)	N(3)-Ag(5)-Ag(5)#1	50,91(19)
I(3)-Ag(3)-Ag(1)#1	59,25(3)	Ag(6)#1-Ag(5)-Ag(5)#1	36,87(16)

E Anhang

Ag(6)-Ag(5)-I(4)	77,4(2)	N(6)-Ag(6)-N(3)	139,8(6)
Ag(2)-Ag(5)-I(4)	76,06(15)	Ag(6)#1-Ag(6)-Ag(5)#1	36,87(16)
N(5)-Ag(5)-I(4)	114,0(3)	Ag(5)-Ag(6)-Ag(5)#1	83,3(3)
N(3)-Ag(5)-I(4)	111,3(2)	Ag(6)#4-Ag(6)-Ag(5)#1	151,63(16)
Ag(6)#1-Ag(5)-I(4)	68,03(15)	N(6)-Ag(6)-Ag(5)#1	109,6(2)
Ag(5)#1-Ag(5)-I(4)	60,38(8)	N(3)-Ag(6)-Ag(5)#1	55,9(2)
Ag(6)-Ag(5)-I(1)	162,8(2)	Ag(6)#1-Ag(6)-N(5)	174,1(2)
Ag(2)-Ag(5)-I(1)	68,02(14)	Ag(5)-Ag(6)-N(5)	54,0(2)
N(5)-Ag(5)-I(1)	104,0(4)	Ag(6)#4-Ag(6)-N(5)	65,6(2)
N(3)-Ag(5)-I(1)	92,9(3)	N(6)-Ag(6)-N(5)	109,9(3)
Ag(6)#1-Ag(5)-I(1)	146,11(19)	N(3)-Ag(6)-N(5)	100,6(3)
Ag(5)#1-Ag(5)-I(1)	111,72(7)	Ag(5)#1-Ag(6)-N(5)	137,3(3)
I(4)-Ag(5)-I(1)	112,49(14)	Ag(6)#1-Ag(6)-Ag(6)#5	39,79(19)
Ag(6)-Ag(5)-Ag(1)	135,9(3)	Ag(5)-Ag(6)-Ag(6)#5	153,8(3)
Ag(2)-Ag(5)-Ag(1)	65,29(15)	Ag(6)#4-Ag(6)-Ag(6)#5	80,21(19)
N(5)-Ag(5)-Ag(1)	116,4(4)	N(6)-Ag(6)-Ag(6)#5	50,6(5)
N(3)-Ag(5)-Ag(1)	120,3(4)	N(3)-Ag(6)-Ag(6)#5	89,6(3)
Ag(6)#1-Ag(5)-Ag(1)	121,1(2)	Ag(5)#1-Ag(6)-Ag(6)#5	74,9(3)
Ag(5)#1-Ag(5)-Ag(1)	92,33(8)	N(5)-Ag(6)-Ag(6)#5	145,8(3)
I(4)-Ag(5)-Ag(1)	58,61(8)	Ag(6)#1-Ag(6)-Ag(6)#6	99,79(19)
I(1)-Ag(5)-Ag(1)	54,84(8)	Ag(5)-Ag(6)-Ag(6)#6	134,6(4)
Ag(6)-Ag(5)-Ag(6)#4	35,3(3)	Ag(6)#4-Ag(6)-Ag(6)#6	20,21(19)
Ag(2)-Ag(5)-Ag(6)#4	131,3(2)	N(6)-Ag(6)-Ag(6)#6	50,6(5)
N(5)-Ag(5)-Ag(6)#4	51,2(4)	N(3)-Ag(6)-Ag(6)#6	108,4(4)
N(3)-Ag(5)-Ag(6)#4	80,9(4)	Ag(5)#1-Ag(6)-Ag(6)#6	133,0(2)
Ag(6)#1-Ag(5)-Ag(6)#4	57,2(3)	N(5)-Ag(6)-Ag(6)#6	85,8(3)
Ag(5)#1-Ag(5)-Ag(6)#4	93,08(13)	Ag(6)#5-Ag(6)-Ag(6)#6	60,000(1)
I(4)-Ag(5)-Ag(6)#4	104,28(14)	Ag(6)#1-Ag(6)-Ag(2)	78,82(10)
I(1)-Ag(5)-Ag(6)#4	142,32(16)	Ag(5)-Ag(6)-Ag(2)	41,79(19)
Ag(1)-Ag(5)-Ag(6)#4	155,57(13)	Ag(6)#4-Ag(6)-Ag(2)	147,16(11)
Ag(6)#1-Ag(6)-Ag(5)	120,1(2)	N(6)-Ag(6)-Ag(2)	149,8(3)
Ag(6)#1-Ag(6)-Ag(6)#4	120,000(2)	N(3)-Ag(6)-Ag(2)	43,3(3)
Ag(5)-Ag(6)-Ag(6)#4	116,1(2)	Ag(5)#1-Ag(6)-Ag(2)	42,26(13)
Ag(6)#1-Ag(6)-N(6)	75,3(2)	N(5)-Ag(6)-Ag(2)	95,4(2)
Ag(5)-Ag(6)-N(6)	154,4(6)	Ag(6)#5-Ag(6)-Ag(2)	113,6(2)
Ag(6)#4-Ag(6)-N(6)	62,0(3)	Ag(6)#6-Ag(6)-Ag(2)	151,48(11)
Ag(6)#1-Ag(6)-N(3)	76,09(14)	Ag(6)#1-Ag(6)-I(4)	79,31(10)
Ag(5)-Ag(6)-N(3)	65,8(3)	Ag(5)-Ag(6)-I(4)	68,7(2)
Ag(6)#4-Ag(6)-N(3)	111,2(3)	Ag(6)#4-Ag(6)-I(4)	142,16(10)

N(6)-Ag(6)-I(4)	97,1(6)	Ag(2)-N(3)-Ag(6)	83,4(4)
N(3)-Ag(6)-I(4)	104,8(4)	Ag(5)#1-N(3)-Ag(6)	65,4(3)
Ag(5)#1-Ag(6)-I(4)	62,31(16)	Ag(5)-N(3)-Ag(6)	44,0(2)
N(5)-Ag(6)-I(4)	97,0(3)	Ag(6)#1-N(3)-Ag(6)	27,8(3)
Ag(6)#5-Ag(6)-I(4)	111,9(2)	Ag(5)-N(5)-Ag(5)#4	122,4(7)
Ag(6)#6-Ag(6)-I(4)	145,55(9)	Ag(5)-N(5)-Ag(6)	42,8(3)
Ag(2)-Ag(6)-I(4)	62,70(15)	Ag(5)#4-N(5)-Ag(6)	89,3(5)
Ag(6)#1-Ag(6)-Ag(6)#7	60,000(1)	Ag(5)-N(5)-Ag(6)#4	89,3(5)
Ag(5)-Ag(6)-Ag(6)#7	160,53(18)	Ag(5)#4-N(5)-Ag(6)#4	42,8(3)
Ag(6)#4-Ag(6)-Ag(6)#7	60,000(1)	Ag(6)-N(5)-Ag(6)#4	48,7(4)
N(6)-Ag(6)-Ag(6)#7	43,8(6)	Ag(6)#1-N(6)-Ag(6)	29,3(4)
N(3)-Ag(6)-Ag(6)#7	96,9(3)	Ag(6)#1-N(6)-Ag(6)#4	78,8(9)
Ag(5)#1-Ag(6)-Ag(6)#7	94,59(17)	Ag(6)-N(6)-Ag(6)#4	55,9(7)
N(5)-Ag(6)-Ag(6)#7	125,6(2)	Ag(6)#1-N(6)-Ag(6)#5	55,9(7)
Ag(6)#5-Ag(6)-Ag(6)#7	20,21(19)	Ag(6)-N(6)-Ag(6)#5	78,8(9)
Ag(6)#6-Ag(6)-Ag(6)#7	39,79(19)	Ag(6)#4-N(6)-Ag(6)#5	92,5(12)
Ag(2)-Ag(6)-Ag(6)#7	130,26(11)	Ag(6)#1-N(6)-Ag(6)#6	92,5(12)
I(4)-Ag(6)-Ag(6)#7	127,17(10)	Ag(6)-N(6)-Ag(6)#6	78,8(9)
Ag(4)-N(2)-Ag(3)	45,9(2)	Ag(6)#4-N(6)-Ag(6)#6	29,3(4)
Ag(2)-N(3)-Ag(5)#1	54,8(3)	Ag(6)#5-N(6)-Ag(6)#6	78,8(9)
Ag(2)-N(3)-Ag(5)	54,8(3)	Ag(6)#1-N(6)-Ag(6)#7	78,8(9)
Ag(5)#1-N(3)-Ag(5)	78,2(4)	Ag(6)-N(6)-Ag(6)#7	92,5(12)
Ag(2)-N(3)-Ag(6)#1	83,4(4)	Ag(6)#4-N(6)-Ag(6)#7	78,8(9)
Ag(5)#1-N(3)-Ag(6)#1	44,0(2)	Ag(6)#5-N(6)-Ag(6)#7	29,3(4)
Ag(5)-N(3)-Ag(6)#1	65,4(3)	Ag(6)#6-N(6)-Ag(6)#7	55,9(7)

Tabelle 50: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **8a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	23(1)	24(1)	25(1)	-4(1)	-4(1)	9(1)
I(3)	23(1)	23(1)	40(1)	2(1)	-2(1)	13(1)
I(4)	27(1)	27(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	16(1)
Ag(1)	30(1)	28(1)	27(1)	3(1)	2(1)	9(1)
Ag(2)	31(2)	31(2)	38(2)	3(1)	-3(1)	17(2)

E Anhang

Ag(3)	34(1)	34(1)	32(1)	-5(1)	5(1)	11(1)
Ag(4)	31(2)	31(2)	43(2)	3(1)	-3(1)	17(2)
Ag(5)	66(2)	79(3)	46(2)	10(2)	7(2)	33(2)
Ag(6)	66(4)	65(3)	36(2)	-8(2)	-4(2)	15(3)
N(1)	31(3)	33(3)	27(3)	3(2)	4(2)	16(3)
N(2)	41(4)	41(4)	31(4)	-9(2)	9(2)	13(5)
N(3)	47(5)	47(5)	46(5)	2(3)	-2(3)	12(6)
N(4)	41(6)	35(4)	67(6)	2(2)	4(5)	21(3)
N(5)	54(6)	66(8)	68(7)	-11(6)	-5(3)	33(4)
N(6)	27(6)	27(6)	170(20)	0	0	14(3)

Tabelle 51: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **8a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3007	9561	3987	45
H(1B)	3247	9193	3292	45
H(1C)	3551	9602	4724	45
H(4C)	1651	5825	11940	57
H(4A)	2235	6402	12132	57
H(4B)	2235	5832	12132	57
H(6)	3169	6831	4406	50

E 3.7 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{I} \cdot 4 \text{NH}_3$ (**11a**)Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **11a**

Summenformel	$\text{H}_{18}\text{AuIN}_6$	
Molmasse	426,08 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Dimension der Elementarzelle	$a = 12,1262(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,4843(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 6,4625(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1135,07(5) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	2,493 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	15,632 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Kristallgröße	0,2 · 0,2 · 0,3 mm ³	
Messbereich	2,19 zu 33,16°	
Messbereich des reziproken Raums	$-18 \leq h \leq 18, -22 \leq k \leq 22, -9 \leq l \leq 9$	
Beobachtete Reflexe	21175	
Unabhängige Reflexe	2164 [R(int) = 0,0772]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30,55^\circ$	99,6 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F^2	
Daten / restraints / Parameter	2164 / 6 / 49	
Goodness-of-fit on F^2	0,824	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0194, wR2 = 0,0421	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0450, wR2 = 0,0476	
Max./min und Restelektronendichte	0,884 und -0,865 eÅ ⁻³	

Tabelle 52: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **11a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Au(1)	5000	5000	5000	25(1)
I(1)	5000	1749(1)	7500	32(1)
N(1)	6124(2)	3957(2)	5197(4)	32(1)
N(2)	8391(3)	4362(2)	7228(4)	49(1)
N(3)	6891(3)	3184(2)	1206(5)	42(1)

Tabelle 53: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **11a**.

Au(1)-N(1)	2,039(3)
Au(1)-N(1)#1	2,039(3)
Au(1)-Au(1)#2	3,2312
Au(1)-Au(1)#3	3,2313
N(1)-Au(1)-N(1)#1	180,00(17)
N(1)-Au(1)-Au(1)#2	93,57(7)
N(1)#1-Au(1)-Au(1)#2	86,43(7)
N(1)-Au(1)-Au(1)#3	86,43(7)
N(1)#1-Au(1)-Au(1)#3	93,57(7)
Au(1)#2-Au(1)-Au(1)#3	180,0

Tabelle 54: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **11a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Au(1)	26(1)	26(1)	22(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
I(1)	28(1)	27(1)	39(1)	0	-2(1)	0
N(1)	31(2)	35(2)	28(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
N(2)	49(2)	50(2)	47(2)	-3(2)	-3(2)	-8(2)
N(3)	34(2)	50(2)	41(2)	-8(2)	-1(2)	6(2)

Tabelle 55: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **11a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6355	3800	3904	47
H(1B)	5808	3458	5813	47
H(1C)	6712	4147	5961	47
H(2A)	8754(11)	4134(8)	6107(14)	73
H(2B)	8477(17)	4985(3)	7280(30)	73
H(2C)	8671(18)	4104(14)	8400(13)	73
H(3A)	6959	3606	193	62
H(3B)	7552	2909	1414	62
H(3C)	6403	2744	790	62

E 3.8 (NH₃)₂AgCN · NH₃ (**13a**)Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **13a**

Summenformel	CH ₉ AgN ₄	
Molmasse	184,97 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/m	
Dimension der Elementarzelle	a = 12,0150(17) Å	α = 90°
	b = 7,0802(10) Å	β = 94,285(5)°
	c = 7,4872(9) Å	γ = 90°
Volumen	635,15(15) Å ³	
Z	3	
Berechnete Dichte	1,778 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3,046 mm ⁻¹	
F(000)	332	
Kristallgröße	0,3 · 0,1 · 0,1 mm ³	
Messbereich	2,73 zu 30,03°	
Messbereich des reziproken Raums	-15 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 8, -10 ≤ l ≤ 10	
Beobachtete Reflexe	4677	
Unabhängige Reflexe	997 [R(int) = 0,0292]	
Vollständigkeit zu θ = 30,55°	99,7 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	997 / 0 / 37	
Goodness-of-fit on F ²	1,097	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0187; wR2 = 0,0506	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0202; wR2 = 0,0517	
Max./min und Restelektronendichte	0,826 und -0,578 eÅ ⁻³	

Tabelle 56: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)
13a $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ag(1)	1127(1)	5000	6050(1)	37(1)
N(2)	1203(2)	2624(3)	8164(3)	34(1)
N(1)	1504(3)	5000	1847(4)	40(1)
C(1)	1335(2)	5000	3314(4)	29(1)
N(3)	-949(3)	0	6878(8)	53(1)

Tabelle 57: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **13a**

Ag(1)-C(1)	2,082(3)
Ag(1)-N(2)#1	2,307(2)
Ag(1)-N(2)	2,307(2)
Ag(1)-Ag(1)#2	3,0275(6)
N(1)-C(1)	1,132(5)
C(1)-Ag(1)-N(2)#1	132,34(6)
C(1)-Ag(1)-N(2)	132,34(6)
N(2)#1-Ag(1)-N(2)	93,63(11)
C(1)-Ag(1)-Ag(1)#2	69,97(8)
N(2)#1-Ag(1)-Ag(1)#2	110,16(5)
N(2)-Ag(1)-Ag(1)#2	110,16(5)
N(1)-C(1)-Ag(1)	176,6(3)

Tabelle 58: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **13a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2a^2U^{11} + \dots + 2hka * b * U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ag(1)	26(1)	57(1)	26(1)	0	0(1)	0
N(2)	32(1)	30(1)	39(1)	0(1)	0(1)	2(1)
N(1)	36(2)	50(2)	34(1)	0	5(1)	0
C(1)	24(1)	29(1)	33(1)	0	0(1)	0
N(3)	28(2)	30(2)	98(4)	0	-15(2)	0

Tabelle 59: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **13a**

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	666(15)	1960(30)	8000(20)	51
H(2B)	1210(20)	3080(10)	9150(20)	51
H(2C)	1759(17)	2010(20)	8080(20)	51

E 3.9 (NH₃)AuCN (**14a**)Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **14a**

Summenformel	CH ₃ AuN ₂	
Molmasse	236,99 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Cncn	
Dimension der Elementarzelle	a = 3,7930(4) Å	α = 90°
	b = 15,4342(12) Å	β = 90°
	c = 5,4578(4) Å	γ = 90°
Volumen	319,51(5) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	4,927 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	45,758 mm ⁻¹	
F(000)	396	
Kristallgröße	0,4 · 0,2 · 0,1 mm ³	
Messbereich	4,57 zu 30,43°	
Messbereich des reziproken Raums	-5 ≤ h ≤ 5, -22 ≤ k ≤ 22, -7 ≤ l ≤ 7	
Beobachtete Reflexe	2545	
Unabhängige Reflexe	298 [R(int) = 0,0636]	
Vollständigkeit zu θ = 30,55°	98,3 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	298 / 0 / 17	
Goodness-of-fit on F ²	1,112	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0250; wR2 = 0,0562	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0285; wR2 = 0,0569	
Max/min und Restelektronendichte	2,005 und -1639 eÅ ⁻³	

Tabelle 60: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **14a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Au(1)	5000	2626(1)	2500	21(1)
N(1)	5000	3967(8)	2500	29(2)
N(2)	5000	613(8)	2500	26(2)
C(2)	5000	1373(10)	2500	25(3)

Tabelle 61: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **14a**

Au(1)-C(2)	1,934(16)	Au(1)#1-Au(1)-Au(1)#2	166,63(3)
Au(1)-N(1)	2,069(13)	C(2)-Au(1)-Au(1)#3	83,313(16)
Au(1)-Au(1)#1	3,3460(2)	N(1)-Au(1)-Au(1)#3	96,687(16)
Au(1)-Au(1)#2	3,3460(2)	Au(1)#1-Au(1)-Au(1)#3	69,055(7)
Au(1)-Au(1)#3	3,3460(2)	Au(1)#2-Au(1)-Au(1)#3	109,290(8)
Au(1)-Au(1)#4	3,3460(2)	C(2)-Au(1)-Au(1)#4	83,313(16)
N(2)-C(2)	1,173(19)	N(1)-Au(1)-Au(1)#4	96,687(16)
C(2)-Au(1)-N(1)	180,000(1)	Au(1)#1-Au(1)-Au(1)#4	109,290(8)
C(2)-Au(1)-Au(1)#1	83,313(15)	Au(1)#2-Au(1)-Au(1)#4	69,055(7)
N(1)-Au(1)-Au(1)#1	96,687(15)	Au(1)#3-Au(1)-Au(1)#4	166,63(3)
C(2)-Au(1)-Au(1)#2	83,313(16)	N(2)-C(2)-Au(1)	180,0
N(1)-Au(1)-Au(1)#2	96,687(16)		

Tabelle 62: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **14a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Au(1)	26(1)	18(1)	18(1)	0	0	0
N(1)	25(5)	38(7)	22(5)	0	0	0
N(2)	27(5)	25(6)	24(5)	0	0	0
C(2)	16(5)	52(10)	8(5)	0	0	0

Tabelle 63: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)
14a

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3899	4159	1166	43
H(1B)	7212	4159	2504	43
H(1C)	3888	4159	3829	43

E 3.10 [HOC₇H₈(CH₃)(CH₃)₂] · 2 NH₃ (**17a**)Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **17a**

Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O	
Molmasse	188,31 g/mol	
Temperatur	121(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Dimension der Elementarzelle	a = 6,2746(5) Å	α = 90°
	b = 7,8421(7) Å	β = 90°
	c = 24,537(2) Å	γ = 90°
Volumen	1207,39(19) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,036 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,067 mm ⁻¹	
F(000)	424	
Kristallgröße	0,2 · 0,2 · 0,1 mm ³	
Messbereich	2,73 zu 30,10°	
Messbereich des reziproken Raums	-8 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 9, -34 ≤ l ≤ 20	
Beobachtete Reflexe	7468	
Unabhängige Reflexe	3527 [R(int) = 0.0401]	
Vollständigkeit zu θ = 30,55°	99,7 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	3527 / 0 / 214	
Goodness-of-fit on F ²	1,058	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0345; wR2 = 0,0767	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0417; wR2 = 0,0793	
Max./min und Restelektronendichte	0,205 und -0,220 eÅ ⁻³	

Tabelle 64: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **17a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	2550(1)	1681(1)	9280(1)	22(1)
N(2)	2309(2)	3937(1)	10148(1)	26(1)
C(3A)	2651(2)	3400(1)	7934(1)	18(1)
C(4A)	1508(2)	2479(1)	8833(1)	15(1)
C(6A)	2770(2)	3962(1)	8543(1)	17(1)
C(7A)	3154(2)	435(1)	8168(1)	21(1)
C(8A)	1622(2)	5667(1)	8621(1)	24(1)
C(9A)	495(2)	2470(1)	7912(1)	18(1)
N(1)	7758(2)	6775(1)	9990(1)	34(1)
C(1B)	1025(2)	1200(1)	8372(1)	16(1)
C(2B)	-647(2)	-120(1)	8520(1)	19(1)
C(3B)	5042(2)	4158(2)	8758(1)	24(1)
C(4B)	4152(2)	1897(1)	7823(1)	23(1)

Tabelle

65: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **17a**

O(1)-C(4A)	1,4207(11)	C(7A)-H(7AA)	0,979(13)
O(1)-H(1)	0,797(16)	C(7A)-H(7AB)	0,970(14)
N(2)-H(2A)	0,892(16)	C(8A)-H(8AA)	0,948(15)
N(2)-H(2B)	0,876(17)	C(8A)-H(8AB)	0,950(14)
N(2)-H(2C)	0,905(17)	C(8A)-H(8AC)	0,996(14)
C(3A)-C(4B)	1,5332(15)	C(9A)-C(1B)	1,5423(13)
C(3A)-C(9A)	1,5376(14)	C(9A)-H(9AA)	0,970(14)
C(3A)-C(6A)	1,5582(13)	C(9A)-H(9AB)	0,978(13)
C(3A)-H(3AA)	0,985(13)	N(1)-H(1A)	0,870(19)
C(4A)-C(1B)	1,5424(13)	N(1)-H(1B)	0,862(19)
C(4A)-C(6A)	1,5768(13)	N(1)-H(1C)	0,895(19)
C(4A)-H(4AA)	0,980(12)	C(1B)-C(2B)	1,5173(14)
C(6A)-C(3B)	1,5281(14)	C(2B)-H(2BA)	0,948(15)
C(6A)-C(8A)	1,5311(14)	C(2B)-H(2BB)	0,969(13)
C(7A)-C(1B)	1,5482(14)	C(2B)-H(2BC)	0,993(13)
C(7A)-C(4B)	1,5564(15)	C(3B)-H(3BA)	0,964(16)

E Anhang

C(3B)-H(3BB)	0,992(14)	H(8AB)-C(8A)-H(8AC)	108,7(12)
C(3B)-H(3BC)	0,932(14)	C(3A)-C(9A)-C(1B)	95,19(7)
C(4B)-H(4BA)	0,943(15)	C(3A)-C(9A)-H(9AA)	112,9(8)
C(4B)-H(4BB)	0,981(13)	C(1B)-C(9A)-H(9AA)	113,1(8)
C(4A)-O(1)-H(1)	106,0(11)	C(3A)-C(9A)-H(9AB)	116,1(7)
H(2A)-N(2)-H(2B)	101,4(14)	C(1B)-C(9A)-H(9AB)	111,0(7)
H(2A)-N(2)-H(2C)	108,0(14)	H(9AA)-C(9A)-H(9AB)	108,1(11)
H(2B)-N(2)-H(2C)	107,4(14)	H(1A)-N(1)-H(1B)	106,3(17)
C(4B)-C(3A)-C(9A)	99,77(8)	H(1A)-N(1)-H(1C)	107,8(16)
C(4B)-C(3A)-C(6A)	111,00(8)	H(1B)-N(1)-H(1C)	106,7(16)
C(9A)-C(3A)-C(6A)	102,17(8)	C(2B)-C(1B)-C(9A)	117,81(8)
C(4B)-C(3A)-H(3AA)	113,7(7)	C(2B)-C(1B)-C(4A)	113,86(8)
C(9A)-C(3A)-H(3AA)	117,9(8)	C(9A)-C(1B)-C(4A)	99,17(7)
C(6A)-C(3A)-H(3AA)	111,3(7)	C(2B)-C(1B)-C(7A)	114,19(8)
O(1)-C(4A)-C(1B)	111,68(8)	C(9A)-C(1B)-C(7A)	101,48(8)
O(1)-C(4A)-C(6A)	116,25(8)	C(4A)-C(1B)-C(7A)	108,66(8)
C(1B)-C(4A)-C(6A)	104,28(7)	C(1B)-C(2B)-H(2BA)	111,3(9)
O(1)-C(4A)-H(4AA)	108,5(7)	C(1B)-C(2B)-H(2BB)	111,0(8)
C(1B)-C(4A)-H(4AA)	107,7(7)	H(2BA)-C(2B)-H(2BB)	109,5(12)
C(6A)-C(4A)-H(4AA)	108,1(7)	C(1B)-C(2B)-H(2BC)	110,8(7)
C(3B)-C(6A)-C(8A)	107,91(9)	H(2BA)-C(2B)-H(2BC)	109,5(11)
C(3B)-C(6A)-C(3A)	113,91(9)	H(2BB)-C(2B)-H(2BC)	104,6(10)
C(8A)-C(6A)-C(3A)	110,16(8)	C(6A)-C(3B)-H(3BA)	109,0(9)
C(3B)-C(6A)-C(4A)	112,69(8)	C(6A)-C(3B)-H(3BB)	115,1(8)
C(8A)-C(6A)-C(4A)	110,51(8)	H(3BA)-C(3B)-H(3BB)	106,3(12)
C(3A)-C(6A)-C(4A)	101,57(7)	C(6A)-C(3B)-H(3BC)	110,8(8)
C(1B)-C(7A)-C(4B)	103,76(8)	H(3BA)-C(3B)-H(3BC)	109,6(12)
C(1B)-C(7A)-H(7AA)	111,3(7)	H(3BB)-C(3B)-H(3BC)	105,8(11)
C(4B)-C(7A)-H(7AA)	112,0(7)	C(3A)-C(4B)-C(7A)	102,84(8)
C(1B)-C(7A)-H(7AB)	111,5(8)	C(3A)-C(4B)-H(4BA)	113,7(8)
C(4B)-C(7A)-H(7AB)	113,3(9)	C(7A)-C(4B)-H(4BA)	112,7(8)
H(7AA)-C(7A)-H(7AB)	105,2(11)	C(3A)-C(4B)-H(4BB)	110,2(8)
C(6A)-C(8A)-H(8AA)	112,3(9)	C(7A)-C(4B)-H(4BB)	110,7(8)
C(6A)-C(8A)-H(8AB)	110,3(8)	H(4BA)-C(4B)-H(4BB)	106,6(11)
H(8AA)-C(8A)-H(8AB)	107,3(12)		
C(6A)-C(8A)-H(8AC)	112,9(8)		
H(8AA)-C(8A)-H(8AC)	104,9(12)		

Tabelle 66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **17a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(1)	31(1)	16(1)	18(1)	2(1)	-7(1)	2(1)
N(2)	32(1)	25(1)	22(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(3A)	19(1)	18(1)	17(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
C(4A)	17(1)	13(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
C(6A)	18(1)	13(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(7A)	20(1)	17(1)	25(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(8A)	30(1)	13(1)	28(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(9A)	19(1)	20(1)	17(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
N(1)	29(1)	28(1)	45(1)	3(1)	0(1)	1(1)
C(1B)	16(1)	14(1)	17(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(2B)	20(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
C(3B)	21(1)	24(1)	28(1)	1(1)	-4(1)	-5(1)
C(4B)	19(1)	24(1)	24(1)	-4(1)	5(1)	0(1)

Tabelle 67: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)
17a

	x	y	z	U(eq)
H(3AA)	2870(20)	4374(17)	7687(5)	24(3)
H(4AA)	150(20)	2941(15)	8961(5)	16(3)
H(7AA)	2910(20)	-594(17)	7951(5)	22(3)
H(7AB)	4050(20)	73(18)	8468(5)	28(3)
H(8AA)	2300(20)	6570(19)	8431(6)	35(4)
H(8AB)	1590(20)	5967(17)	8996(6)	32(4)
H(8AC)	130(20)	5654(16)	8480(5)	25(3)
H(9AA)	240(20)	1920(17)	7564(6)	24(3)
H(9AB)	-760(20)	3153(15)	8003(5)	21(3)
H(2BA)	-930(20)	-860(19)	8223(6)	36(4)
H(2BB)	-1960(20)	422(17)	8636(5)	23(3)
H(2BC)	-190(20)	-801(15)	8840(5)	22(3)
H(3BA)	5790(30)	4970(20)	8534(6)	38(4)
H(3BB)	5910(20)	3099(18)	8758(5)	27(3)
H(3BC)	5030(20)	4537(16)	9118(6)	24(3)
H(4BA)	5580(20)	2116(17)	7916(5)	28(3)
H(4BB)	4140(20)	1607(17)	7434(5)	25(3)
H(1A)	7600(30)	5950(20)	10225(7)	59(5)
H(1B)	9060(30)	7110(20)	10017(7)	42(4)
H(2A)	2320(20)	5050(20)	10066(5)	28(3)
H(1C)	7610(30)	6330(20)	9656(8)	58(5)
H(2B)	3480(30)	3840(20)	10339(6)	42(4)
H(2C)	1210(30)	3740(20)	10377(6)	40(4)
H(1)	2440(30)	2320(20)	9530(6)	37(4)

E 3.11 [HOC₆H₄(CH(CH₃)₂)] · NH₃ (**21a**)

Summenformel	C ₉ H ₁₅ NO	
Molmasse	153,22 g/mol	
Temperatur	121(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin ¹⁾	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Dimension der Elementarzelle	a = 13,403(3) Å	α = 90°
	b = 8,9603(18) Å	β = 90°
	c = 7,6487(18) Å	γ = 90°
Volumen	918,6(4) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,108 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,072 mm ⁻¹	
F(000)	336	
Kristallgröße	0,42 · 0,16 · 0,08 mm ³	
Messbereich	2,27 zu 27,88°	
Messbereich des reziproken Raums	-17 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 11, -10 ≤ l ≤ 10	
Beobachtete Reflexe	10614	
Unabhängige Reflexe	2174 [R(int) = 0,1450]	
Vollständigkeit zu θ = 30.55°	98,8 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	2174 / 0 / 143	
Goodness-of-fit on F ²	0,619	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0427; wR2 = 0,0612	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,1277; wR2 = 0,0771	
Max./min und Restelektronendichte	0,215 und -0,219 eÅ ⁻³	

1) Es liegt eine pseudomeroedrische Zwillingsbildung vor. Das Verhältnis der Domänen wurde zu 0,625(1)/0,375 verfeinert

Tabelle 67: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **21a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	912(2)	510(2)	-2279(2)	31(1)
C(11)	1526(2)	70(3)	-3620(3)	23(1)
C(12)	1316(2)	-1161(3)	-4642(4)	30(1)
C(13)	1979(2)	-1581(3)	-5974(4)	27(1)
C(14)	2836(2)	-765(3)	-6318(4)	24(1)
C(15)	3022(2)	494(3)	-5277(4)	29(1)
C(16)	2373(2)	891(3)	-3953(4)	30(1)
C(141)	4609(2)	-1354(4)	-7163(4)	37(1)
C(142)	3449(3)	-172(4)	-9331(4)	38(1)
C(143)	3531(1)	-1231(2)	-7780(2)	31(1)
N(1)	-691(1)	-1137(2)	-1731(2)	28(1)

Tabelle 68: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **21a**

O(1)-C(11)	1,374(3)	C C(16)-C(11)-C(12)	119,4(3)
C(11)-C(16)	1,376(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119,8(3)
C(11)-C(12)	1,380(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121,4(3)
C(12)-C(13)	1,403(4)	C(13)-C(14)-C(15)	117,6(3)
C(13)-C(14)	1,387(3)	C(13)-C(14)-C(143)	120,3(2)
C(14)-C(15)	1,403(3)	(15)-C(14)-C(143)	122,1(2)
C(14)-C(143)	1,514(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120,7(3)
C(15)-C(16)	1,382(4)	C(15)-C(16)-C(11)	121,1(3)
C(141)-C(143)	1,524(3)	C(14)-C(143)-C(141)	112,0(2)
C(142)-C(143)	1,523(3)	C(14)-C(143)-C(142)	111,03(19)
O(1)-C(11)-C(16)	118,6(2)	C(141)-C(143)-C(142)	110,8(2)
O(1)-C(11)-C(12)	122,0(3)		

Tabelle 69: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **21a**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	36(1)	31(1)	26(1)	-4(1)	7(1)	-4(1)
C(11)	27(2)	23(2)	19(1)	0(1)	5(2)	0(1)
C(12)	30(2)	29(2)	29(2)	1(2)	-1(2)	-8(2)
C(13)	31(2)	25(2)	24(2)	-3(1)	-2(2)	-2(2)
C(14)	25(2)	20(2)	26(2)	3(1)	0(2)	-1(1)
C(15)	27(2)	31(2)	27(2)	-1(1)	3(2)	-1(2)
C(16)	33(2)	24(2)	33(2)	-6(2)	3(2)	-3(2)
C(141)	30(2)	45(2)	35(2)	0(2)	-1(2)	6(2)
C(142)	44(2)	40(2)	29(2)	3(2)	4(2)	11(2)
C(143)	34(2)	34(2)	26(2)	-1(2)	3(2)	3(2)
N(1)	30(2)	26(2)	28(2)	1(1)	1(1)	0(1)

Tabelle 70: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **21a**

	x	y	z	U(eq)
H(12A)	720(18)	-1760(20)	-4390(30)	29(8)
H(13A)	1828(17)	-2510(30)	-6670(30)	42(8)
H(15A)	3702(17)	1090(20)	-5560(30)	19(7)
H(16A)	2480(20)	1670(20)	-3240(30)	45(9)
H(14E)	4721(19)	-2120(30)	-6150(40)	65(10)
H(14F)	4830(19)	-350(30)	-6760(30)	37(9)
H(14G)	5014(17)	-1690(20)	-8240(30)	31(8)
H(14B)	3910(20)	-550(30)	-10340(40)	60(9)
H(14C)	3731(19)	830(30)	-8890(40)	46(9)
H(14D)	2710(20)	-40(30)	-9690(40)	47(10)
H(14A)	3297	-2224	-8198	34(8)
H(1)	-1221	-711	-2370	63(11)
H(2)	-879	-930	-528	53(9)
H(3)	240	-266	-2104	131(15)
H(4)	-596	-2099	-1995	50(10)

E 3.12	Au[OC ₆ H ₃ (C(CH ₃) ₃)] · 2 NH ₃ (22)	
Summenformel	C ₆₃ H ₁₀₇ Au ₄ NO ₂ P ₄	
Molmasse	1822,24 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Dimension der Elementarzelle	a = 13,193(4) Å	α = 66,760(8)°
	b = 24,541(5) Å	β = 75,104(8)°
	c = 25,170(6) Å	γ = 87,879(9)°
Volumen	7218(3) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,677 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	8,231 mm ⁻¹	
F(000)	3536	
Kristallgröße	0,3 · 0,2 · 0,1 mm ³	
Messbereich	2,33 zu 27,98°	
Messbereich des reziproken Raums	-17 ≤ h ≤ 17, -32 ≤ k ≤ 32, -33 ≤ l ≤ 32	
Beobachtete Reflexe	171217	
Unabhängige Reflexe	34451 [R(int) = 0,1498]	
Vollständigkeit zu θ = 27,98°	99,0 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	34451 / 0 / 1310	
Goodness-of-fit on F ²	0,594	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0360; wR2 = 0,0384	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,1528; wR2 = 0,0498	
Max./min und Restelektronendichte	0,732 und -0,854 eÅ ⁻³	

Tabelle 71: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **22a**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(10)	18328(4)	-4784(2)	2418(2)	49(2)
C(11)	18733(7)	-5135(4)	2857(4)	40(2)
C(12)	19801(6)	-5065(3)	2811(3)	41(2)
C(13)	20232(6)	-5431(4)	3263(4)	45(2)
C(14)	19654(7)	-5876(4)	3783(4)	50(2)
C(15)	18610(7)	-5933(3)	3809(3)	51(2)
C(16)	18131(6)	-5589(3)	3380(3)	48(2)
C(140)	20167(7)	-6251(4)	4275(4)	69(3)
C(141)	19758(9)	-6866(4)	4548(5)	176(7)
C(142)	20150(9)	-5993(5)	4712(4)	142(6)
O(30)	14547(5)	36(3)	2349(3)	64(2)
C(31)	14373(8)	-231(4)	2007(4)	50(3)
C(32)	13550(8)	-650(4)	2173(4)	60(3)
C(33)	13386(8)	-910(4)	1811(5)	65(3)
C(34)	14051(10)	-774(5)	1251(6)	79(4)
C(35)	14876(9)	-370(5)	1083(4)	85(4)
C(36)	15035(7)	-99(4)	1440(5)	68(3)
C(340)	13940(12)	-1019(5)	790(7)	154(7)
C(341)	14058(9)	-1650(5)	1028(5)	146(5)
C(342)	13102(9)	-763(5)	529(5)	144(5)
O(40)	13188(5)	-256(2)	3304(3)	72(2)
C(41)	13203(9)	130(4)	3542(4)	64(3)
C(42)	12321(10)	182(5)	3965(5)	116(5)
C(43)	12349(9)	592(5)	4209(4)	105(4)
C(44)	13166(9)	994(4)	4059(4)	68(3)
C(45)	14055(7)	942(4)	3635(4)	71(3)
C(46)	14048(8)	525(5)	3401(4)	72(3)
C(440)	13108(8)	1455(4)	4304(4)	73(3)
C(441)	12848(9)	2053(4)	3891(5)	144(5)
C(442)	14113(9)	1565(5)	4448(5)	148(6)
O(20)	16889(5)	-5232(2)	2230(2)	52(2)
C(21)	16072(6)	-4895(4)	2167(3)	40(2)
C(22)	15862(7)	-4479(4)	2424(3)	47(2)
C(23)	15026(8)	-4136(4)	2347(4)	62(3)

E Anhang

C(24)	14378(7)	-4182(4)	2023(4)	63(3)
C(25)	14588(7)	-4587(4)	1767(4)	62(3)
C(26)	15426(7)	-4950(4)	1838(3)	49(2)
C(240)	13456(8)	-3806(5)	1930(5)	113(5)
C(241)	12445(7)	-4112(4)	2243(4)	109(4)
C(242)	13595(7)	-3347(4)	1333(4)	102(4)
C(1EE)	6892(8)	4651(5)	-137(5)	70(3)
C(2EE)	7427(8)	4178(5)	-240(5)	87(4)
C(3EE)	7825(8)	3747(5)	210(6)	89(4)
C(4EE)	7721(8)	3814(5)	728(6)	94(4)
C(5EE)	7218(8)	4280(5)	834(5)	87(4)
C(6EE)	6815(8)	4679(5)	391(6)	88(4)
C(7EE)	6453(8)	5111(4)	-612(4)	114(4)
C(04G)	19170(20)	-1286(12)	1811(12)	86(9)
C(05G)	19130(20)	-1642(11)	2481(12)	74(9)
C(06G)	20110(20)	-2092(12)	2599(13)	58(9)
C(01G)	20604(19)	-2136(10)	2219(12)	56(8)
C(07G)	21445(17)	-2546(10)	2282(12)	85(9)
C(02G)	20650(20)	-1857(13)	1589(14)	65(9)
C(03G)	19870(20)	-1432(11)	1460(12)	63(8)
C(04H)	21080(20)	-2257(13)	1816(14)	112(11)
C(05H)	20860(30)	-1944(19)	1330(20)	260(30)
C(06H)	20150(30)	-1680(16)	1520(17)	116(13)
C(01H)	19720(20)	-1634(11)	2057(15)	91(9)
C(07H)	18967(19)	-1231(14)	2146(14)	139(12)
C(02H)	19830(20)	-1922(11)	2561(12)	56(8)
C(03H)	20990(30)	-2377(13)	2448(14)	125(11)
N(2)	9967(4)	2413(2)	1092(2)	33(2)
Au(5)	10481(1)	2987(1)	218(1)	34(1)
Au(6)	11096(1)	1837(1)	1237(1)	39(1)
Au(7)	8615(1)	1983(1)	1221(1)	41(1)
Au(8)	9728(1)	2834(1)	1646(1)	37(1)
P(5)	11032(2)	3650(1)	-735(1)	45(1)
C(530)	11488(6)	4359(3)	-777(3)	56(3)
C(520)	12083(6)	3438(3)	-1212(3)	56(3)
C(510)	10008(7)	3822(4)	-1137(3)	70(3)
C(521)	13069(6)	3288(4)	-998(3)	64(3)
C(531)	10744(7)	4574(3)	-356(3)	77(3)
C(511)	9506(7)	3274(4)	-1135(4)	88(3)

E Anhang

P(6)	12361(2)	1216(1)	1411(1)	57(1)
C(610)	13676(7)	1535(5)	978(4)	94(4)
C(620)	12248(7)	563(4)	1254(4)	84(3)
C(630)	12474(8)	952(4)	2153(4)	108(4)
C(611)	13826(7)	1784(4)	322(4)	97(4)
C(631)	12536(8)	1436(4)	2393(4)	102(4)
C(621)	11271(7)	151(4)	1643(4)	99(4)
P(7)	7130(2)	1475(1)	1385(1)	67(1)
C(730)	5878(7)	1746(6)	1729(5)	124(5)
C(720)	6866(8)	1478(4)	721(4)	94(4)
C(710)	7061(9)	713(5)	1908(5)	127(5)
C(731)	5906(8)	1891(5)	2210(5)	124(5)
C(721)	7023(8)	2055(4)	214(4)	138(5)
C(711)	7979(8)	373(4)	1729(5)	142(6)
P(8)	9415(2)	3294(1)	2274(1)	62(1)
C(81A)	8104(17)	3167(12)	2742(11)	81(9)
C(811)	7160(30)	2961(13)	2617(14)	136(14)
C(82A)	10165(16)	3246(9)	2724(9)	63(8)
C(821)	10100(20)	2430(12)	3192(13)	85(11)
C(83A)	9544(17)	4149(9)	1817(9)	65(8)
C(831)	10828(18)	4342(11)	1456(11)	63(9)
C(81B)	8117(11)	3565(7)	2390(7)	59(5)
C(812)	7263(13)	3298(7)	2408(7)	59(5)
C(82B)	9412(12)	2752(7)	3095(7)	74(6)
C(822)	10520(15)	2560(10)	3088(9)	87(8)
C(83B)	10348(13)	3845(7)	2169(7)	90(7)
C(832)	10341(16)	4360(9)	1567(9)	90(8)
N(1)	17705(4)	-2615(2)	4448(2)	33(2)
Au(1)	16981(1)	-3189(1)	5304(1)	37(1)
Au(2)	18955(1)	-2076(1)	4271(1)	35(1)
Au(4)	17924(1)	-3178(1)	4034(1)	39(1)
Au(3)	16667(1)	-2039(1)	4135(1)	39(1)
P(1)	16057(2)	-3843(1)	6197(1)	59(1)
C(11B)	14687(13)	-3863(7)	6286(8)	65(6)
C(112)	14308(14)	-3204(7)	6142(8)	49(6)
C(12B)	16094(13)	-3646(8)	6889(7)	62(6)
C(122)	17168(19)	-3606(10)	6940(12)	80(9)
C(13B)	16522(14)	-4578(7)	6451(7)	64(6)
C(132)	16642(18)	-4882(12)	5986(11)	80(9)

E Anhang

C(11A)	14864(12)	-3595(7)	6511(7)	51(5)
C(111)	14189(13)	-3335(8)	5985(7)	47(6)
C(12A)	16671(12)	-4223(6)	6752(6)	48(5)
C(121)	17050(20)	-3851(11)	7017(12)	90(9)
C(13A)	15445(11)	-4481(6)	6067(7)	49(5)
C(131)	16174(19)	-4853(12)	5963(11)	93(9)
P(2)	20307(2)	-1423(1)	4019(1)	57(1)
C(21B)	20944(16)	-1445(9)	4555(8)	65(8)
C(212)	20110(20)	-1319(13)	5064(14)	69(9)
C(22B)	21490(20)	-1514(12)	3442(14)	139(13)
C(222)	21840(30)	-2167(13)	3649(17)	111(17)
C(23B)	20057(19)	-681(9)	3651(10)	72(8)
C(232)	19533(19)	-556(10)	3105(9)	63(8)
C(21A)	20125(14)	-1036(7)	4548(8)	83(7)
C(211)	20121(19)	-1533(10)	5208(11)	96(11)
C(22A)	21576(11)	-1654(7)	3999(8)	70(6)
C(221)	21865(19)	-1971(11)	3591(11)	64(7)
C(23A)	20425(11)	-793(6)	3323(7)	52(5)
C(231)	19298(13)	-505(7)	3332(8)	57(6)
P(3)	15563(2)	-1368(1)	3763(1)	58(1)
C(310)	15079(8)	-1464(4)	3202(4)	100(4)
C(320)	16123(8)	-620(4)	3399(4)	98(4)
C(330)	14390(7)	-1345(4)	4299(4)	91(4)
C(321)	16460(8)	-383(4)	3830(5)	117(4)
C(311)	15937(8)	-1402(5)	2632(4)	124(5)
C(331)	13790(7)	-1953(4)	4673(4)	94(4)
P(4)	18160(2)	-3825(1)	3600(1)	56(1)
C(410)	19058(9)	-4382(4)	3886(5)	115(4)
C(420)	16968(8)	-4275(4)	3730(5)	103(4)
C(430)	18602(8)	-3511(4)	2790(4)	91(4)
C(421)	16475(8)	-4641(4)	4381(4)	111(4)
C(431)	17935(7)	-3031(4)	2485(4)	89(4)
C(411)	20203(7)	-4103(4)	3723(4)	99(4)
C(1BB)	17796(17)	876(8)	4014(10)	146(8)
C(2BB)	18763(18)	687(6)	4019(8)	117(6)
C(3BB)	19579(14)	845(6)	3523(10)	136(6)
C(4BB)	19322(14)	1170(6)	3000(6)	111(5)
C(5BB)	18261(15)	1349(5)	3028(7)	123(6)
C(6BB)	17406(18)	1223(7)	3529(9)	218(13)

C(7BB)	16919(14)	696(7)	4529(7)	247(9)
C(1DD)	14410(40)	3367(11)	720(17)	330(40)
C(2DD)	13085(17)	3225(10)	749(18)	183(13)
C(3DD)	12710(20)	3081(11)	1329(13)	163(12)
C(4DD)	13350(20)	3108(7)	1704(13)	192(10)
C(5DD)	14550(20)	3239(10)	1690(11)	271(19)
C(6DD)	14600(20)	3333(10)	1116(19)	270(30)
C(7DD)	14516(17)	3449(8)	178(8)	233(11)
C(1CC)	12173(13)	1360(14)	-662(8)	174(11)
C(2CC)	12086(14)	695(8)	-533(8)	136(8)
C(3CC)	11231(17)	467(9)	-99(10)	179(9)
C(4CC)	10470(15)	748(14)	265(8)	212(12)
C(5CC)	10510(30)	1250(7)	83(12)	231(17)
C(6CC)	11419(12)	1610(6)	-366(7)	99(4)
C(7CC)	12943(11)	1621(9)	-1106(6)	214(11)
C(1AA)	14180(40)	-3148(10)	3427(8)	217(15)
C(2AA)	14957(11)	-3097(7)	3728(12)	106(5)
C(3AA)	14665(17)	-3381(8)	4340(12)	144(7)
C(4AA)	13730(20)	-3681(7)	4624(10)	183(12)
C(5AA)	13070(20)	-3677(13)	4215(16)	194(14)
C(6AA)	13260(30)	-3437(15)	3629(17)	360(40)
C(7AA)	14526(14)	-2743(8)	2778(9)	262(11)

Tabelle 72: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **22**

O(10)-C(11)	1,330(8)	C(33)-C(34)	1,371(12)
C(11)-C(12)	1,395(10)	C(34)-C(35)	1,363(12)
C(11)-C(16)	1,406(9)	C(34)-C(340)	1,543(14)
C(12)-C(13)	1,384(9)	C(35)-C(36)	1,368(11)
C(13)-C(14)	1,382(10)	C(340)-C(342)	1,430(13)
C(14)-C(15)	1,372(10)	C(340)-C(341)	1,441(13)
C(14)-C(140)	1,524(10)	O(40)-C(41)	1,309(10)
C(15)-C(16)	1,369(9)	C(41)-C(46)	1,383(12)
C(140)-C(141)	1,447(11)	C(41)-C(42)	1,402(12)
C(140)-C(142)	1,465(11)	C(42)-C(43)	1,377(12)
O(30)-C(31)	1,335(9)	C(43)-C(44)	1,362(12)
C(31)-C(32)	1,385(10)	C(44)-C(45)	1,408(11)
C(31)-C(36)	1,386(11)	C(44)-C(440)	1,476(11)

E Anhang

C(32)-C(33)	1,364(10)	C(45)-C(46)	1,371(11)
C(440)-C(C(440))-C(441)	1,515(11)	Au(5)-Au(6)	3,2233(7)
O(20)-C(21)	1,337(9)	Au(5)-Au(7)	3,2948(8)
C(21)-C(26)	1,375(10)	Au(5)-Au(8)	3,3409(9)
C(21)-C(22)	1,394(10)	Au(6)-P(6)	2,228(2)
C(22)-C(23)	1,369(10)	Au(6)-Au(7)	3,2881(10)
C(23)-C(24)	1,360(11)	Au(6)-Au(8)	3,3161(7)
C(24)-C(25)	1,369(11)	Au(7)-P(7)	2,218(3)
C(24)-C(240)	1,509(12)	Au(7)-Au(8)	3,2340(7)
C(25)-C(26)	1,396(10)	Au(8)-P(8)	2,232(2)
C(240)-C(241)	1,426(11)	P(5)-C(520)	1,795(7)
C(240)-C(242)	1,448(11)	P(5)-C(530)	1,815(7)
C(1EE)-C(6EE)	1,336(12)	P(5)-C(510)	1,832(8)
C(1EE)-C(2EE)	1,413(12)	C(530)-C(531)	1,493(8)
C(1EE)-C(7EE)	1,510(11)	C(520)-C(521)	1,513(9)
C(2EE)-C(3EE)	1,412(13)	C(510)-C(511)	1,519(10)
C(3EE)-C(4EE)	1,350(13)	P(6)-C(630)	1,765(9)
C(4EE)-C(5EE)	1,382(12)	P(6)-C(610)	1,806(9)
C(5EE)-C(6EE)	1,375(12)	P(6)-C(620)	1,814(9)
C(04G)-C(03G)	1,25(3)	C(610)-C(611)	1,480(10)
C(04G)-C(05G)	1,55(4)	C(620)-C(621)	1,520(10)
C(05G)-C(06G)	1,67(4)	C(630)-C(631)	1,543(11)
C(06G)-C(01G)	1,06(3)	P(7)-C(720)	1,791(9)
C(01G)-C(02G)	1,44(3)	P(7)-C(710)	1,801(10)
C(01G)-C(07G)	1,47(4)	P(7)-C(730)	1,886(10)
C(02G)-C(03G)	1,45(5)	C(730)-C(731)	1,399(11)
C(04H)-C(05H)	1,27(5)	C(720)-C(721)	1,463(10)
C(04H)-C(03H)	1,47(5)	C(710)-C(711)	1,519(12)
C(04H)-C(06H)	1,89(5)	P(8)-C(82A)	1,66(2)
C(05H)-C(06H)	1,22(5)	P(8)-C(83B)	1,758(16)
C(06H)-C(01H)	1,37(4)	P(8)-C(81A)	1,78(2)
C(01H)-C(02H)	1,23(3)	P(8)-C(81B)	1,810(14)
C(01H)-C(07H)	1,42(4)	P(8)-C(83A)	1,94(2)
C(02H)-C(03H)	1,88(4)	P(8)-C(82B)	1,967(15)
N(2)-Au(7)	1,994(5)	C(81A)-C(811)	1,51(3)
N(2)-Au(8)	1,997(5)	C(82A)-C(821)	1,87(3)
N(2)-Au(6)	2,016(5)	C(83A)-C(831)	1,69(3)
N(2)-Au(5)	2,036(5)	C(81B)-C(812)	1,308(18)
Au(5)-P(5)	2,245(2)	C(82B)-C(822)	1,52(2)

E Anhang

C(83B)-C(832)	1,55(2)	P(3)-C(310)	1,789(9)
N(1)-Au(2)	1,996(5)	C(310)-C(311)	1,538(10)
N(1)-Au(3)	2,006(5)	C(320)-C(321)	1,573(11)
N(1)-Au(4)	2,009(5)	C(330)-C(331)	1,528(10)
N(1)-Au(1)	2,045(5)	P(4)-C(430)	1,809(8)
Au(1)-P(1)	2,237(2)	P(4)-C(410)	1,827(9)
Au(1)-Au(4)	3,1079(8)	P(4)-C(420)	1,838(10)
Au(1)-Au(3)	3,2818(7)	C(410)-C(411)	1,566(12)
Au(2)-P(2)	2,232(2)	C(420)-C(421)	1,499(10)
Au(2)-Au(3)	3,1178(9)	C(430)-C(431)	1,520(10)
Au(4)-P(4)	2,229(2)	C(1BB)-C(2BB)	1,342(19)
Au(4)-Au(3)	3,2601(7)	C(1BB)-C(6BB)	1,40(3)
Au(3)-P(3)	2,241(2)	C(1BB)-C(7BB)	1,424(17)
P(1)-C(12A)	1,724(14)	C(2BB)-C(3BB)	1,352(15)
P(1)-C(11B)	1,764(17)	C(3BB)-C(4BB)	1,366(14)
P(1)-C(11A)	1,773(15)	C(4BB)-C(5BB)	1,444(15)
P(1)-C(13B)	1,802(16)	C(5BB)-C(6BB)	1,40(2)
P(1)-C(13A)	1,961(14)	C(1DD)-C(7DD)	1,27(5)
P(1)-C(12B)	1,995(16)	C(1DD)-C(6DD)	1,06(6)
C(11B)-C(112)	1,60(2)	C(1DD)-C(2DD)	1,77(7)
C(12B)-C(122)	1,47(3)	C(2DD)-C(3DD)	1,32(3)
C(13B)-C(132)	1,59(3)	C(3DD)-C(4DD)	1,44(3)
C(11A)-C(111)	1,69(2)	C(4DD)-C(5DD)	1,62(4)
C(12A)-C(121)	1,49(3)	C(5DD)-C(6DD)	1,35(4)
C(13A)-C(131)	1,35(2)	C(1CC)-C(7CC)	1,26(2)
P(2)-C(22A)	1,743(15)	C(1CC)-C(6CC)	1,363(18)
P(2)-C(21B)	1,747(19)	C(1CC)-C(2CC)	1,54(3)
P(2)-C(23B)	1,75(2)	C(2CC)-C(3CC)	1,31(2)
P(2)-C(23A)	1,796(14)	C(3CC)-C(4CC)	1,52(2)
P(2)-C(21A)	1,882(16)	C(4CC)-C(5CC)	1,13(3)
P(2)-C(22B)	1,92(3)	C(5CC)-C(6CC)	1,45(3)
C(21B)-C(212)	1,58(3)	C(1AA)-C(6AA)	1,30(5)
C(22B)-C(222)	1,57(4)	C(1AA)-C(2AA)	1,46(3)
C(23B)-C(232)	1,61(3)	C(1AA)-C(7AA)	1,50(2)
C(21A)-C(211)	1,63(3)	C(2AA)-C(3AA)	1,368(16)
C(22A)-C(221)	1,49(3)	C(3AA)-C(4AA)	1,328(18)
C(23A)-C(231)	1,62(2)	C(4AA)-C(5AA)	1,51(3)
P(3)-C(320)	1,784(8)	C(5AA)-C(6AA)	1,31(6)
P(3)-C(330)	1,788(8)	O(10)-C(11)-C(12)	120,2(7)

E Anhang

O(10)-C(11)-C(16)	122,8(8)	C(441)-C(440)-C(442)	106,5(9)
C(12)-C(11)-C(16)	117,0(8)	O(20)-C(21)-C(26)	120,0(9)
C(13)-C(12)-C(11)	120,7(8)	O(20)-C(21)-C(22)	121,4(8)
C(14)-C(13)-C(12)	123,4(8)	C(26)-C(21)-C(22)	118,6(8)
C(15)-C(14)-C(13)	114,0(8)	C(23)-C(22)-C(21)	120,1(9)
C(15)-C(14)-C(140)	125,0(9)	C(24)-C(23)-C(22)	122,4(9)
C(13)-C(14)-C(140)	121,0(9)	C(23)-C(24)-C(25)	117,5(9)
C(16)-C(15)-C(14)	125,8(8)	C(23)-C(24)-C(240)	123,2(11)
C(15)-C(16)-C(11)	119,1(8)	C(25)-C(24)-C(240)	119,3(11)
C(141)-C(140)-C(142)	113,2(9)	C(24)-C(25)-C(26)	122,0(9)
C(141)-C(140)-C(14)	111,7(8)	C(21)-C(26)-C(25)	119,3(9)
C(142)-C(140)-C(14)	113,1(8)	C(241)-C(240)-C(242)	118,5(10)
O(30)-C(31)-C(32)	124,8(10)	C(241)-C(240)-C(24)	115,4(9)
O(30)-C(31)-C(36)	120,6(10)	C(242)-C(240)-C(24)	115,2(8)
C(32)-C(31)-C(36)	114,7(9)	C(6EE)-C(1EE)-C(2EE)	117,0(11)
C(33)-C(32)-C(31)	123,4(9)	C(6EE)-C(1EE)-C(7EE)	121,9(12)
C(32)-C(33)-C(34)	121,1(10)	C(2EE)-C(1EE)-C(7EE)	121,1(12)
C(35)-C(34)-C(33)	116,5(10)	C(1EE)-C(2EE)-C(3EE)	120,6(11)
C(35)-C(34)-C(340)	117,1(12)	C(4EE)-C(3EE)-C(2EE)	118,3(12)
C(33)-C(34)-C(340)	126,4(12)	C(3EE)-C(4EE)-C(5EE)	122,1(12)
C(34)-C(35)-C(36)	122,8(11)	C(6EE)-C(5EE)-C(4EE)	117,7(11)
C(35)-C(36)-C(31)	121,6(10)	C(1EE)-C(6EE)-C(5EE)	124,3(12)
C(342)-C(340)-C(341)	123,0(11)	C(03G)-C(04G)-C(05G)	114(3)
C(342)-C(340)-C(34)	111,0(11)	C(04G)-C(05G)-C(06G)	114(2)
C(341)-C(340)-C(34)	108,7(10)	C(01G)-C(06G)-C(05G)	117(3)
O(40)-C(41)-C(46)	124,8(11)	C(06G)-C(01G)-C(02G)	132(4)
O(40)-C(41)-C(42)	121,2(11)	C(06G)-C(01G)-C(07G)	120(3)
C(46)-C(41)-C(42)	113,9(10)	C(02G)-C(01G)-C(07G)	107(2)
C(43)-C(42)-C(41)	120,5(11)	C(01G)-C(02G)-C(03G)	113(2)
C(44)-C(43)-C(42)	125,9(11)	C(04G)-C(03G)-C(02G)	129(2)
C(43)-C(44)-C(45)	113,8(9)	C(05H)-C(04H)-C(03H)	149(4)
C(43)-C(44)-C(440)	122,9(11)	C(05H)-C(04H)-C(06H)	40(2)
C(45)-C(44)-C(440)	123,3(10)	C(03H)-C(04H)-C(06H)	110(3)
C(46)-C(45)-C(44)	120,9(9)	C(06H)-C(05H)-C(04H)	99(4)
C(45)-C(46)-C(41)	125,0(10)	C(05H)-C(06H)-C(01H)	136(5)
C(44)-C(440)-C(441)	113,4(9)	C(05H)-C(06H)-C(04H)	41(3)
C(44)-C(440)-C(442)	113,9(9)	C(01H)-C(06H)-C(04H)	95(3)
		C(02H)-C(01H)-C(06H)	131(3)

E Anhang

C(02H)-C(01H)-C(07H)	104(3)	Au(6)-Au(7)-Au(5)	58,635(17)
C(06H)-C(01H)-C(07H)	125(4)	N(2)-Au(8)-P(8)	178,42(17)
C(01H)-C(02H)-C(03H)	105(2)	N(2)-Au(8)-Au(7)	35,84(15)
C(04H)-C(03H)-C(02H)	98(3)	P(8)-Au(8)-Au(7)	142,58(7)
Au(7)-N(2)-Au(8)	108,3(2)	N(2)-Au(8)-Au(6)	34,47(15)
Au(7)-N(2)-Au(6)	110,2(2)	P(8)-Au(8)-Au(6)	146,31(7)
Au(8)-N(2)-Au(6)	111,4(3)	Au(7)-Au(8)-Au(6)	60,249(18)
Au(7)-N(2)-Au(5)	109,7(3)	N(2)-Au(8)-Au(5)	34,43(15)
Au(8)-N(2)-Au(5)	111,9(2)	P(8)-Au(8)-Au(5)	146,37(7)
Au(6)-N(2)-Au(5)	105,4(2)	Au(7)-Au(8)-Au(5)	60,122(15)
N(2)-Au(5)-P(5)	177,73(16)	Au(6)-Au(8)-Au(5)	57,919(12)
N(2)-Au(5)-Au(6)	37,09(15)	C(520)-P(5)-C(530)	105,9(4)
P(5)-Au(5)-Au(6)	144,42(6)	C(520)-P(5)-C(510)	103,4(4)
N(2)-Au(5)-Au(7)	34,74(15)	C(530)-P(5)-C(510)	105,4(4)
P(5)-Au(5)-Au(7)	145,93(6)	C(520)-P(5)-Au(5)	115,8(3)
Au(6)-Au(5)-Au(7)	60,580(19)	C(530)-P(5)-Au(5)	111,6(3)
N(2)-Au(5)-Au(8)	33,68(15)	C(510)-P(5)-Au(5)	113,8(3)
P(5)-Au(5)-Au(8)	144,09(6)	C(531)-C(530)-P(5)	113,0(5)
Au(6)-Au(5)-Au(8)	60,655(16)	C(521)-C(520)-P(5)	115,2(6)
Au(7)-Au(5)-Au(8)	58,329(14)	C(511)-C(510)-P(5)	113,0(6)
N(2)-Au(6)-P(6)	178,24(17)	C(630)-P(6)-C(610)	102,2(5)
N(2)-Au(6)-Au(5)	37,51(15)	C(630)-P(6)-C(620)	106,1(5)
P(6)-Au(6)-Au(5)	142,79(6)	C(610)-P(6)-C(620)	103,4(4)
N(2)-Au(6)-Au(7)	34,70(15)	C(630)-P(6)-Au(6)	113,8(3)
P(6)-Au(6)-Au(7)	146,65(7)	C(610)-P(6)-Au(6)	114,9(3)
Au(5)-Au(6)-Au(7)	60,785(14)	C(620)-P(6)-Au(6)	115,0(3)
N(2)-Au(6)-Au(8)	34,09(15)	C(611)-C(610)-P(6)	114,3(7)
P(6)-Au(6)-Au(8)	144,26(7)	C(621)-C(620)-P(6)	114,4(6)
Au(5)-Au(6)-Au(8)	61,426(18)	C(631)-C(630)-P(6)	115,1(7)
Au(7)-Au(6)-Au(8)	58,637(13)	C(720)-P(7)-C(710)	108,0(5)
N(2)-Au(7)-P(7)	177,99(17)	C(720)-P(7)-C(730)	101,6(5)
N(2)-Au(7)-Au(8)	35,90(15)	C(710)-P(7)-C(730)	102,1(5)
P(7)-Au(7)-Au(8)	144,29(7)	C(720)-P(7)-Au(7)	114,2(3)
N(2)-Au(7)-Au(6)	35,15(15)	C(710)-P(7)-Au(7)	113,1(4)
P(7)-Au(7)-Au(6)	143,03(7)	C(730)-P(7)-Au(7)	116,5(4)
Au(8)-Au(7)-Au(6)	61,114(14)	C(731)-C(730)-P(7)	115,4(9)
N(2)-Au(7)-Au(5)	35,57(15)	C(721)-C(720)-P(7)	115,9(7)
P(7)-Au(7)-Au(5)	145,97(7)	C(711)-C(710)-P(7)	113,6(7)
Au(8)-Au(7)-Au(5)	61,549(19)	C(82A)-P(8)-C(83B)	53,9(7)

E Anhang

C(82A)-P(8)-C(81A)	104,6(10)	N(1)-Au(2)-Au(3)	38,93(15)
C(83B)-P(8)-C(81A)	125,3(9)	P(2)-Au(2)-Au(3)	137,13(6)
C(82A)-P(8)-C(81B)	121,1(8)	N(1)-Au(4)-P(4)	178,38(16)
C(83B)-P(8)-C(81B)	109,2(7)	N(1)-Au(4)-Au(1)	40,39(15)
C(81A)-P(8)-C(81B)	33,1(8)	P(4)-Au(4)-Au(1)	138,06(6)
C(82A)-P(8)-C(83A)	99,9(9)	N(1)-Au(4)-Au(3)	35,67(15)
C(83B)-P(8)-C(83A)	48,9(8)	P(4)-Au(4)-Au(3)	145,35(7)
C(81A)-P(8)-C(83A)	102,6(10)	Au(1)-Au(4)-Au(3)	61,987(13)
C(81B)-P(8)-C(83A)	71,7(7)	N(1)-Au(3)-P(3)	177,60(17)
C(82A)-P(8)-C(82B)	45,5(7)	N(1)-Au(3)-Au(2)	38,70(15)
C(83B)-P(8)-C(82B)	98,5(7)	P(3)-Au(3)-Au(2)	139,03(7)
C(81A)-P(8)-C(82B)	70,9(9)	N(1)-Au(3)-Au(4)	35,74(15)
C(81B)-P(8)-C(82B)	101,5(7)	P(3)-Au(3)-Au(4)	144,77(7)
C(83A)-P(8)-C(82B)	136,4(8)	Au(2)-Au(3)-Au(4)	64,149(15)
C(82A)-P(8)-Au(8)	122,9(7)	N(1)-Au(3)-Au(1)	36,31(15)
C(83B)-P(8)-Au(8)	118,8(5)	P(3)-Au(3)-Au(1)	145,71(6)
C(81A)-P(8)-Au(8)	114,6(7)	Au(2)-Au(3)-Au(1)	66,830(15)
C(81B)-P(8)-Au(8)	114,3(5)	Au(4)-Au(3)-Au(1)	56,728(16)
C(83A)-P(8)-Au(8)	109,5(6)	C(12A)-P(1)-C(11B)	125,3(8)
C(82B)-P(8)-Au(8)	112,2(5)	C(12A)-P(1)-C(11A)	109,5(7)
C(811)-C(81A)-P(8)	125,2(19)	C(11B)-P(1)-C(11A)	35,8(6)
P(8)-C(82A)-C(821)	103,8(14)	C(12A)-P(1)-C(13B)	47,0(6)
C(831)-C(83A)-P(8)	106,8(13)	C(11B)-P(1)-C(13B)	112,0(8)
C(812)-C(81B)-P(8)	124,8(12)	C(11A)-P(1)-C(13B)	128,4(8)
C(822)-C(82B)-P(8)	107,8(11)	C(12A)-P(1)-C(13A)	103,2(7)
C(832)-C(83B)-P(8)	105,7(13)	C(11B)-P(1)-C(13A)	63,5(7)
Au(2)-N(1)-Au(3)	102,4(2)	C(11A)-P(1)-C(13A)	97,7(7)
Au(2)-N(1)-Au(4)	115,6(2)	C(13B)-P(1)-C(13A)	59,6(7)
Au(3)-N(1)-Au(4)	108,6(3)	C(12A)-P(1)-C(12B)	53,6(7)
Au(2)-N(1)-Au(1)	121,6(3)	C(11B)-P(1)-C(12B)	99,0(8)
Au(3)-N(1)-Au(1)	108,2(2)	C(11A)-P(1)-C(12B)	65,9(7)
Au(4)-N(1)-Au(1)	100,1(2)	C(13B)-P(1)-C(12B)	98,9(8)
N(1)-Au(1)-P(1)	173,62(17)	C(13A)-P(1)-C(12B)	137,6(7)
N(1)-Au(1)-Au(4)	39,53(15)	C(12A)-P(1)-Au(1)	120,6(5)
P(1)-Au(1)-Au(4)	136,55(7)	C(11B)-P(1)-Au(1)	113,8(6)
N(1)-Au(1)-Au(3)	35,50(15)	C(11A)-P(1)-Au(1)	114,8(5)
P(1)-Au(1)-Au(3)	140,84(7)	C(13B)-P(1)-Au(1)	116,2(5)
Au(4)-Au(1)-Au(3)	61,285(18)	C(13A)-P(1)-Au(1)	107,7(4)
N(1)-Au(2)-P(2)	175,71(17)	C(12B)-P(1)-Au(1)	114,6(5)

C(112)-C(11B)-P(1)	109,1(12)	C(310)-P(3)-Au(3)	114,9(3)
C(122)-C(12B)-P(1)	111,9(13)	C(311)-C(310)-P(3)	114,2(7)
C(132)-C(13B)-P(1)	113,7(13)	C(321)-C(320)-P(3)	113,6(7)
C(111)-C(11A)-P(1)	107,9(10)	C(331)-C(330)-P(3)	113,2(7)
C(121)-C(12A)-P(1)	114,7(14)	C(430)-P(4)-C(410)	108,0(5)
C(131)-C(13A)-P(1)	111,2(15)	C(430)-P(4)-C(420)	101,1(5)
C(22A)-P(2)-C(21B)	57,9(7)	C(410)-P(4)-C(420)	103,2(5)
C(22A)-P(2)-C(23B)	122,5(9)	C(430)-P(4)-Au(4)	116,2(3)
C(21B)-P(2)-C(23B)	107,0(10)	C(410)-P(4)-Au(4)	112,0(3)
C(22A)-P(2)-C(23A)	105,3(7)	C(420)-P(4)-Au(4)	114,9(3)
C(21B)-P(2)-C(23A)	123,5(8)	C(411)-C(410)-P(4)	112,2(7)
C(23B)-P(2)-C(23A)	32,0(7)	C(421)-C(420)-P(4)	113,2(7)
C(22A)-P(2)-C(21A)	102,0(7)	C(431)-C(430)-P(4)	114,1(7)
C(21B)-P(2)-C(21A)	46,8(7)	C(2BB)-C(1BB)-C(6BB)	129,5(18)
C(23B)-P(2)-C(21A)	70,5(8)	C(2BB)-C(1BB)-C(7BB)	124(3)
C(23A)-P(2)-C(21A)	100,1(7)	C(6BB)-C(1BB)-C(7BB)	106(2)
C(22A)-P(2)-C(22B)	42,5(9)	C(1BB)-C(2BB)-C(3BB)	123,5(18)
C(21B)-P(2)-C(22B)	98,6(11)	C(2BB)-C(3BB)-C(4BB)	114,5(17)
C(23B)-P(2)-C(22B)	101,7(11)	C(3BB)-C(4BB)-C(5BB)	118,7(15)
C(23A)-P(2)-C(22B)	72,5(9)	C(6BB)-C(5BB)-C(4BB)	128,9(16)
C(21A)-P(2)-C(22B)	133,8(10)	C(1BB)-C(6BB)-C(5BB)	105(2)
C(22A)-P(2)-Au(2)	120,7(5)	C(7DD)-C(1DD)-C(6DD)	160(7)
C(21B)-P(2)-Au(2)	120,1(7)	C(7DD)-C(1DD)-C(2DD)	80(5)
C(23B)-P(2)-Au(2)	114,3(7)	C(6DD)-C(1DD)-C(2DD)	119(3)
C(23A)-P(2)-Au(2)	114,4(5)	C(3DD)-C(2DD)-C(1DD)	96(3)
C(21A)-P(2)-Au(2)	111,7(5)	C(2DD)-C(3DD)-C(4DD)	123(3)
C(22B)-P(2)-Au(2)	112,7(9)	C(3DD)-C(4DD)-C(5DD)	142(3)
C(212)-C(21B)-P(2)	107,4(15)	C(6DD)-C(5DD)-C(4DD)	76(3)
C(222)-C(22B)-P(2)	112(2)	C(1DD)-C(6DD)-C(5DD)	164(5)
C(232)-C(23B)-P(2)	114,9(15)	C(7CC)-C(1CC)-C(6CC)	128(3)
C(211)-C(21A)-P(2)	107,9(12)	C(7CC)-C(1CC)-C(2CC)	110(2)
C(221)-C(22A)-P(2)	109,7(14)	C(6CC)-C(1CC)-C(2CC)	121(2)
C(231)-C(23A)-P(2)	108,8(11)	C(3CC)-C(2CC)-C(1CC)	106,3(19)
C(320)-P(3)-C(330)	104,6(5)	C(2CC)-C(3CC)-C(4CC)	131(2)
C(320)-P(3)-C(310)	103,0(5)	C(5CC)-C(4CC)-C(3CC)	117(3)
C(330)-P(3)-C(310)	103,3(5)	C(4CC)-C(5CC)-C(6CC)	121(3)
C(320)-P(3)-Au(3)	114,3(3)	C(1CC)-C(6CC)-C(5CC)	120(2)
C(330)-P(3)-Au(3)	115,3(3)	C(6AA)-C(1AA)-C(2AA)	132(3)

C(6AA)-C(1AA)-C(7AA)	118(4)
C(2AA)-C(1AA)-C(7AA)	110(4)
C(3AA)-C(2AA)-C(1AA)	115(2)
C(4AA)-C(3AA)-C(2AA)	121(2)
C(3AA)-C(4AA)-C(5AA)	114(2)
C(6AA)-C(5AA)-C(4AA)	131(4)
C(5AA)-C(6AA)-C(1AA)	106(5)

Tabelle 73: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **22**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O(10)	53(4)	38(4)	48(4)	-3(3)	-19(3)	3(3)
C(11)	31(5)	37(5)	43(6)	-10(5)	-5(5)	7(4)
C(12)	42(6)	44(5)	30(5)	-12(4)	-2(5)	-1(5)
C(13)	41(6)	51(6)	59(7)	-27(5)	-31(5)	18(5)
C(14)	60(7)	50(6)	40(6)	-17(5)	-20(5)	25(5)
C(15)	55(7)	40(6)	37(6)	4(5)	-6(5)	-6(5)
C(16)	46(6)	47(6)	40(6)	-7(5)	-12(5)	3(5)
C(140)	69(7)	75(8)	48(7)	-2(6)	-30(6)	23(6)
C(141)	209(15)	87(9)	208(14)	54(10)	-191(12)	-20(10)
C(142)	175(13)	208(15)	103(10)	-88(11)	-106(10)	88(11)
O(30)	69(5)	67(5)	79(6)	-47(5)	-26(5)	17(4)
C(31)	61(7)	41(6)	65(8)	-26(6)	-40(6)	20(5)
C(32)	81(8)	55(7)	54(7)	-19(6)	-39(6)	1(6)
C(33)	94(9)	34(6)	68(8)	-2(6)	-49(7)	-16(5)
C(34)	113(11)	45(7)	100(10)	-30(8)	-62(9)	8(7)
C(35)	117(11)	90(9)	59(8)	-41(7)	-26(7)	40(8)
C(36)	62(7)	72(7)	71(8)	-32(7)	-13(7)	8(6)
C(340)	256(19)	56(8)	238(17)	-63(10)	-209(15)	38(10)
C(341)	154(13)	183(14)	170(13)	-144(13)	-36(10)	8(11)
C(342)	173(14)	185(14)	114(11)	-93(11)	-46(10)	-13(11)
O(40)	121(6)	32(4)	69(5)	-20(4)	-35(4)	13(4)
C(41)	93(9)	41(7)	51(7)	-4(6)	-29(7)	12(7)
C(42)	145(12)	81(9)	99(10)	-49(8)	30(9)	-36(8)
C(43)	134(12)	87(9)	63(8)	-32(7)	34(7)	-27(8)
C(44)	103(10)	48(7)	54(7)	-24(6)	-18(7)	3(6)
C(45)	47(7)	92(8)	89(8)	-56(7)	-9(6)	-6(6)

E Anhang

C(46)	77(9)	80(8)	67(8)	-39(7)	-17(6)	18(7)
C(440)	75(8)	73(8)	71(8)	-35(7)	-6(6)	-4(6)
C(441)	269(17)	78(9)	127(11)	-68(9)	-86(11)	51(10)
C(442)	167(14)	204(14)	183(14)	-166(13)	-93(11)	60(11)
O(20)	44(4)	50(4)	60(4)	-17(3)	-21(3)	6(3)
C(21)	26(6)	50(6)	26(5)	1(5)	0(4)	-5(4)
C(22)	44(6)	54(6)	34(6)	-7(5)	-12(5)	2(5)
C(23)	62(8)	63(7)	44(7)	-7(5)	-10(6)	13(6)
C(24)	47(7)	65(7)	50(7)	2(6)	-10(6)	18(6)
C(25)	58(7)	77(8)	35(6)	-4(6)	-15(5)	-6(6)
C(26)	54(7)	60(6)	25(5)	-9(5)	-9(5)	3(5)
C(240)	49(8)	91(9)	120(11)	31(8)	-8(8)	9(7)
C(241)	63(8)	85(8)	137(11)	-7(8)	-25(8)	36(7)
C(242)	60(7)	78(8)	110(10)	14(7)	-10(7)	14(6)
C(1EE)	53(7)	79(9)	70(9)	-18(7)	-18(7)	-9(6)
C(2EE)	59(8)	83(9)	118(11)	-56(9)	3(7)	4(7)
C(3EE)	50(8)	89(10)	118(12)	-47(10)	5(8)	6(7)
C(4EE)	66(8)	76(9)	124(12)	-33(9)	-16(8)	17(7)
C(5EE)	73(9)	104(10)	102(10)	-45(9)	-45(7)	9(7)
C(6EE)	59(8)	100(10)	113(11)	-39(9)	-38(8)	-2(7)
C(7EE)	107(10)	107(10)	128(11)	-31(9)	-58(9)	29(8)
Au(5)	34(1)	36(1)	26(1)	-8(1)	-6(1)	1(1)
Au(6)	38(1)	39(1)	35(1)	-10(1)	-12(1)	7(1)
Au(7)	39(1)	44(1)	35(1)	-9(1)	-11(1)	-5(1)
Au(8)	42(1)	40(1)	31(1)	-14(1)	-11(1)	6(1)
P(5)	49(2)	46(2)	30(1)	-7(1)	-6(1)	3(1)
C(530)	55(6)	43(6)	51(6)	-17(5)	14(5)	-7(5)
C(520)	82(7)	45(6)	29(5)	-14(5)	7(5)	-9(5)
C(510)	64(7)	87(8)	27(5)	11(5)	-18(5)	21(6)
C(521)	60(7)	74(7)	38(6)	-4(5)	-5(5)	2(6)
C(531)	93(8)	61(6)	58(7)	-24(6)	10(6)	13(6)
C(511)	83(8)	132(10)	40(6)	-18(7)	-22(6)	-22(7)
P(6)	62(2)	53(2)	54(2)	-16(1)	-24(1)	22(1)
C(610)	60(8)	124(10)	96(9)	-39(8)	-31(7)	38(7)
C(620)	81(9)	88(8)	94(9)	-42(7)	-38(7)	42(7)
C(630)	142(11)	123(10)	84(9)	-57(8)	-62(8)	98(9)
C(611)	54(7)	108(9)	103(9)	-25(8)	-6(7)	3(6)
C(631)	143(11)	111(9)	81(8)	-47(8)	-75(8)	76(8)
C(621)	72(8)	68(8)	128(10)	-25(8)	-5(7)	16(6)

E Anhang

P(7)	58(2)	70(2)	62(2)	-8(2)	-23(2)	-16(2)
C(730)	41(8)	188(13)	146(12)	-83(11)	2(8)	-39(8)
C(720)	89(9)	123(10)	75(8)	-36(8)	-29(7)	-34(7)
C(710)	122(11)	121(11)	101(10)	2(9)	-31(9)	-77(9)
C(731)	66(9)	173(12)	174(14)	-125(12)	-9(9)	-2(8)
C(721)	185(13)	125(10)	72(8)	33(8)	-82(9)	-88(9)
C(711)	102(11)	61(8)	194(14)	-30(9)	45(10)	-6(7)
P(8)	64(2)	83(2)	60(2)	-49(2)	-18(2)	10(2)
Au(1)	38(1)	33(1)	33(1)	-9(1)	-2(1)	0(1)
Au(2)	36(1)	34(1)	32(1)	-9(1)	-7(1)	-3(1)
Au(4)	45(1)	38(1)	35(1)	-18(1)	-8(1)	3(1)
Au(3)	40(1)	38(1)	38(1)	-12(1)	-12(1)	6(1)
P(1)	58(2)	45(2)	47(2)	-2(1)	7(1)	8(1)
P(2)	53(2)	50(2)	58(2)	-9(1)	-15(1)	-12(1)
P(3)	55(2)	59(2)	55(2)	-15(2)	-21(1)	14(1)
C(310)	131(11)	110(9)	86(9)	-52(8)	-62(8)	57(8)
C(320)	93(9)	46(7)	122(10)	4(7)	-36(8)	11(6)
C(330)	69(8)	111(9)	70(8)	-16(7)	-17(6)	52(7)
C(321)	137(11)	62(8)	166(13)	-42(8)	-68(10)	6(7)
C(311)	141(11)	189(13)	48(7)	-47(8)	-45(7)	91(10)
C(331)	57(7)	105(9)	77(8)	0(7)	-3(6)	1(7)
P(4)	72(2)	54(2)	48(2)	-32(1)	-9(1)	2(1)
C(410)	195(13)	93(9)	114(10)	-86(8)	-73(10)	89(9)
C(420)	119(11)	96(9)	115(10)	-69(9)	-22(8)	0(8)
C(430)	138(10)	85(8)	62(8)	-48(7)	-16(7)	1(8)
C(421)	134(11)	73(8)	113(10)	-33(8)	-16(9)	-28(7)
C(431)	143(11)	97(9)	60(7)	-53(7)	-49(7)	44(8)
C(411)	61(8)	139(10)	140(11)	-96(9)	-34(8)	22(7)
C(1BB)	154(18)	104(14)	145(19)	-78(14)	67(15)	-28(12)
C(2BB)	200(20)	61(9)	83(13)	-21(9)	-36(13)	2(13)
C(3BB)	190(20)	68(10)	131(14)	-6(11)	-67(16)	-15(11)
C(4BB)	161(16)	56(9)	94(12)	-1(8)	-37(11)	-32(9)
C(5BB)	160(15)	62(9)	132(15)	14(9)	-92(13)	-30(10)
C(6BB)	350(30)	126(15)	112(16)	45(13)	-90(20)	-114(17)
C(7BB)	310(30)	270(20)	230(20)	-180(20)	-52(19)	64(19)
C(1DD)	430(60)	53(13)	260(40)	-13(19)	220(50)	50(30)
C(2DD)	60(15)	113(17)	390(40)	-140(30)	-10(20)	1(11)
C(3DD)	50(20)	114(14)	330(40)	-110(20)	-10(20)	-7(14)
C(4DD)	70(20)	105(13)	400(40)	-119(17)	-29(19)	-4(13)

E Anhang

C(5DD)	280(30)	158(18)	260(30)	-60(20)	80(30)	80(20)
C(6DD)	200(30)	71(13)	600(70)	-60(30)	-330(40)	9(15)
C(7DD)	230(30)	190(20)	340(30)	-160(20)	-90(30)	23(18)
C(1CC)	101(15)	370(40)	113(15)	-140(20)	-69(11)	100(20)
C(2CC)	180(20)	97(12)	200(20)	-83(14)	-137(17)	65(14)
C(3CC)	129(18)	260(30)	200(20)	-140(20)	-42(14)	-19(17)
C(4CC)	127(17)	390(40)	81(13)	-40(20)	-61(12)	20(20)
C(5CC)	410(50)	76(14)	230(30)	-12(16)	-220(30)	55(19)
C(6CC)	116(13)	86(11)	107(12)	-27(10)	-69(10)	19(9)
C(7CC)	118(15)	410(30)	122(15)	-129(19)	-14(11)	18(17)
C(1AA)	480(50)	136(19)	112(16)	-99(16)	-140(30)	170(30)
C(2AA)	98(11)	73(11)	146(15)	-56(12)	-13(12)	15(8)
C(3AA)	160(20)	70(12)	170(20)	-42(12)	-21(16)	32(12)
C(4AA)	190(20)	65(11)	210(20)	-41(13)	70(20)	-12(13)
C(5AA)	110(20)	180(30)	350(50)	-200(30)	-10(20)	40(19)
C(6AA)	130(20)	190(30)	680(90)	-240(50)	140(40)	-35(18)
C(7AA)	260(20)	290(30)	420(30)	-300(30)	-160(30)	100(20)

Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **22**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	x	y	z	U(eq)
H(3KA)	20236	-4762	2465	49
H(2KA)	20964	-5372	3214	54
H(18A)	18182	-6237	4157	61
H(1KA)	17400	-5657	3434	57
H(59A)	20926	-6249	4071	82
H(4KA)	20130	-7097	4847	265
H(4KB)	19861	-7026	4239	265
H(4KC)	19006	-6891	4744	265
H(5KA)	20543	-6233	4996	213
H(5KB)	19420	-5989	4931	213
H(5KC)	20474	-5586	4503	213
H(1HA)	13075	-761	2560	72
H(1JA)	12801	-1190	1948	78
H(01E)	15362	-272	701	102

E Anhang

H(01D)	15613	187	1295	82
H(10A)	14589	-850	453	185
H(1WA)	13980	-1812	741	219
H(1WB)	13519	-1844	1407	219
H(1WC)	14757	-1722	1100	219
H(01A)	13055	-921	233	216
H(01B)	13239	-330	331	216
H(01C)	12438	-863	843	216
H(40A)	11699	-67	4084	139
H(4UA)	11744	595	4510	126
H(15A)	14667	1200	3510	85
H(16A)	14671	505	3120	87
H(25A)	12534	1318	4686	88
H(8FA)	12177	2009	3807	216
H(8FB)	13405	2203	3514	216
H(8FC)	12793	2334	4084	216
H(8BA)	14292	1192	4733	222
H(8BB)	14009	1861	4623	222
H(8BC)	14687	1711	4079	222
H(43F)	16299	-4434	2653	57
H(4BA)	14895	-3856	2527	75
H(02A)	14150	-4623	1535	74
H(2AA)	15549	-5231	1660	59
H(20A)	13500	-3562	2163	136
H(4YA)	11901	-3830	2170	163
H(4YB)	12391	-4298	2673	163
H(4YC)	12348	-4420	2100	163
H(52A)	12979	-3112	1322	153
H(52B)	13674	-3532	1045	153
H(52C)	14225	-3088	1229	153
H(3HA)	7520	4149	-614	104
H(4GA)	8158	3419	149	107
H(53B)	8002	3533	1030	112
H(6GA)	7153	4322	1200	105
H(2GA)	6459	4996	465	106
H(1GA)	6141	5413	-468	172
H(1GB)	5914	4919	-697	172
H(1GC)	7021	5301	-978	172
H(04G)	18708	-985	1680	103

E Anhang

H(05G)	18591	-1608	2798	88
H(06G)	20206	-2296	2988	70
H(07A)	21826	-2530	1887	128
H(07B)	21138	-2951	2541	128
H(07C)	21931	-2430	2462	128
H(02G)	21151	-1944	1290	78
H(03G)	19883	-1234	1048	76
H(04H)	21508	-2551	1735	135
H(05H)	21151	-1921	934	308
H(06H)	19805	-1451	1223	139
H(07D)	18770	-1290	2569	208
H(07E)	18341	-1302	2034	208
H(07F)	19265	-822	1897	208
H(02H)	19427	-1916	2929	67
H(03H)	21382	-2609	2715	149
H(13A)	12179	4319	-684	67
H(13B)	11589	4659	-1192	67
H(12A)	11824	3088	-1255	67
H(12B)	12269	3767	-1615	67
H(11A)	9456	4026	-952	84
H(11B)	10319	4100	-1558	84
H(12C)	13604	3190	-1291	97
H(12D)	12907	2946	-611	97
H(12E)	13336	3631	-953	97
H(13C)	11019	4961	-406	115
H(13D)	10668	4288	57	115
H(13E)	10057	4613	-445	115
H(11C)	8963	3392	-1353	132
H(11D)	9187	2999	-721	132
H(11E)	10045	3077	-1330	132
H(81A)	13851	1854	1094	113
H(81B)	14176	1224	1083	113
H(82A)	12248	694	829	101
H(82B)	12876	336	1311	101
H(83A)	11860	670	2420	129
H(83B)	13112	728	2177	129
H(81C)	14553	1951	119	145
H(81D)	13343	2098	211	145
H(81E)	13680	1469	200	145

E Anhang

H(83C)	12597	1249	2806	152
H(83D)	11899	1654	2384	152
H(83E)	13154	1712	2141	152
H(82C)	11261	-185	1527	148
H(82D)	10643	370	1588	148
H(82E)	11278	4	2065	148
H(63A)	5703	2101	1412	149
H(63B)	5302	1434	1868	149
H(62A)	7323	1199	592	113
H(62B)	6128	1322	823	113
H(61A)	7037	705	2307	152
H(61B)	6399	508	1943	152
H(63C)	5235	2042	2346	186
H(63D)	6478	2196	2081	186
H(63E)	6025	1535	2539	186
H(62C)	6892	2006	-132	208
H(62D)	7747	2219	110	208
H(62E)	6534	2328	323	208
H(61C)	7900	-35	2034	213
H(61D)	8638	570	1696	213
H(61E)	7991	363	1342	213
H(81F)	8137	2874	3141	97
H(81G)	7928	3544	2788	97
H(81H)	6541	2905	2950	203
H(81I)	7291	2583	2573	203
H(81J)	7044	3260	2246	203
H(82F)	9888	3469	2977	75
H(82G)	10897	3402	2492	75
H(82H)	10506	2360	3486	127
H(82I)	10396	2220	2933	127
H(82J)	9366	2282	3401	127
H(83F)	9113	4258	1526	78
H(83G)	9301	4357	2089	78
H(83H)	10927	4772	1218	95
H(83I)	11058	4132	1190	95
H(83J)	11244	4233	1749	95
H(81K)	7977	3615	2774	71
H(81L)	8175	3970	2072	71
H(81M)	6659	3527	2484	89

E Anhang

H(81N)	7150	2899	2730	89
H(81O)	7338	3266	2024	89
H(82K)	9190	2958	3370	89
H(82L)	8915	2401	3235	89
H(82M)	10534	2275	3489	130
H(82N)	11000	2908	2967	130
H(82O)	10742	2372	2802	130
H(83K)	10154	3981	2502	107
H(83L)	11054	3689	2152	107
H(83M)	10847	4684	1485	135
H(83N)	9635	4505	1591	135
H(83O)	10535	4218	1244	135
H(11F)	14513	-4019	6010	78
H(11G)	14320	-4130	6702	78
H(11H)	13548	-3212	6186	74
H(11I)	14676	-2942	5731	74
H(11J)	14469	-3056	6422	74
H(12F)	15782	-3261	6839	75
H(12G)	15663	-3955	7263	75
H(12H)	17153	-3512	7285	119
H(12I)	17592	-3293	6574	119
H(12J)	17477	-3988	6994	119
H(13F)	17213	-4554	6530	77
H(13G)	16027	-4833	6834	77
H(13H)	16900	-5278	6150	120
H(13I)	17143	-4637	5607	120
H(13J)	15957	-4919	5914	120
H(11K)	14446	-3928	6870	61
H(11L)	15013	-3276	6634	61
H(11M)	13529	-3189	6146	71
H(11N)	14033	-3656	5872	71
H(11O)	14612	-3009	5630	71
H(12K)	16175	-4547	7076	57
H(12L)	17279	-4408	6583	57
H(12M)	17384	-4099	7327	135
H(12N)	16450	-3673	7195	135
H(12O)	17558	-3535	6702	135
H(13K)	14870	-4709	6424	59
H(13L)	15140	-4306	5720	59

E Anhang

H(13M)	15850	-5163	5894	140
H(13N)	16460	-5037	6312	140
H(13O)	16743	-4628	5609	140
H(21A)	21218	-1840	4726	78
H(21B)	21542	-1139	4370	78
H(21C)	20444	-1328	5372	103
H(21D)	19524	-1625	5244	103
H(21E)	19846	-927	4889	103
H(22A)	21316	-1401	3055	167
H(22B)	22091	-1241	3377	167
H(22C)	22447	-2194	3343	166
H(22D)	21255	-2437	3703	166
H(22E)	22025	-2278	4028	166
H(23A)	19584	-552	3948	87
H(23B)	20728	-433	3494	87
H(23C)	19440	-131	2918	94
H(23D)	18847	-781	3258	94
H(23E)	19993	-682	2807	94
H(21F)	20706	-727	4409	100
H(21G)	19453	-842	4564	100
H(21H)	20022	-1343	5492	144
H(21I)	20792	-1719	5187	144
H(21J)	19545	-1838	5341	144
H(22F)	22080	-1305	3855	84
H(22G)	21612	-1922	4407	84
H(22H)	22577	-2102	3582	96
H(22I)	21840	-1702	3186	96
H(22J)	21367	-2317	3736	96
H(23F)	20967	-494	3271	63
H(23G)	20641	-919	2985	63
H(23H)	19350	-164	2951	86
H(23I)	19098	-373	3662	86
H(23J)	18764	-804	3387	86
H(31D)	14706	-1864	3376	119
H(31E)	14561	-1167	3089	119
H(32D)	16748	-593	3070	118
H(32E)	15605	-359	3218	118
H(33D)	14577	-1187	4570	109
H(33E)	13924	-1068	4085	109

E Anhang

H(32A)	16767	27	3602	175
H(32B)	16982	-634	4006	175
H(32C)	15842	-394	4150	175
H(31A)	15615	-1466	2349	186
H(31B)	16450	-1699	2738	186
H(31C)	16293	-1003	2446	186
H(33A)	13163	-1914	4962	142
H(33B)	14244	-2229	4889	142
H(33C)	13577	-2105	4409	142
H(41A)	18795	-4583	4328	138
H(41B)	19072	-4686	3718	138
H(42A)	16449	-4008	3559	123
H(42B)	17149	-4543	3516	123
H(43A)	19335	-3341	2666	109
H(43B)	18603	-3835	2649	109
H(42C)	15842	-4867	4422	166
H(42D)	16285	-4379	4595	166
H(42E)	16976	-4917	4550	166
H(43C)	18224	-2881	2049	134
H(43D)	17938	-2705	2616	134
H(43E)	17211	-3199	2593	134
H(41C)	20659	-4418	3879	148
H(41D)	20197	-3813	3901	148
H(41E)	20469	-3905	3286	148
H(27A)	18880	429	4391	140
H(65A)	20275	738	3536	164
H(56A)	19832	1277	2625	133
H(6YA)	18127	1584	2653	148
H(15B)	16713	1346	3538	261
H(20B)	17151	448	4884	371
H(20C)	16387	467	4477	371
H(20D)	16617	1048	4580	371
H(4FA)	12756	3245	448	220
H(3FA)	11986	2954	1507	196
H(2FA)	12919	3018	2097	230
H(7FA)	14981	3246	1940	326
H(1FA)	15329	3458	946	323
H(5FA)	15261	3541	-42	350
H(5FB)	14110	3780	-5	350

E Anhang

H(5FC)	14259	3087	162	350
H(53A)	12559	489	-729	163
H(11F)	11058	59	5	215
H(14A)	9981	512	631	254
H(6RA)	9924	1440	228	277
H(54A)	11492	2022	-454	119
H(1PA)	12990	2045	-1183	320
H(1PB)	12844	1576	-1459	320
H(1PC)	13592	1446	-1019	320
H(2DA)	15620	-2882	3514	127
H(3DA)	15134	-3362	4563	172
H(4DA)	13506	-3882	5048	220
H(5DA)	12393	-3883	4418	233
H(6DA)	12813	-3468	3398	430
H(7DA)	15246	-2577	2683	393
H(7DB)	14056	-2418	2692	393
H(7DC)	14503	-2966	2533	393
H(10)	17430(40)	-5040(20)	2310(20)	3(17)
H(30)	14050(50)	-120(30)	2700(30)	30(30)

E 3.13 Au[OC₆H₃(C(CH₃)₃)₂] · 2 NH₃ (26)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ AuNO	
Molmasse	436,34 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2 ₁	
Dimension der Elementarzelle	a = 18,2141(11) Å	α = 90°
	b = 15,6055(9) Å	β = 90°
	c = 6,66981(4) Å	γ = 90°
Volumen	1903,9(2) Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1,522 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7,721 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Kristallgröße	0,25 · 0,04 · 0,03 mm ³	
Messbereich	1,72 zu 30,37°	
Messbereich des reziproken Raums	-21 ≤ h ≤ 25, -22 ≤ k ≤ 22, -9 ≤ l ≤ 8	
Beobachtete Reflexe	15621	
Unabhängige Reflexe	5341 [R(int) = 0,0724]	
Vollständigkeit zu θ = 30,37°	99,5 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	5341 / 1 / 187	
Goodness-of-fit on F ²	0,676	
Gütefaktoren [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0328; wR2 = 0,0627	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0744; wR2 = 0,0737	
Max./min und Restelektronendichte	0,719 zu -0,836 eÅ ⁻³	

Tabelle 75: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **26**, $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors,

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	4540(1)	4796(1)	4351(1)	32(1)
N(1)	4413(3)	3498(3)	4160(20)	32(2)
N(2)	4633(3)	6108(4)	4590(20)	37(2)
C(121)	7146(3)	5840(3)	4320(20)	27(1)
C(12)	6909(4)	6694(4)	5330(9)	23(2)
C(11)	6308(3)	7192(4)	4505(19)	21(2)
O(1)	5887(3)	6873(3)	3074(7)	26(1)
C(15)	6571(4)	8308(5)	6940(10)	33(2)
C(14)	7089(4)	7812(5)	7827(11)	39(2)
C(13)	7262(4)	7010(5)	7004(10)	33(2)
C(16)	6184(4)	8043(5)	5252(10)	29(2)
N(3)	5915(4)	2620(5)	4150(20)	83(3)
C(162)	4859(3)	8342(5)	4310(30)	63(3)
N(4)	3051(3)	6585(5)	3390(10)	50(2)
C(161)	5657(3)	8652(4)	4150(20)	31(2)
C(163)	5861(4)	8736(5)	1982(11)	38(2)
C(164)	5695(5)	9556(5)	5074(12)	62(3)
C(122)	6533(3)	5177(4)	4260(30)	35(2)
C(123)	7389(4)	6009(5)	2191(11)	37(2)
C(124)	7804(4)	5436(5)	5423(12)	45(2)

Tabelle 76: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **26**

Au(1)-N(1)	2,043(6)	C(15)-C(14)	1,356(10)
Au(1)-N(2)	2,060(6)	C(15)-C(16)	1,395(9)
C(121)-C(122)	1,523(8)	C(14)-C(13)	1,403(10)
C(121)-C(123)	1,517(16)	C(16)-C(161)	1,539(11)
C(121)-C(124)	1,543(11)	C(162)-C(161)	1,535(9)
C(121)-C(12)	1,554(10)	C(161)-C(163)	1,506(16)
C(12)-C(13)	1,383(9)	C(161)-C(164)	1,542(11)
C(12)-C(11)	1,452(9)	N(1)-Au(1)-N(2)	178,1(3)
C(11)-O(1)	1,324(11)	C(122)-C(121)-C(123)	107,7(11)
C(11)-C(16)	1,438(9)	C(122)-C(121)-C(124)	107,7(7)

E Anhang

C(123)-C(121)-C(124)	107,1(6)	C(15)-C(14)-C(13)	119,5(7)
C(122)-C(121)-C(12)	113,1(7)	C(12)-C(13)-C(14)	122,1(7)
C(123)-C(121)-C(12)	109,9(6)	C(15)-C(16)-C(11)	118,4(7)
C(124)-C(121)-C(12)	111,0(9)	C(15)-C(16)-C(161)	121,4(7)
C(13)-C(12)-C(11)	117,9(7)	C(11)-C(16)-C(161)	120,2(8)
C(13)-C(12)-C(121)	122,0(7)	C(163)-C(161)-C(162)	109,1(10)
C(11)-C(12)-C(121)	120,1(7)	C(163)-C(161)-C(16)	111,2(6)
O(1)-C(11)-C(16)	120,5(6)	C(162)-C(161)-C(16)	111,2(7)
O(1)-C(11)-C(12)	120,7(6)	C(163)-C(161)-C(164)	107,2(8)
C(16)-C(11)-C(12)	118,8(8)	C(162)-C(161)-C(164)	107,7(7)
C(14)-C(15)-C(16)	122,5(7)	C(16)-C(161)-C(164)	110,1(9)

Tabelle 77: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **26**, Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Au(1)	26(1)	45(1)	24(1)	4(1)	0(1)	-9(1)
N(1)	30(3)	44(3)	24(4)	5(4)	6(4)	-7(2)
N(2)	36(3)	33(3)	43(7)	-4(4)	6(4)	-3(2)
C(121)	27(3)	27(3)	28(3)	8(8)	-2(8)	7(2)
C(12)	25(4)	27(4)	16(3)	6(3)	-1(3)	-4(3)
C(11)	21(3)	29(3)	13(4)	-1(4)	3(4)	2(2)
O(1)	25(3)	30(3)	24(3)	1(2)	-7(2)	0(2)
C(15)	44(5)	32(4)	23(4)	-6(3)	-4(3)	3(4)
C(14)	44(5)	45(5)	29(4)	-10(4)	-9(4)	-6(4)
C(13)	23(4)	53(5)	23(4)	4(3)	-1(3)	6(4)
C(16)	26(4)	30(4)	29(4)	-1(3)	10(3)	1(3)
N(3)	44(4)	116(6)	90(7)	-19(9)	-33(8)	21(4)
C(162)	35(4)	77(6)	76(6)	28(11)	16(10)	21(4)
N(4)	29(4)	61(5)	59(5)	-13(4)	0(3)	1(3)
C(161)	32(3)	34(3)	28(5)	-3(5)	3(5)	9(2)
C(163)	35(5)	39(5)	39(5)	10(4)	7(4)	6(4)
C(164)	88(8)	46(6)	53(6)	-11(4)	-15(5)	41(5)
C(122)	46(4)	23(3)	37(4)	10(7)	3(8)	0(3)
C(123)	25(4)	45(5)	40(5)	0(4)	6(3)	8(4)
C(124)	41(5)	51(6)	42(5)	2(4)	-2(4)	21(4)

Tabelle 78: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **26**

	x	y	z	U(eq)
H(12A)	720(18)	-1760(20)	-4390(30)	29(8)
H(13A)	1828(17)	-2510(30)	-6670(30)	42(8)
H(15A)	3702(17)	1090(20)	-5560(30)	19(7)
H(16A)	2480(20)	1670(20)	-3240(30)	45(9)
H(14E)	4721(19)	-2120(30)	-6150(40)	65(10)
H(14F)	4830(19)	-350(30)	-6760(30)	37(9)

E Anhang

H(14G)	5014(17)	-1690(20)	-8240(30)	31(8)
H(14B)	3910(20)	-550(30)	-10340(40)	60(9)
H(14C)	3731(19)	830(30)	-8890(40)	46(9)
H(14D)	2710(20)	-40(30)	-9690(40)	47(10)
H(14A)	3297	-2224	-8198	34(8)
H(1)	-1221	-711	-2370	63(11)
H(2)	-879	-930	-528	53(9)
H(3)	240	-266	-2104	131(15)
H(4)	-596	-2099	-1995	50(10)
H(15A)	6468	8856	7490	39
H(14A)	7332	8006	8996	47
H(13A)	7634	6674	7615	40
H(16A)	4736	8240	5713	94
H(16B)	4802	7808	3554	94
H(16C)	4530	8779	3758	94
H(16D)	5830	8174	1336	57
H(16E)	6364	8955	1873	57
H(16F)	5523	9135	1324	57
H(16G)	5480	9546	6414	93
H(16H)	5421	9959	4234	93
H(16I)	6209	9739	5160	93
H(12A)	6723	4640	3698	53
H(12B)	6132	5389	3415	53
H(12C)	6350	5074	5610	53
H(12D)	7796	6419	2192	55
H(12E)	6977	6247	1428	55
H(12F)	7549	5471	1576	55
H(12G)	8220	5832	5394	67
H(12H)	7941	4898	4764	67
H(12I)	7667	5318	6812	67

E 3.13

 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ (29)

Summenformel	$\text{H}_{18}\text{CuI}_2\text{N}_6$	
Molmasse	419,54 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	I4/mmm	
Dimension der Elementarzelle	$a = 7,8605(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7,8605(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10,1866(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$629,40(5)$ Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	2,214 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6,600 mm ⁻¹	
F(000)	390	
Kristallgröße	0,1 · 0,2 · 0,1 mm ³	
Messbereich	3,27 zu 30,01°	
Messbereich des reziproken Raums	$-11 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$	
Beobachtete Reflexe	7420	
Unabhängige Reflexe	302 [R(int) = 0,114]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.55^\circ$	100,0 %	
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, kleinste Fehlerquadratsumme an F ²	
Daten / restraints / Parameter	302 / 0 / 17	
Goodness-of-fit on F ²	0,932	
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0321; wR2 = 0,0747	
Gütefaktoren (aller Daten)	R1 = 0,0465; wR2 = 0,0797	
Max./min und Restelektronendichte	1,442 und -0,565 eÅ ⁻³	

Tabelle 79: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter; ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von **29**. $U(\text{eq})$ berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(2)	0	0	5000	26(1)
N(1)	1848(7)	1848(7)	5000	32(2)
N(2)	0	0	2549(11)	50(3)
I(1)	5000	0	2500	28(1)

Tabelle 80: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] von **29**

Cu(2)-N(1)	2,054(8)	N(1)-Cu(2)-N(2)	90,000(1)
Cu(2)-N(1)#1	2,054(8)	N(1)#1-Cu(2)-N(2)	90,000(1)
Cu(2)-N(1)#2	2,054(8)	N(1)#2-Cu(2)-N(2)	90,0
Cu(2)-N(1)#3	2,054(8)	N(1)#3-Cu(2)-N(2)	90,0
Cu(2)-N(2)	2,497(11)	Cu(2)-N(1)-H(1A)	109,5
N(1)-H(1A)	0,9265	Cu(2)-N(1)-H(1B)	109,5
N(1)-H(1B)	0,9265	H(1A)-N(1)-H(1B)	109,5
N(1)-H(1C)	0,9265	Cu(2)-N(1)-H(1C)	109,5
N(2)-H(2A)	3,2983	H(1A)-N(1)-H(1C)	109,5
N(2)-H(2B)	3,2983	H(1B)-N(1)-H(1C)	109,5
N(2)-H(2C)	3,2983	Cu(2)-N(2)-H(2A)	109,4
N(1)-Cu(2)-N(1)#1	180,0(4)	Cu(2)-N(2)-H(2B)	109,4
N(1)-Cu(2)-N(1)#2	90,0	H(2A)-N(2)-H(2B)	109,5
N(1)#1-Cu(2)-N(1)#2	90,0	Cu(2)-N(2)-H(2C)	109,4
N(1)-Cu(2)-N(1)#3	90,0	H(2A)-N(2)-H(2C)	109,5
N(1)#1-Cu(2)-N(1)#3	90,0	H(2B)-N(2)-H(2C)	109,5
N(1)#2-Cu(2)-N(1)#3	180,0		

Tabelle 81: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\cdot \text{\AA}^2 10^3$) von **29**. Die Verwendeten anisotropen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck: $-2\pi^2[h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(2)	20(1)	20(1)	37(1)	0	0	0
N(1)	32(2)	32(2)	32(4)	0	0	8(3)
N(2)	49(5)	49(5)	52(8)	0	0	0
I(1)	28(1)	28(1)	28(1)	0	0	0

Tabelle 82: Koordinaten der Wasserstoffatome ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für **29**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1360(60)	2900(70)	5200(300)	48
H(1B)	2400(200)	1900(300)	4190(110)	48
H(1C)	2600(200)	1600(200)	5640(190)	48
H(2A)	3800(200)	1200(300)	1470(50)	75
H(2B)	-2900(300)	2700(300)	1470(50)	75
H(2C)	-900(300)	-3900(200)	1470(50)	75