

**Neue funktionelle ionische Flüssigkeiten
für die potentielle Anwendung als
Metallextraktor oder als Additiv für
elektrochemische Zellen**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
Hochschulkennziffer: 1180
vorgelegt von:

Alexander Venker
(M. Sc. Chemie)

aus Gütersloh

Marburg 2018

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von November 2014 bis August 2018 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter Leitung von Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am 17.10.2018.

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Dr. Robert Langer

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2018

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel:

„Neue funktionelle ionische Flüssigkeiten für die potentielle Anwendung als Metallextraktor oder als Additiv für elektrochemische Zellen“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg,

Unterschrift

Meinen Großeltern gewidmet

Publikationen

Publikationen, die die Ergebnisse dieser Arbeit aufgreifen

- (3) A. Venker, T. Vollgraff, J. Sundermeyer, „*Ferrocenyl-sulfonium ionic liquids - synthesis, characterization and electrochemistry*“, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 6, 1933-1941.
- (2) J. Wallauer, K. Jähme, A. Venker, P. Kübler, J. Sundermeyer, B. Roling, „*Electrochemical Kinetics of Ferrocene-Based Redox-ILs Investigated by Multi-Spectrum Impedance Fitting*“, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 48, 26706-26712.
- (1) L. H. Finger, A. Venker, F. G. Schröder, J. Sundermeyer, „*New lithium borates with bistetrazolato²⁻ and pyrazinediolato²⁻ ligands - potentially interesting lithium electrolyte additives*“, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9, 3014-3024.

Abkürzungsverzeichnis

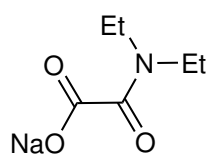
A	Hyperfeinkonstante
AIM-Ladungen	<i>Atoms In Molecules</i> -Ladungen
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
<i>c</i>	Konzentration
Cc	Cobaltocen [Co(C ₅ H ₅) ₂]
Cc'	[Co(C ₅ H ₄) ₂]
CN	Koordinationszahl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	substituierte Cyclopentadienyleinheit (C ₅ H ₄ R)
CV	Cyklovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie, aus dem Englischen von <i>differential scanning calorimetry</i>
DSSC	Farbstoffsolarzelle, aus dem Englischen von <i>dye-sensitized solar cell</i>
ϵ	molarer Absorptionskoeffizient, in Anlehnung an den englischen Begriff <i>molar absorption coefficient</i>
E_0	Standardredoxpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$E_{\text{Ox/Red}}$	Oxidations- bzw. Reduktionspotential
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EPR	Elektronenspinresonanz, aus dem Englischen von <i>electron paramagnetic resonance</i>
eq.	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
Fc	Ferrocenyl ([Fe(C ₅ H ₅)(C ₅ H ₄)])
Fc'	[Fe(C ₅ H ₄) ₂]
<i>g</i>	gyromagnetischer Faktor

HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, aus dem Englischen von <i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	hochaufgelöbte Massenspektrometrie, aus dem Englischen von <i>high resolution mass spectrometry</i>
HSAB	harte und weiche Säuren und Basen, aus dem Englischen von <i>hard and soft acids and bases</i>
η	Wirkungsgrad
I	Stromstärke
I_{SC}	maximale Kurzschlussstromstärke
IL	ionische Flüssigkeit, aus dem Englischen von <i>ionic liquid</i>
IR	Infrarot
j	Stromdichte
kat.	katalytische Mengen
λ_{max}	Wellenlänge der (lokalen) Absorptionsmaxima
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat
LUMO	niedrigstes unbesetzte Molekülorbital, aus dem Englischen von <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
μ	magnetisches Moment
μ_B	Bohrsches Magneton ($9,2740154(31) \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$)
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
MS	Massenspektrometrie
NaCp	Natriumcyclopentadienid
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz, aus dem Englischen von <i>nuclear magnetic resonance</i>
ω	Massenanteil
oz.	Unze (1 oz. $\approx 28,35 \text{ g}$)
$\text{p}K_a$	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RTIL	Raumtemperatur ionische Flüssigkeit, aus dem Englischen von <i>room temperature ionic liquid</i>
SDTA	Simultane Differenz Thermoanalyse
SEI	<i>Solid Electrolyte Interface</i>
T_d	Zersetzungstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
TFSI	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
TGA	Thermogravimetrische Analyse

THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
<i>U</i>	Spannung
U_{OC}	Leerlaufspannung
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares (Licht)
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung, aus dem Englischen von <i>valence shell electron pair repulsion</i>

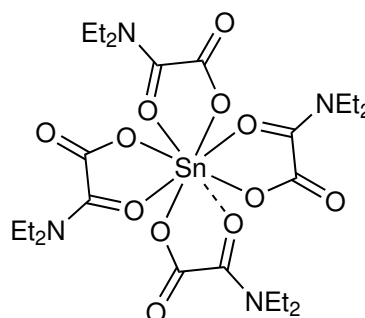
Verzeichnis wichtiger Verbindungen

Die Verbindungen, die mit einem * gekennzeichnet sind, sind literaturbekannt, die zusätzlich mit einem + versehen sind weiterführend charakterisiert worden. Die entsprechenden Literaturstellen können aus dem experimentellen Teil entnommen werden.



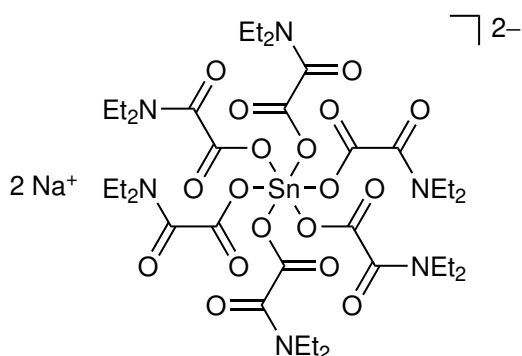
1

Natrium-*N,N*-diethyloxamat*



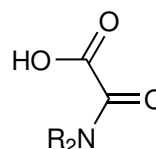
2

Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV)



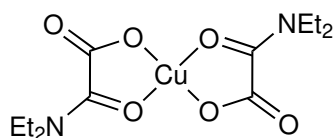
3

Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV)



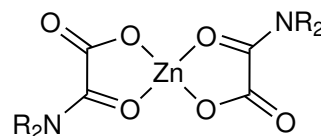
R = Et 4
R = 2-Ethylhexyl 7

2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure*,
2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxoessigsäure



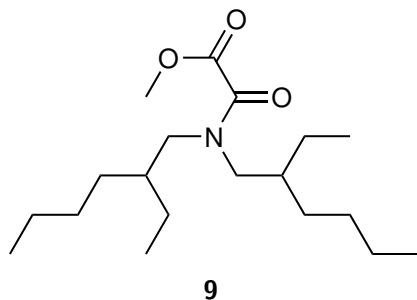
5

Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer

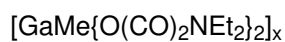


R = Et 6
R = 2-Ethylhexyl 8

Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink,
Bis{*N,N*-di(2-ethylhexyl)oxamato}zink

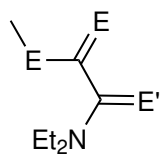


N,N -Di(2-ethylhexyl)- O -methyloxamat*



11

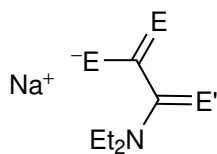
Bis(N,N -diethyloxamato)methylgallium



$E = \text{O}, E' = \text{S}$ **15**

$E = \text{S}, E' = \text{O}$ **16**

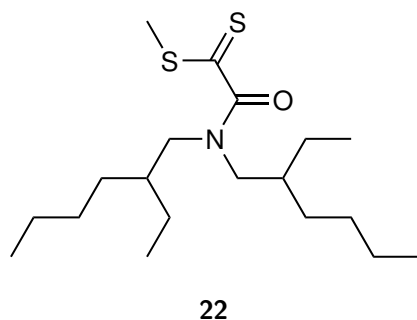
2 -(Diethylamino)- 2 -thioessigsäuremethylester,
 2 -(Diethylamino)- 2 -oxo-dithioessigsäuremethylester*+



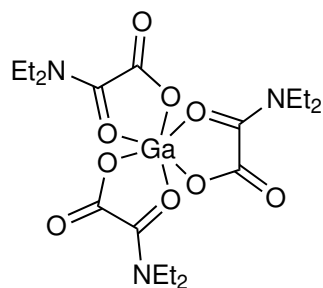
$E = \text{O}, E' = \text{S}$ **18**

$E = \text{S}, E' = \text{O}$ **19**

Natrium- N,N -diethylmonothiooxamat,
Natrium- N,N -diethyldithiooxamat



2 -{Di(-2-ethylhexyl)amino}- 2 -oxo-dithioessigsäuremethylester

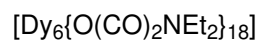


$M = \text{Al}$ **10**

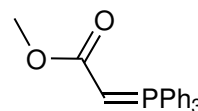
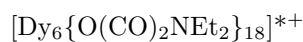
$M = \text{Ga}$ **13**

$M = \text{In}$ **12**

Tris(N,N -diethyloxamato)aluminium,
Tris(N,N -diethyloxamato)gallium,
Tris(N,N -diethyloxamato)indium

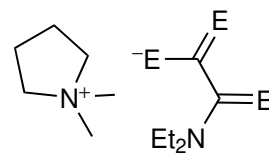


14



17

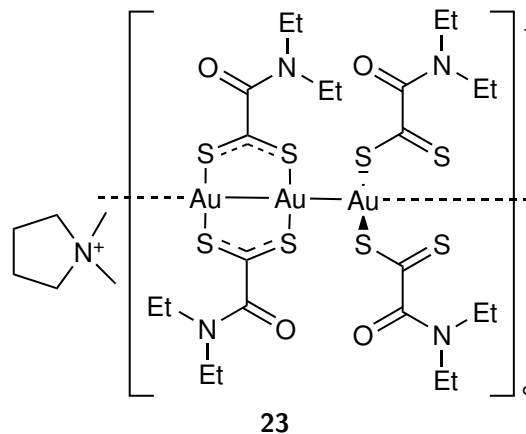
2 -(Triphenylphosphoranylidene)essigsäuremethylester*



$E = \text{O}, E' = \text{S}$ **20**

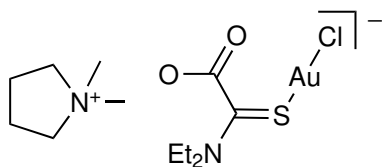
$E = \text{S}, E' = \text{O}$ **21**

Dimethylpyrrolidinium- N,N -diethylmonothiooxamat,
Dimethylpyrrolidinium- N,N -diethyldithiooxamat



23

Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{ 2 -(diethylamino)- 2 -oxo-dithioacetato}triauratpolymer



24

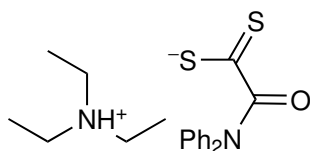
Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat



M = Pd 25

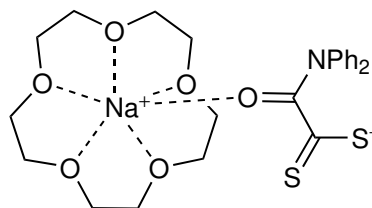
M = Pt 26

Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium, Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin

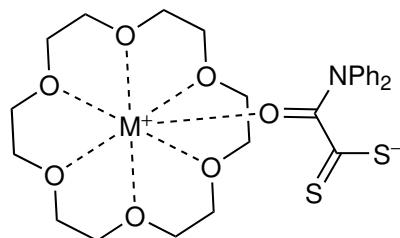
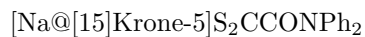


27

Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat*⁺



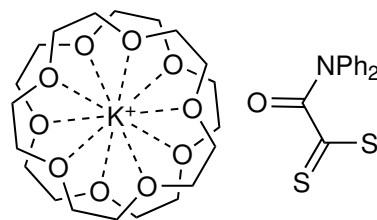
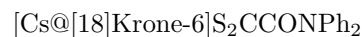
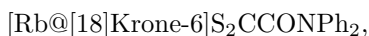
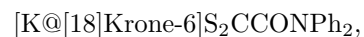
28



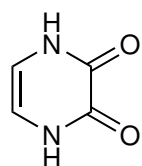
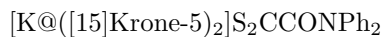
M = K 29

M = Rb 31

M = Cs 32

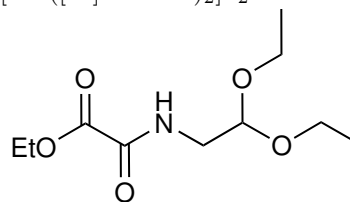


30



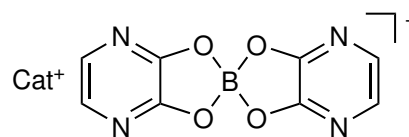
33

2,3-Dihydroxyypyrazin*⁺



34

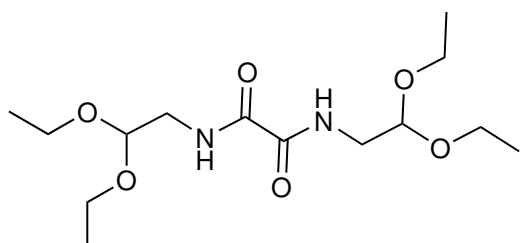
N-(Diethoxyethyl)-*O*-ethyloxamat*



Cat⁺ = Li⁺ 36

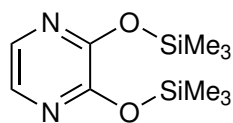
Cat⁺ = NⁿBu⁺ 37

Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borat,
Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat



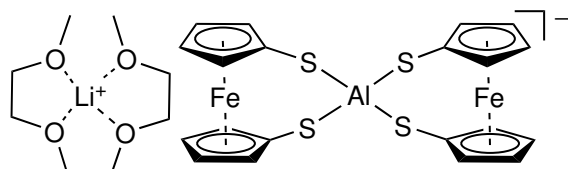
35

N,N'-Bis(diethoxyethyl)oxamid



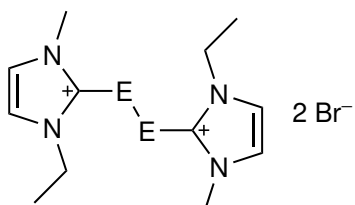
38

2,3-Bis(trimethylsilyloxy)pyrazin**



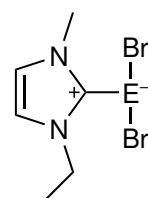
41

Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat



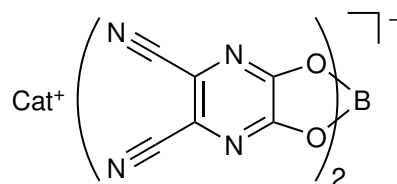
E = S **44**
E = Se **45**

Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid, Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]-dibromid



E = Se **48**
E = Te **50**

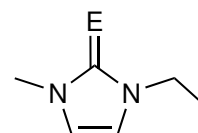
2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolyliden, 2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolyliden



Cat⁺ = Li⁺ **39**

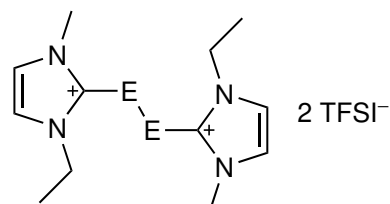
Cat⁺ = NⁿBu⁺ **40**

Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat, Tetrabutylammoniumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat



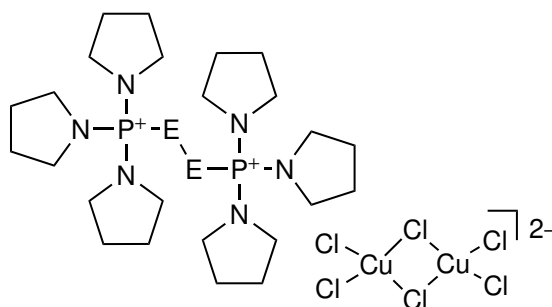
E = S **42** E = Te **49**
E = Se **43**

1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-thion*,
1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-selon*,
1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-telon*



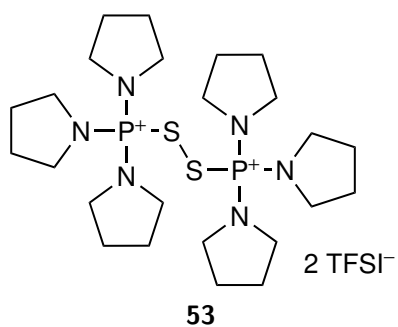
E = S **46**
E = Se **47**

Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]di{bis(trifluoromethylsulfonyl)imid}, Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]di{bis(trifluoromethylsulfonyl)imid}

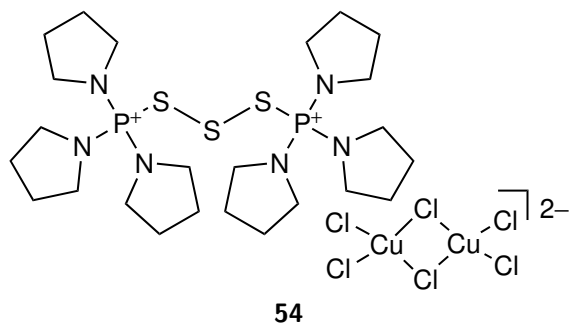


E = S **51**
E = Se **52**

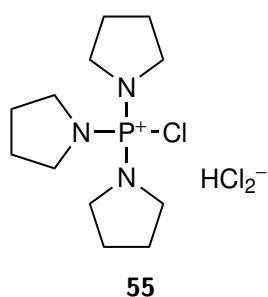
Dithio[bis(tri-pyrrolidinyolphosphonium)]hexachloridocuprat, Diseleno[bis(tri-pyrrolidinyolphosphonium)]hexachloridocuprat



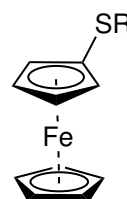
Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]di{bis-(trifluoromethylsulfonyl)imid}



Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexa-chloridodicuprat

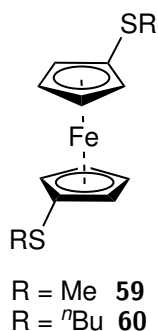


Chlortripyrrolidinylphosphoniumhydrogenidichlorid

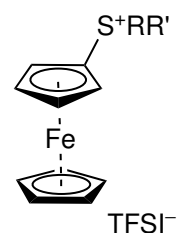


R = Me **56**
 R = ⁿBu **57**
 R = Ph **58**

Ferrocenylmethylsulfid*,
 Butylferrocenylsulfid*,
 Ferrocenylphenylsulfid*

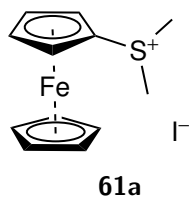


1,1'-Di(methylthio)ferrocen*,
 1,1'-Di(butylthio)ferrocen*

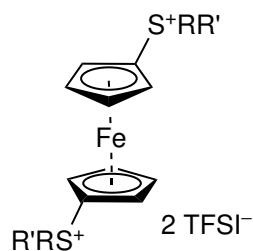


R = Me, R' = Me **61**
 R = ⁿBu, R' = Me **62**
 R' = ⁿBu **63**
 R = Ph, R' = Me **65**
 R' = ⁿBu **64**

Ferrocenyldimethylsulfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Butylferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Dibutylferrocenylsulfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Ferrocenylmethylphenylsulfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Butylferrocenylphenylsulfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid



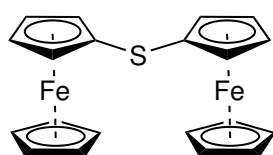
Dimethylferrocenyldimethylsulfoniumiodid



R = Me, R' = Me **66**

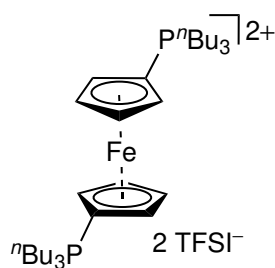
R = ⁿBu, R' = Me **67**

1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocendi{bis(trifluoromethylsulfonyl)imid}, 1,1'-Bis(butylmethylsulfonium)ferrocendi{bis(trifluoromethylsulfonyl)imid}



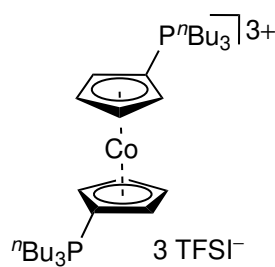
69

Diferrocenylsulfid*²⁺



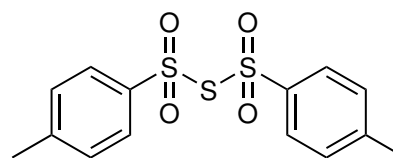
71

1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluoromethylsulfonyl)imid}



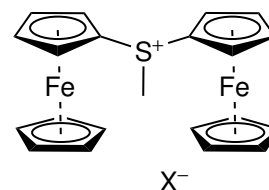
73

1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltoceniumtri{bis(trifluoromethylsulfonyl)imid}



68

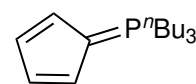
Bis(*p*-tolylsulfonyl)sulfid*



X⁻ = TFSI⁻ **70**

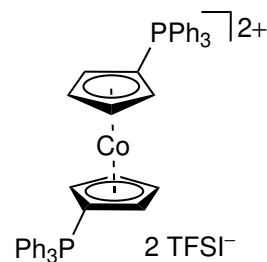
X⁻ = BF₄⁻ **70a**

Diferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Diferrocenylmethylsulfoniumtetrafluoroborat



72

Tributylcyclopentadienylidenphosphoran*



74

1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltoceniumdi{bis(trifluoromethylsulfonyl)imid}

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
Verzeichnis wichtiger Verbindungen	xi
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeine Einleitung	1
1.2 Die Platingruppenmetalle und deren Gewinnung	2
1.2.1 Vorkommen und Isolierung von Platingruppenmetallen	2
1.3 Ionische Flüssigkeiten	4
1.3.1 Synthese ionischer Flüssigkeiten	6
1.4 Koordinationschemie der <i>N</i> -Organooxamat- und <i>N</i> -Organothiooxamat- ionen	9
1.4.1 Homoleptische Komplexe mit Metallen des <i>p</i> - und <i>d</i> -Blocks mit <i>N</i> -substituierten Oxamationen	11
1.4.2 Komplexe mit 4 <i>f</i> -Metallionen	13
1.4.3 <i>N</i> -Organothiooxamatokomplexe	15
1.5 Energiespeicherung und -konversion in elektrochemischen Zellen	16
1.5.1 Der Lithiumakkumulator	16
1.5.2 <i>Solid Electrolyte Interface builder</i>	17
1.5.3 Die Farbstoffsolarzelle	18
1.5.4 Redoxmediatoren in Farbstoffsolarzellen	20
1.6 Redoxaktive, ferrocenylbasierte ILs	22
2 Aufgabenstellung	25
3 Koordinationschemie des <i>N,N</i>-Diorganooxamats und dessen Thioderivate	29
3.1 Darstellung von homoleptischen <i>N,N</i> -Diorganooxamatokomplexen	29
3.1.1 Koordination des <i>N,N</i> -Diethyloxamations an Zinn(IV)	29
3.1.2 Koordination des <i>N,N</i> -Diethyloxamations an Kupfer(II)	36
3.1.3 Koordination von <i>N,N</i> -Diorganooxamationen an Zink(II)	37
3.1.4 Koordination des <i>N,N</i> -Diethyloxamations an die Metallionen der Gruppe 13	39

3.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen der homoleptischen <i>N,N</i> -Diethyloxamatokomplexe	42
3.1.6	Thermisches Verhalten der homoleptischen <i>N,N</i> -Diorganooxamatokomplexe	45
3.1.7	Charakterisierung von $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]$ 14	49
3.2	Ionische Flüssigkeiten der <i>N,N</i> -Diorganothiooxamate und deren Koordinationschemie	57
3.2.1	Darstellung von <i>N,N</i> -Diorganothiooxamaten	57
3.2.2	Koordinationschemie von <i>N,N</i> -Diorganothiooxamationen an Edelmetallionen	61
3.2.3	Koordinationschemie des <i>N,N</i> -Diorganodithiooxamations an Alkalimetallionen	72
3.2.4	^{13}C -NMR-Spektren der Dithiooxamate und deren Komplexe	80
4	Neue Additive für elektrochemische Zellen	83
4.1	Funktionale Lithiumsalze für die potentielle Anwendung in Energiespeichersystemen	83
4.1.1	Synthese neuer Lithiumsalze mit Boratanionen	83
4.1.2	Darstellung des Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminats 41	91
4.2	Redoxmediatoren für elektrochemische Zellen	94
4.2.1	Redoxverhalten von Dichalkogeno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]- und Dichalkogenobisphosphoniumionen	94
4.2.2	Ferrocenylsulfoniumbasierte ionische Flüssigkeiten	108
4.2.3	Bisphosphoniumferrocensalze und -cobaltocensalze	122
5	Zusammenfassung	139
5.1	Koordinationschemie von <i>N,N</i> -Diorganooxamaten und deren Thioderivaten	139
5.2	Neue Additive für den Einsatz in elektrochemischen Zellen	143
6	Summary	149
6.1	Coordination chemistry of <i>N,N</i> -diorganooxamates and their thioderivatives	149
6.2	New additives for the use in electrochemical cells	153
7	Experimenteller Teil	159
7.1	Allgemeine Arbeitsweisen	159
7.1.1	Verwendete Edukte und Präkursoren	159
7.1.2	Säulenchromatographie	160

7.2	Analytische Methoden	160
7.2.1	NMR-Spektroskopie	160
7.2.2	MS	161
7.2.3	Elementaranalytik	161
7.2.4	IR-Spektroskopie	161
7.2.5	UV/Vis-Spektroskopie	161
7.2.6	EPR-Spektroskopie	162
7.2.7	TGA, SDTA/DSC und Schmelzpunktbestimmung	162
7.2.8	RPD	162
7.2.9	CV	163
7.2.10	Theoretische Berechnungen	163
7.3	Koordinationschemie der <i>N,N</i> -Diorganooxamate	164
7.3.1	Darstellung von Tetrakis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)zinn(IV) 2	164
7.3.2	Darstellung von Dinatriumhexakis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)stan- nat(IV) 3	165
7.3.3	Darstellung von Bis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)kupfer 5	166
7.3.4	Darstellung von Bis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)zink 6	167
7.3.5	Darstellung von 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxoessigsäure 7	168
7.3.6	Darstellung von Bis{ <i>N,N</i> -di(2-ethylhexyl)oxamato}zink 8	169
7.3.7	Darstellung von Tris(<i>N,N</i> -diethyloxamato)aluminium 10	170
7.3.8	Darstellung von Bis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)methylgallium 11	171
7.3.9	Darstellung von Tris(<i>N,N</i> -diethyloxamato)indium 12	172
7.3.10	Darstellung von Tris(<i>N,N</i> -diethyloxamato)gallium 13	173
7.3.11	Darstellung von [Dy ₆ {O(CO) ₂ NEt ₂ } ₁₈] 14	174
7.4	<i>N,N</i> -Diorganothiooxamate und deren Koordinationschemie	177
7.4.1	Darstellung von 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester 15	177
7.4.2	Darstellung von 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethy- lester 16	178
7.4.3	Darstellung von Natrium-2-(diethylamino)-2-thioacetat 18	179
7.4.4	Darstellung von Natrium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat 19	179
7.4.5	Darstellung von Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-thio- acetat 20	180
7.4.6	Darstellung von Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-oxo- dithioacetat 21	181
7.4.7	Darstellung von 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxo-dithioessig- säuremethylester 22	182
7.4.8	Darstellung des Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylami- no)-2-oxo-dithioacetato}triauratpolymers 23	183

7.4.9	Darstellung von Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat 24	185
7.4.10	Darstellung von Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium 25	186
7.4.11	Darstellung von Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin 26	187
7.4.12	Darstellung von Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat 27	188
7.4.13	Darstellung von [Na@[15]Krone-5]S ₂ CCONPh ₂ 28	189
7.4.14	Darstellung von [K@[18]Krone-6]S ₂ CCONPh ₂ 29	190
7.4.15	Darstellung von [K@[15]Krone-5] ₂ S ₂ CCONPh ₂ 30	191
7.4.16	Darstellung von [Rb@[18]Krone-6]S ₂ CCONPh ₂ 31	192
7.4.17	Darstellung von [Cs@[18]Krone-6]S ₂ CCONPh ₂ 32	193
7.5	Funktionale Lithiumsalze für die potentielle Anwendung in Energiespeichersystemen	194
7.5.1	Darstellung von 2,3-Dihydroxypyrazin 33	194
7.5.2	Darstellung von <i>N</i> -(Diethoxyethyl)- <i>O</i> -ethyloxamat 34 und <i>N,N'</i> -Bis(diethoxyethyl)oxamid 35	195
7.5.3	Darstellung von Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borat 36	196
7.5.4	Darstellung von Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat 37	197
7.5.5	Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin 38	198
7.5.6	Darstellung von Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat 39	198
7.5.7	Darstellung von Tetrabutylammoniumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat 40	199
7.5.8	Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin-5,6-dicarbonitril	200
7.5.9	Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin-5,6-dicarbonitril mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat	201
7.5.10	Darstellung von Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat 41	201
7.6	Oxidation von 1,3-Dialkyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-chalkogenonen und Tripyrrolidinyolphospinchalkogeniden	203
7.6.1	Darstellung von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid 44	203
7.6.2	Darstellung von Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]-dibromid 45	204
7.6.3	Darstellung von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]di{bis-(trifluormethylsulfonyl)imid} 46	205

7.6.4	Darstellung von Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]-di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 47	206
7.6.5	Umsetzung von 1-Ethyl-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-tellon 49 mit Brom	207
7.6.6	Darstellung von Dithio[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]hexachloridodicuprat 51	207
7.6.7	Darstellung von Diseleno[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]hexachloridodicuprat 52	208
7.6.8	Darstellung von Dithio[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 53	209
7.6.9	Darstellung von Trithio[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]hexachloridodicuprat 54	210
7.6.10	Umsetzung von Tripyrrolidinyolphosphinsulfid mit Schwefeldichlorid	211
7.7	Neue ferrocenylsubstituierte Sulfoniumsalze für den Einsatz als Redoxmediator	212
7.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von ferrocenylsubstituierten Sulfoniumsalzen	212
7.7.2	Darstellung von Ferrocenylmethylsulfid 56	212
7.7.3	Darstellung von 1,1'-Di(butylthio)ferrocen 60	213
7.7.4	Darstellung von Ferrocenyldimethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid 61	213
7.7.5	Darstellung von Dimethylferrocenylsulfoniumiodid 61a	214
7.7.6	Darstellung von Butylferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid 62	215
7.7.7	Darstellung von Dibutylferrocenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid 63	216
7.7.8	Darstellung von Butylferrocenylphenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid 64	217
7.7.9	Darstellung von Ferrocenylmethylphenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid 65	218
7.7.10	Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 66	219
7.7.11	Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetra-phenylborat) 66a	220
7.7.12	Darstellung von 1,1'-Bis(butylmethylsulfonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 67	221
7.7.13	Darstellung von Bis(<i>p</i> -tolylsulfonyl)sulfid 68	222
7.7.14	Darstellung von Diferrocenylsulfid 69	223

7.7.15	Darstellung von Diferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid 70	224
7.7.16	Darstellung von Diferrocenylmethylsulfoniumtetrafluoroborat 70a	224
7.8	Ferrocenyl- und cobaltocenylsubstituierte Phosphoniumsalze für den Einsatz als Redoxmediator	226
7.8.1	Darstellung von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 71	226
7.8.2	Darstellung von Tributylcyclopentadienylidenphosphoran 72	227
7.8.3	Darstellung von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltoceniumtri{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 73	228
7.8.4	Darstellung von 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 74	229
8	Kristallographischer Teil	231
8.1	Informationen zur Kristallstrukturbestimmung und den Kristalldatenblättern	231
8.1.1	Erläuterung zu den verwendeten Symbolen	232
8.2	Eigene Kristallstrukturen	233
8.2.1	Tetrakis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)zinn(IV) 2	233
8.2.2	(Tetrahydrofuran)dinatriumhexakis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)stannat(IV) 3 · 2 DCM	234
8.2.3	Bis(<i>N,N</i> -diethyloxamato)kupfer 5	236
8.2.4	Tris(<i>N,N</i> -diethyloxamato)aluminium 10 · 0,35 Hexan · 1,09 DCM · 0,21 THF	237
8.2.5	Tris(<i>N,N</i> -diethyloxamato)gallium 13	238
8.2.6	[Dy ₆ {O(CO) ₂ NEt ₂ } ₁₈] 14 · 4 Wasser · 4 Toluol	239
8.2.7	Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}triatratpolymer 23	241
8.2.8	Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat 24	243
8.2.9	Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium 25	244
8.2.10	Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium · Chloroform 25 · CHCl ₃	245
8.2.11	Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin · Chloroform 26 · CHCl ₃	246
8.2.12	Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat 27	247
8.2.13	[Na@[15]Krone-5]S ₂ CCONPh ₂ 28	249
8.2.14	[K@[18]Krone-6]S ₂ CCONPh ₂ 29	250

8.2.15	[K@[15]Krone-5] ₂ S ₂ CCONPh ₂ 30	251
8.2.16	[Rb@[18]Krone-6]S ₂ CCONPh ₂ 31	252
8.2.17	2,3-Dihydroxypyrazin 33	253
8.2.18	<i>N,N'</i> -Bis(diethoxyethyl)oxamid 35	254
8.2.19	Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat 37	255
8.2.20	2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin 38	256
8.2.21	Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril- 2,3-diolato)borat 39 · DME	257
8.2.22	Tris(1,2-Dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)alu- minat 41	259
8.2.23	Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid 44	260
8.2.24	2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolyliden 48	261
8.2.25	2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolyliden 50	262
8.2.26	Diseleno[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat 52	263
8.2.27	Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat 54	264
8.2.28	Chlortripyrrolidinylphosphoniumhydrogendichlorid 55	266
8.2.29	Dimethylferrocenylsulfoniumiodid 61a	267
8.2.30	1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) 66a · THF	268
8.2.31	Diferrocenylsulfid 69	269
8.2.32	1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsul- fonyl)imid} 71	270
8.2.33	1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltoceniumtri{bis(trifluorme- thylsulfonyl)imid} 73	272
8.2.34	1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocendi{bis(trifluormethyl- sulfonyl)imid} 74	274
8.3	Kristallstrukturanalysen für Jasmin Quentin geb. Heinzer	276
8.4	Kristallstrukturanalysen für Dr. Wolf Schorn	303
8.5	Kristallstrukturanalysen für Susanne Elisa Pulz	307
8.6	Kristallstrukturanalysen für Patrick Swolana	330
8.7	Weitere Strukturen	337

9 Literatur**341**

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einleitung

Im Zuge der Klimaerwärmung auf unserem Planeten wird nachhaltigen Prozessen zunehmend mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Einerseits droht sich durch den Klimawandel das heutige Weltbild in extremer Weise zu verändern. Diese Änderungen beziehen sich nicht nur auf das Ökosystem, sondern beeinflussen auch unsere Gesellschaftssysteme.^[1] So werden beispielsweise in Süd- und Osteuropa besonders im Sommer geringere Wassermengen in den Flüssen sowie Dürren beobachtet, während es in anderen Regionen häufiger zu Überschwemmungen kommt.^[1] Aber auch direkte Einflüsse auf die menschliche Gesundheit wurden beobachtet: So starben im Jahr 2003 mehrere zehntausend Menschen infolge des extrem heißen Sommers verfrüht.^[1] Im Zuge dieser Entwicklung werden alternative Energieträger und -quellen, die geringere Emissionen verursachen, immer wichtiger. Beispielsweise wird versucht, die Gewinnung von Strom aus Kohle zu minimieren, da hierdurch große Mengen klimaschädliche Verbrennungsprodukte in die Atmosphäre gelangen.^[2]

Aber auch Alternativen wie Atomkraft bergen nachhaltige Probleme bezüglich der Entsorgung ausgebrannter Brennstoffe. Eine weitere Möglichkeit der Energiegewinnung beruht in der Nutzung von Sonnenenergie, die direkt in Strom umgewandelt wird. In diesem Bereich wird in den letzten Jahren an innovativen und effizienteren Solarzellen geforscht, die einfacher und günstiger in ihrer Herstellung sind.

Andererseits treten neben den positiven Effekten der vernetzten Welt im Zuge der Globalisierung und moderner Technologien immer mehr Probleme durch die Entsorgung und Wiederverwertung von Elektronikschrott auf. Für viele dieser Geräte ist der Einsatz von Edelmetallen, aber auch von anderen begrenzten Rohstoffen, wie die Metalle der Seltenen Erden, unerlässlich. Im Jahr 2014 wurden weltweit mehr Palladium und Platin verbraucht, als durch Primärproduktion oder Recycling hergestellt wurden. So wurden 6,5 Moz.^[3] (oz. = Unze) Platin produziert, während 7,2 Moz.^[3] verbraucht wurden. Auf Seiten des Palladiums ist das Defizit noch größer. Es wurden rund 8,2 Moz.^[3] produziert und 9,5 Moz.^[3] verbraucht, woraus sich ein Defizit von 1,3 Moz.^[3] ergibt. Besonders im Falle des Palladiums ist es besorgniserregend, da es bereits seit 2007 ein Defizit in der Palladiumversorgung gibt, welches nur durch Lagerbestände ausgeglichen wird. Dieser hohe Bedarf lässt sich unter anderem auf den Einsatz in Autoabgas-

katalysatoren zurückführen.^[3] Nicht zuletzt deshalb veranlasste diese Entwicklung die Europäische Union dazu, beide Metalle auf die Liste der 20 kritischen Rohstoffe aufzunehmen, für die Abbau- und Recyclingmaßnahmen gefördert werden sollen.^[4] Darüber hinaus werden für die Gewinnung der Metalle oftmals umwelt- und menschengefährliche Chemikalien eingesetzt. Ein Beispiel hierfür ist die Trennung von Palladium und Platin, bei der Platinsalze erzeugt werden, die als potente Aeroallergene gelten und reduziert bzw. gänzlich vermieden werden sollen.^[5]

Aus diesen Gründen liegt zunehmend sowohl Augenmerk auf der Entwicklung neuer Technologien für die nachhaltige Energieerzeugung und -konversion, als auch auf der Entwicklung neuer Methoden zum Recyceln von Wertmaterialien.

1.2 Die Platingruppenmetalle und deren Gewinnung

Zu den Platingruppenmetallen gehören neben Platin die Elemente Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium sowie Iridium. Der in den letzten Jahren steigende Bedarf an Platin, Palladium und Ruthenium beruht in erster Linie auf der Autoindustrie und dem Einsatz in Abgaskatalysatoren, die stetig steigenden Ansprüchen unterliegen, um Abgasnormen einzuhalten. So werden pro Katalysator 1-3 g Platin verbaut, was vor allem zur Oxidation von Verbrennungsprodukten dient.^[6] Oft wird auch Palladium zur Oxidation eingesetzt, während Rhodium Reduktionsprozesse fördert. Aber auch wenn die derzeitigen Verbrennungsmotoren durch Brennstoffzellen ersetzt werden sollten, wird sich der Bedarf nicht reduzieren. In Brennstoffzellen werden ebenfalls große Mengen - ca. 10 g^[6] dieser Metalle - benötigt, die bisher nicht großtechnisch durch andere Metalle substituiert werden konnten.^[6,7]

Aber auch die Pharmaindustrie benötigt diese Wertstoffe, da, neben dem katalytischen Nutzen der Elemente für die Synthese von Wirkstoffen, Zytostatika auf Platinbasis in der Krebstherapie Verwendung finden.^[8] Weitere Anwendungsgebiete der Metalle der Platingruppe sind die Elektrotechnik sowie die Nutzung als Chemiekatalysatoren. In diesen Bereichen finden auch die Elemente Ruthenium, Iridium und Osmium Anwendung.^[7]

1.2.1 Vorkommen und Isolierung von Platingruppenmetallen

Bei den Vorkommen der Metalle der Platingruppe in der Erdkruste handelt es sich vornehmlich um chalcogenidische Erze, gediegene Metalle oder mineralische Legierungen.^[9] Die größten Mengen Platin und Palladium wurden im Jahr 2014 mit 152 t in Südafrika gefördert, besonders im Bushveld-Komplex, gefolgt von Russland (106 t), Kanada (29 t), Zimbabwe (23 t) und den USA (16 t).^[10] Die Lagerstätte mit dem

größten relativen Gehalt an Platinoiden ist in den USA zu finden, wobei in Montana im Stillwater-Komplex das Arsenid Pd_8As_3 mit einem besonders hohen Platinoidgehalt vorliegt. Hier werden pro Tonne bis zu 23 g Platingruppenmetall abgebaut.^[7]

Nach Abbau der Erze werden diese durch Mahlen und Flotieren aufkonzentriert und zum Abtrennen von Schlacken bei über 1300 °C geschmolzen. Anschließend werden Sulfide abgetrennt. In der konventionellen Aufbereitung folgt ein Aufschluss der Metallkonzentrate in Königswasser, wodurch Palladium, Platin und Gold in Lösung gebracht werden, während die anderen Platingruppenelemente im Rückstand zu finden sind. Durch die Reduktion des in Lösung befindlichen Gold(III) mit Eisen(II) wird dieses abgetrennt, ehe Platin mithilfe von NH_4Cl als Ammoniumhexachloridoplatinat(IV) gefällt wird. Zuletzt wird durch Zugabe von NH_3 und HCl Palladium als $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ gewonnen.^[7]

Aus dem Rückstand des Königswasseraufschlusses wird zunächst über Verhütten mit PbCO_3 und Lösen mit Salpetersäure Silber abgetrennt. Rhodium wird als Sulfat aufgeschlossen, ehe Ruthenium und Osmium in wasserlösliche Ruthenate bzw. Osmate überführt werden. Zurück bleibt Iridiumoxid. Das Ru/Os-Gemisch wird zunächst in die entsprechenden Chloride überführt und anschließend das Osmium mit Salpetersäure zum Tetraoxid oxidiert und destillativ abgetrennt.^[7]

Beim Recycling der Platingruppenmetalle werden diese zunächst metallurgischen Schmelzprozessen unterzogen und im Weiteren z.B. elektrochemisch von Begleitmetallen getrennt. Der erhaltene Rückstand wird, wie bei der Primärgewinnung, mit Königswasser aufgeschlossen.^[7,11] Allerdings findet die weitere Trennung der Metalle durch Fällung nur für $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ statt. Für die weitere Auftrennung sind viele Prozessschritte von Nöten, um hohe Reinheiten und Wiederfindungsraten zu erzielen, wodurch diese unwirtschaftlich wird.^[7] Darüber hinaus wird für das Schmelzen der Legierungen und Auslaugen viel Energie und umweltgefährdende Säure benötigt, wodurch große Mengen Abfall anfallen.^[12] Zudem weisen die Platinchloride gesundheitsschädliche Eigenschaften auf, wie in Abschnitt 1.1 erwähnt.

Aus diesen Gründen sind Chemiker gefragt, die durch ihr Wissen über Metallurgie sowie den Eigenschaften der einzelnen Ionen in der Lage sind, neue, nachhaltigere und wirtschaftlichere Prozesse zu entwickeln.

Ein Beispiel für eine Alternative ist die Nutzung von Ionenaustauschern auf Basis von quartären Ammoniumverbindungen, Polyaminen oder Thioharnstoffen, wobei die adsorbierten Metallionen anschließend mit unterschiedlichen Lösungen, oft amin- bzw. ammoniumhaltige, wieder in Lösung gebracht werden.^[13,14] Darüber hinaus werden flüssig-flüssig Extraktionen untersucht, bei denen spezielle Liganden Metallionen selektiv in eine organische Phase überführen.^[15] Neben diesen klassischen Verfahren zur Aufarbeitung werden auch mikrobiologische Ansätze verfolgt, wie der Einsatz von *Shewanella algae* oder *Enterococcus faecalis*. Diese Organismen sind in der Lage

Rh(III) zu Rh(0) zu reduzieren^[16] bzw. Pd(II) zu Pd(0)-Nanopartikeln, die direkt als Katalysator eingesetzt werden können.^[17,18]

Als weitere Alternative werden Extraktionen mit ionischen Flüssigkeiten (ILs) untersucht. Diese bergen die Möglichkeit wenige oder im besten Fall eine Art von Ionen selektiv abzutrennen. Beispiele hierfür sind Extraktionen mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (1-Butyl-3-methylimidazolium = [BMIM]; Bis(trifluormethylsulfonyl)imid = TFSI) und [BMIM]PF₆.^[19-21] Die Nachteile dieser ILs sind die oft hohen Herstellungskosten, die damit verbundene geringe Verfügbarkeit im Vergleich zu traditionellen Extraktoren und eine nicht zu vernachlässigende Toxizität, was die Anwendbarkeit für großtechnische Prozesse zur Zeit beschränkt.^[12] Darüber hinaus sind oftmals weitere Entwicklungen zur Reextraktion der Metalle aus den ILs nötig.^[7,19]

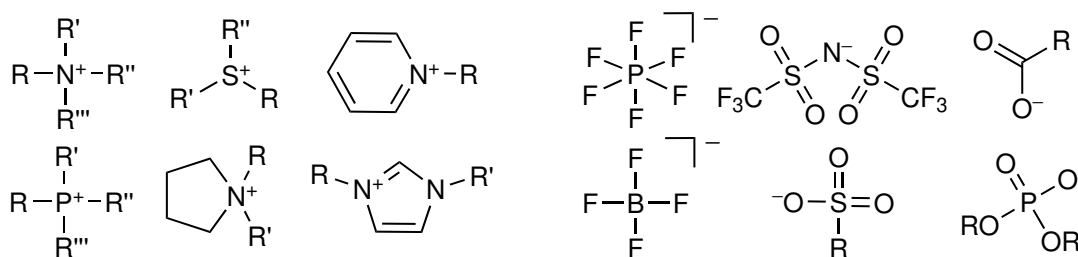
Im Bereich der Extraktion von Seltenerdmetallen konnten BRAAM *et al.* mit alkyloxalat- und alkyloxamatbasierten ILs in den letzten Jahren einen Extraktionsprozess entwickeln, der neben seinen thermodynamischen Eigenschaften auch auf kinetische Faktoren hin untersucht wurde.^[22-24]

1.3 Ionische Flüssigkeiten

Als ILs werden nach allgemeiner Konvention Verbindungen bezeichnet, die aus Ionen bestehen und eine Schmelz- und/oder Glasübergangstemperatur (T_m/T_g) unter 100 °C besitzen.^[25,26] Diese Abgrenzung wurde schon von WALDEN - wahrscheinlich ungewollt - bei Untersuchungen zu elektrischen Leitfähigkeiten im Rahmen der ersten Publikation 1914 eines bei Raumtemperatur flüssigen Salzes (RTIL, *room temperature ionic liquid*) erwähnt. Bei dieser ersten RTIL handelte es sich um Ethylammoniumnitrat.^[27] Die geringen Schmelztemperaturen von ILs werden durch Kombination nicht koordinierender Anionen mit oftmals organischen Kationen erreicht, wobei die thermischen Eigenschaften über die Kombination unterschiedlicher Ionen beeinflusst werden können. Zum Erreichen von niedrigen Schmelzpunkten werden Ionen eingesetzt, die folgende Eigenschaften aufweisen:^[22]

- Möglichkeit der Ladungsdelokalisation
- Geringe Symmetrie zur Verringerung der Kristallisationsneigung
- Sterische Abschirmung der COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Ionen
- Verringerung der Anionen-Kationen Wechselwirkung, z.B. durch Fluorierung der Ionen

Typische Ionen, die für die Darstellung von RTILs eingesetzt werden und diese Eigenschaften aufweisen, sind in Abbildung 1.1 veranschaulicht. Mittlerweile ist eine Vielzahl

Abbildung 1.1: Oft für ILs genutzte Kationen (links) und Anionen (rechts).^[22]

von unterschiedlichen Anionen und Kationen bekannt, die auf verschiedenste Weise kombiniert werden können. So schätzten bereits CARMICHAEL und SEDDON im Jahr 2000, dass es mit dem Dialkylimidazoliumkation 10^{18} verschiedene Möglichkeiten gäbe, unterschiedliche ILs herzustellen.^[28] Aufgrund dieser hohen Mannigfaltigkeit können sehr viele unterschiedliche ILs mit verschiedensten Eigenschaften für ein spezielles Anwendungsgebiet hergestellt werden, sodass von *Designer-Solvents* gesprochen wird.^[29] Für optimierte Anwendungen werden darüber hinaus Mischungen verschiedener ILs untersucht.^[30,31]

Einige Eigenschaften, die fast alle ILs aufweisen, sind z.B. ein niedriger Dampfdruck bei Raumtemperatur, eine hohe Viskosität und einstellbare Löslichkeitseigenschaften.^[22,32,33] Ersteres hat zur Folge, dass der Flammpunkt der ILs in der Regel weit oberhalb von denen organischer Lösungsmittel liegt und sie somit als unbrennbar gelten. FOX *et. al.* versuchten den Flammpunkt von einigen gängigen Trialkylimidazoliumsalzen zu bestimmen und konnten diesen bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ nicht messen. Schätzungen zufolge liegen die Flammpunkte bei einigen ILs weit über $400\text{ }^\circ\text{C}$.^[32] Außerdem kommt es wegen des geringen Dampfdrucks nicht zu einer ungewollten Freisetzung der Verbindung durch Verdampfen, weshalb sie als weitestgehend umweltfreundlich gelten,^[22,33] auch wenn einige Ionen durchaus toxische Eigenschaften aufweisen und nicht biologisch abbaubar sind.^[34,35]

Lange Zeit wurde davon ausgegangen, dass ILs wegen ihres ionischen Charakters nicht flüchtig sind und keinen messbaren Dampfdruck besitzen. Im ersten Jahrzehnt dieses Jahrtausends konnte jedoch festgestellt werden, dass auch ILs einen Dampfdruck haben und diese destilliert oder sublimiert werden können.^[36–41] Im Allgemeinen gilt dabei, dass die Gasphase über einer aprotischen IL aus neutralen Ionenpaaren [AX] (ausgehend von der IL A^+X^-) besteht, während bei protischen ILs ($[BH]^+X^-$) in der Gasphase die neutralen Teilchen des protonierten Anions HX und der deprotonierten Base B detektiert werden.^[42,43] Allerdings muss beachtet werden, dass eine klassische Abgrenzung zwischen protischer und aprotischer IL schwierig ist. Es konnte z.B. für ILs mit Imidazoliumkationen und basischen Acetatanionen gezeigt werden, dass in der Gasphase über der IL dissoziierte, neutrale Teilchen der Essigsäure und des *N*-heterocyclisches Carbens, als auch über Wasserstoffbrücken aggregierte Ionenpaare

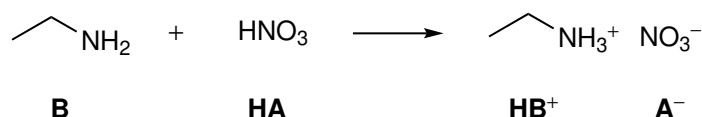
vorliegen.^[44] Außerdem konnte für protische ILs, die aus einer Säure-Base-Reaktion gewonnen werden, gezeigt werden, dass diese als Ionenpaare in die Gasphase übergehen. Dies ist der Fall, wenn die Differenz der Säurekonstanten pK_a der Ionen besonders groß ist.^[45]

Die Viskositäten der meisten ILs liegen zwischen 20 und 40 000 mPa·s. Damit weisen selbst die dünnflüssigen ILs (20-30 mPa·s) Viskositäten auf, die eine Größenordnung größer ist als die gewöhnlicher Lösungsmittel, wie z.B. Wasser mit ca. 1 mPa·s.^[33,46] Dabei nimmt die Viskosität generell mit der Größe der Ionenradien ab, wobei dieser Effekt eine größere Abhängigkeit vom Anion als vom Kation zeigt. Gleichzeitig wird beobachtet, dass längere Alkylketten der Kationen höhere Viskositäten verursachen, bedingt durch höhere VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Ionen.^[33] Mit dieser höheren Viskosität geht ein langsamerer Ladungstransport einher, was sich in den Leitfähigkeiten von ILs mit Werten zwischen 0,1 und 18 mS·cm⁻¹ widerspiegelt.^[47]

Alle diese speziellen Eigenschaften von ILs ermöglichen neuartige Anwendungsgebiete, wie z.B. die *Supported Ionic Liquid Phase* (SILP) Katalyse, bei der ein Katalysator in einer IL gelöst ist und die Aktivität und Lebensdauer dieses Katalysators verbessert wird.^[48-50] Das Auswaschen der Katalysatoren aus dem Reaktionsmedium kann so vermieden werden.^[50,51] Weitere Anwendungsmöglichkeiten von ILs sind in Farbstoffsolarzellen^[52,53] (Abschnitt 1.5.3), in Energiespeichersystemen als Elektrolyt^[54,55] oder als Absorber von verschiedenen Gasen.^[56-59] Darüber hinaus können SILP-Technologien ebenfalls für die Aufbereitung von Wasser genutzt und mit ihrer Hilfe giftige Schwermetalle, Aromaten und Bakterien entfernt werden.^[60] Andere ILs werden als Extraktoren von Uran aus Wasser getestet.^[61]

1.3.1 Synthese ionischer Flüssigkeiten

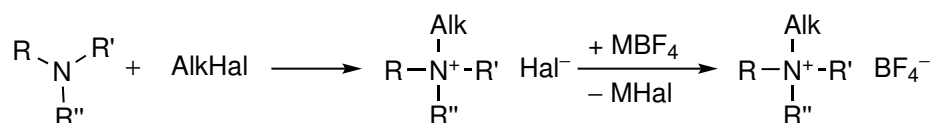
ILs können auf verschiedenen Wegen synthetisiert werden. Die erste von WALDEN beschriebene RTIL wurde z.B. durch Protonierung des basischen Ethylamins mit Salpetersäure, wie in Schema 1.1 veranschaulicht, synthetisiert.^[27] Auf diese Weise können auch andere protische ILs dargestellt werden.



Schema 1.1: Darstellung der ersten RTIL Ethylammoniumnitrat nach WALDEN.^[27]

Zur Darstellung von nicht protischen ILs hat sich die Alkylierung von Nukleophilen als Standard bewährt. Dazu wird ein geeignetes Nukleophil - oft handelt es sich hierbei um Alkylimidazole,^[62-66] Pyridine,^[67,68] Amine,^[22,64] Phosphine,^[69,70] Dialkylsulfide^[71,72] oder Guanidine^[73,74] - mit einem Alkylierungsmittel umgesetzt. Durch Addition der

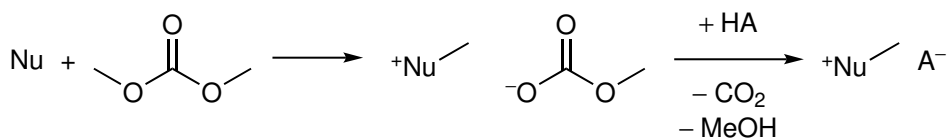
Alkylgruppe entsteht aus dem Nukleophil das Kation und ein entsprechendes Anion wird aus dem Alkylierungsmittel generiert. Dieser Reaktionstyp ist in Schema 1.2 dargestellt. Gängige Alkylierungsmittel für diese Reaktionen sind Alkylhalogenide,^[62–64]



Schema 1.2: Darstellung von ILs durch Alkylierung eines Nukleophils mit einem Alkylhalogenid. Eine weitere Modifikation ist durch Austausch des Anions in einer Salzmetathesereaktion möglich.

-sulfate,^[65,66] -sulfonate^[69,75] oder -triflate.^[63,76] Wegen der geringen Flüchtigkeit der Produkte erfolgt die Reinigung der ILs durch Entfernen nicht umgesetzter Edukte und Lösungsmittel im Vakuum oder durch Waschen des Produkts mit geeigneten Lösungsmitteln.

Kann die gewünschte Kombination von Anion und Kation auf diese Weise nicht generiert werden, ist es ebenfalls möglich eines der Ionen, meist das Anion, durch Salzmetathesereaktion auszutauschen. Hierzu hat sich für wasserunlösliche ILs als Produkt ein Austausch des Anions mit Alkalisalzen etabliert.^[63,64,71,72,77] Bei diesen Salzmetathesen ist zu beachten, dass die entstehenden Salze oder verwendetes Wasser nicht immer quantitativ aus der IL entfernt werden können und folglich die Eigenschaften der IL beeinflusst werden. Insbesondere für elektrochemische und katalytische Anwendungen können diese Verunreinigungen problematisch sein.^[22,25] Darüber hinaus sind Alkylierungsreagenzien wie Alkylsulfate, -sulfonate und -triflate sehr giftig und die entstehenden Anionen können durch Salzmetathesereaktion weniger selektiv ausgetauscht werden. Aus diesen Gründen hat sich in den letzten Jahren die Darstellung von ILs über die Carbonatroute etabliert. Hierbei wird zur Methylierung Dimethylcarbonat, wie in Schema 1.3 veranschaulicht, eingesetzt.^[78–84]

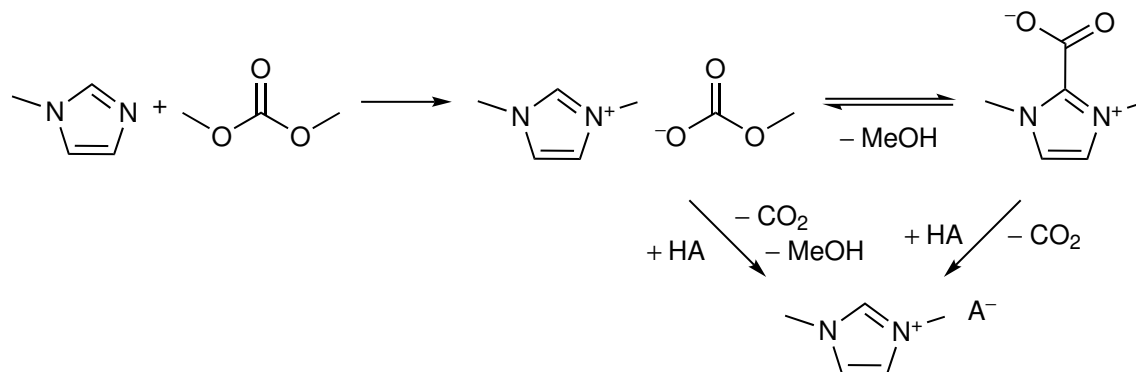


Schema 1.3: Darstellung von ILs über die Carbonatroute. Nach Alkylierung mit Dimethylcarbonat kann das Carbonatanion mit einer Säure zersetzt werden und es bleibt das korrespondierende Anion zurück. Beispiele für Nukleophile (Nu): Imidazole,^[80,81,84] Pentaalkylguanidine,^[73] Phosphine,^[70,81,83] Trialkylamine.^[79,81,83] Beispiele für A⁻: AlkBF₃⁻,^[80] NO₃⁻.^[82,83]

Das zurückbleibende Gegenion Methylcarbonat kann durch Umesterung^[82,83] oder Umsetzung mit Säuren verändert bzw. substituiert werden. Bei Reaktionen mit Säuren korrespondierender, gewünschter Anionen wird unter CO₂- und Methanolfreisetzung das Methylcarbonat zersetzt und die gewünschte IL erhalten, ohne dass Wasser oder Halogenide in den ILs zurück bleiben.^[80,82–85] Die entsprechenden Nebenprodukte

sind flüchtig und können im Vakuum entfernt werden. Aufgrund der Flüchtigkeit des freigesetzten Kohlenstoffdioxids können auch schwache Säuren zur Zersetzung des Carbonats eingesetzt werden, da sich das entsprechende Gleichgewicht irreversibel auf die Produktseite verschiebt. Darüber hinaus ist das eingesetzte Dimethylcarbonat ungiftig und einfach zu handhaben. Ein Nachteil ist die geringe Variabilität bei den Alkylübertragungen in der S_N2 -Reaktion. Längere Alkylketten können nur schlecht oder gar nicht übertragen werden.^[85,86]

Eine weitere Besonderheit bilden die Carbonate der 1,3-Dialkylimidazoliumsalze. Basen deprotonieren das Imidazoliumion und das entstehende *N*-heterocyclische Carben (NHC) bildet mit CO_2 ein NHC- CO_2 -Addukt.^[87,88] Die Deprotonierung und Adduktbildung kann an Position 2 oder 4 erfolgen, wofür die Basizitäten des Carbonations oder des Methylcarbonations bereits ausreichen. Unter Freisetzung von Wasser oder Methanol zerfällt das Carbonat und entstehendes CO_2 reagiert mit dem Carben zum Zwitterion, wie in Schema 1.4 gezeigt. Dabei handelt es sich um

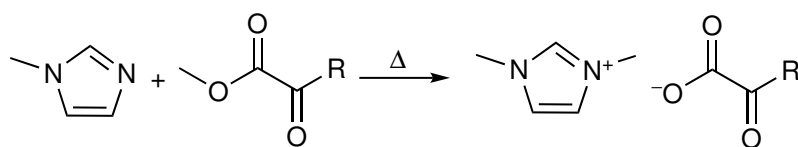


Schema 1.4: Methylierung von 1-Methyl-2*H*-imidazol mit Dimethylcarbonat und Deprotonierung des Imidazoliumions durch entstehendes Methylcarbonat unter Bildung des NHC- CO_2 -Addukts als Zwitterion. Eine Umsetzung mit Säuren führt zur Freisetzung von CO_2 unter Bildung eines Imidazoliumsalzes. Beispiele für A^- : PF_6^- , NO_3^- , Cl^- .^[89]

Gleichgewichtsreaktionen.^[89–94] Das Zwitterion, bei dem das CO_2 -Addukt über die Position 2 gebildet wird, zerfällt ebenfalls - wie die Carbonatsalze anderer Ionen - in Gegenwart von Säuren und kann zur Darstellung von ILs genutzt werden.^[89,95]

Eine ähnliche selektive Methylierungsreaktion ist auch mit den chemisch verwandten Methyloxalaten bekannt und wurde z.B. zur Methylierung von Indolen genutzt, wobei die Methylierung immer an den NH-Funktionalitäten der Heterocyclen stattfand.^[96–98]

ALBERT *et al.* beschrieben die Methylierung von Aminen mit Dimethyloxalat zu wasserfreien Ammoniumoxalaten. Hierbei können unter harschen Bedingungen beide Methylgruppen auf zwei Amine übertragen werden.^[99] Diese Alkylübertragungsreaktionen wurden für die Darstellung verschiedener ILs von BRAAM *et al.* genutzt. Durch Methylübertragung von unsymmetrisch substituierten Alkylmethyloxalaten auf Nukleophile konnten monoalkyloxalatbasierte ILs mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Kationen dargestellt werden, wie in Schema 1.5 gezeigt. Es zeigte sich, dass



Schema 1.5: Darstellung von alkyloxalat- ($R = \text{OAlk}$) und alkyloxamatbasierten ($R = \text{NAlk}_2, \text{NHAlk}$) ILs durch Methylübertragung auf ein Nukleophil, gezeigt am Beispiel des Imidazols.^[22–24,86]

die Methylgruppe selektiv auf das Nukleophil übertragen wird. Eine Substitution von längeren Alkylketten wurde nicht beobachtet. Der Vorteil dieser Syntheseroute ist, dass die nötigen Edukte durch Destillation hochrein dargestellt werden können und flüchtig sind. Nach der selektiven Reaktion können nicht umgesetzte Edukte im Vakuum entfernt werden.^[22,23,86]

Die auf diese Weise dargestellten ILs wurden auf ihr Extraktions- und Trennverhalten von Seltenerdmetallen aus wässriger Lösung hin untersucht. Dabei zeigte sich aber eine Zersetzung der entstehenden Alkyloxalatokomplexe durch die katalytischen LEWIS-Säure-Eigenschaften der Metalle. Dies führte im wässrigen System zur langsamen Verseifung der Alkyloxalationen, sodass die schwerlöslichen Seltenerdmetalloxalate ausfielen.^[22,100]

In einem weiteren Schritt wurden die entsprechenden oxamatbasierten ILs über die oben beschriebene Route dargestellt, da die Amidbindung der Oxamationen säureresistenter ist als die Esterfunktion. Diese oxamatbasierten ILs zeigten gute Separationseigenschaften bei Extraktionen von Seltenerdmetallen aus wässriger Lösung, wobei sich die Löslichkeitseigenschaften von IL und extrahiertem Komplex über die Substituenten am Stickstoffatom steuern lassen. Zudem wurde die Extraktionsselektivität der einzelnen Seltenerdmetallionen auf ihr kinetisches Verhalten untersucht.^[22,23] Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde nicht versucht, die isolierten Komplexe zu charakterisieren.

1.4 Koordinationschemie der *N*-Organooxamat- und *N*-Organothiooxamationen

Das ungebundene Oxalation, das zum monosubstituierten Oxamat (${}^{-}\text{O}(\text{CO})_2\text{NHR}$) isolobal ist, zeichnet sich durch eine Einfachbindung zwischen den funktionellen Gruppen - den beiden Carboxylateinheiten - aus. Trotz der beiden benachbarten π -Systeme kommt es nicht zur Wechselwirkung der beiden Gruppen, auch nicht, wenn sie durch Koordination oder Wechselwirkungen mit Protonen coplanar zueinander stehen. Das Oxalation lässt sich durch ein A_2X_4 -System beschreiben, wie es in Abbildung 1.2 gezeigt ist. Das beobachtete Verhalten ist darin begründet, dass in der Carboxylateinheit drei π -symmetrische Orbitale gebildet werden, von denen zwei besetzt sind. Das

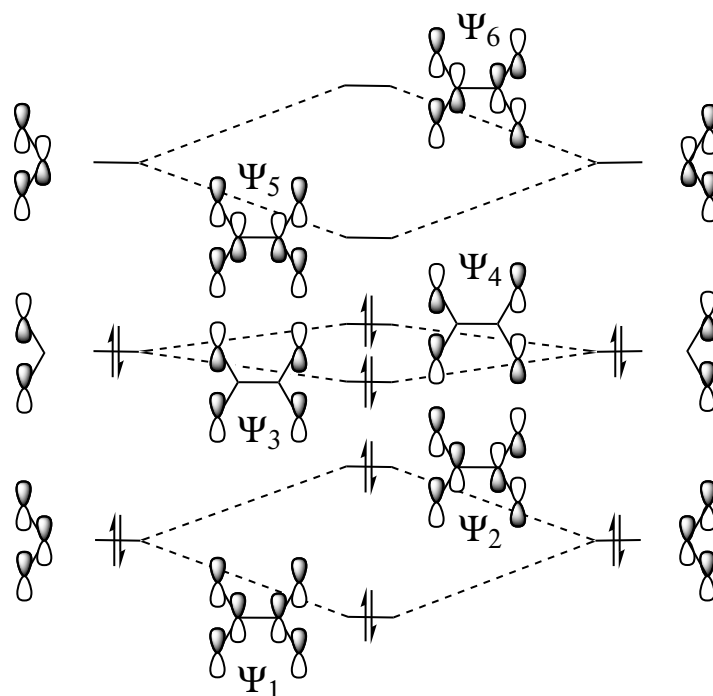


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der π -Orbitale eines A_2X_4 -Systems nach CLARK *et. al.* und relative Energielagen der Zustände zueinander.^[101]

energiereichere, besetzte, nichtbindende Orbital weist eine Knotenebene auf dem Kohlenstoffatom auf. Während bei einer Wechselwirkung der funktionellen Gruppen die bindenden und das antibindenden Orbital stark miteinander wechselwirken würden, ist die Überlappung der nichtbindenden Orbitale aufgrund der Knotenebene auf dem Kohlenstoffatom gering. Die aus letzterer Wechselwirkung theoretisch gebildeten Orbitale der beiden funktionellen Gruppen zeigen nur eine geringe energetische Aufspaltung. Dies hat zur Folge, dass das gebildete bindende Orbital ψ_3 energetisch nicht unter dem antibindenden Orbital ψ_2 bzw. das antibindende ψ_4 über der bindenden Kombination ψ_5 liegt (Abbildung 1.2).^[101,102]

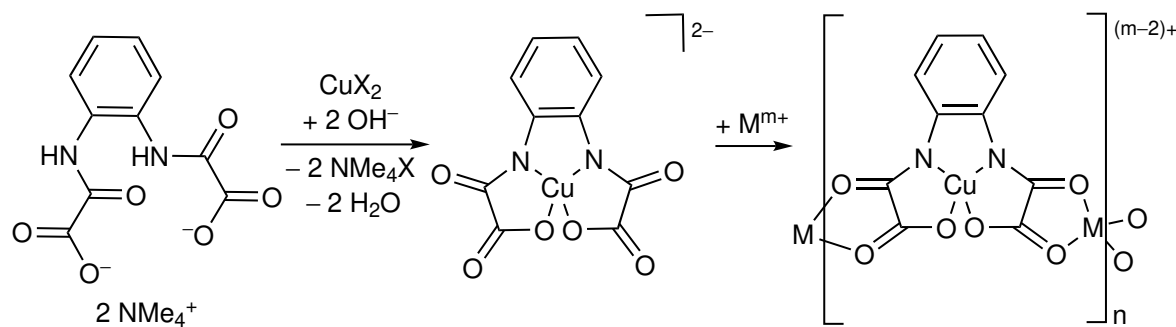
Werden diese Orbitale besetzt, befinden sich genauso viele Elektronen in bindenden wie in antibindenden Orbitalen. Somit wird kein energieärmerer Zustand erreicht und die π -Orbitale der beiden Molekülhälften wechselwirken nicht attraktiv miteinander. Dahingegen überwiegen elektrostatische Effekte durch Ladungsabstoßung der planaren Konfiguration. Es wird somit kein Doppelbindungscharakter zwischen den funktionellen Gruppen beobachtet, stattdessen kommt es zu einer Abstoßung und einer Bindungsverlängerung.^[101,102]

Diese theoretischen Ergebnisse stehen im Einklang mit experimentellen Beobachtungen des Oxamatsystems. Aufgrund des geringen Abstandes der Carboxylat- und Amidgruppe, ist der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen des Oxamatsystems geringer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, sodass es zu einer Abstoßung kommt. Folglich werden Torsionswinkel zwischen den beiden funktionellen Gruppen

von 90° beobachtet, wenn die Oxamatgruppe am Stickstoffatom zweifach substituiert vorliegt.^[100] Die Abstoßungskraft ist allerdings schwach, sodass eine Koordination zu einem Metallatom eine Planarisierung des Systems verursacht. Findet die Koordination über d -Orbitale statt, liegen die funktionellen Gruppen näherungsweise planar zueinander vor.^[100,103] PAPAEFSTATHIOU *et al.* berechneten für ein unsubstituiertes Oxamation $^-O(CO)_2NH_2$ unter Wechselwirkung der Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen des Protons, dass eine Verdrehung der Gruppen von 8° im Kristall (16° für das Molekül in der Gasphase) erwartet wird, da sich bei dieser Torsion der funktionellen Gruppen die Effekte der Wasserstoffwechselwirkung und Abstoßung der Atome ausgleichen.^[103] Dasselbe Verhalten wird bei N -monosubstituierten Oxamaten ($^-O(CO)_2NHR$) für den Torsionswinkel N-C-C-O beobachtet.^[104] Dahingegen beträgt der Torsionswinkel bei einem theoretisch berechneten, hypothetischen, quadratisch planar koordinierten Zinkkomplex 0° .^[103]

1.4.1 Homoleptische Komplexe mit Metallen des p - und d -Blocks mit N -substituierten Oxamationen

Interesse weckten in den letzten Jahren zunehmend Komplexe von N -substituierten Oxamaten des Kupfers wegen ihrer magnetischen Eigenschaften. Oft werden Liganden genutzt, bei denen zwei Oxamateinheiten über eine aromatische Gruppe verbunden sind. Diese Brücke bindet die Oxamatgruppen an den Stickstoffatomen, wobei jeweils ein Proton am Stickstoffatom verbleibt. Ein Beispiel für einen häufig genutzten Liganden ist das *ortho*-Phenylenebis(oxamat),^[105–108] wie es in Schema 1.6 abgebildet ist.



Schema 1.6: Beispiel für den häufig eingesetzten *ortho*-Phenylenebis(oxamato)ligand, der zunächst unter Deprotonierung zu einem Kupferkomplex umgesetzt wird und anschließend durch Umsetzung mit einem weiteren Metallion ein polynukleares Koordinationspolymer bildet.^[105–108]

Durch Deprotonierung der Stickstoffatome wird eine Koordination über diese möglich. Die untersuchten Kupferatome binden zumeist über diese Stickstoffatome und je ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppen an den Liganden. Diese Kupferkomplexe liegen wegen der Deprotonierung des Liganden als at-Komplexe vor und können über die Sauerstoffatome, die nicht an das Kupferatom binden, weitere Metallatome

binden. Beispiele hierfür sind Magnesium,^[109] Eisen,^[110] Cobalt,^[109,111] Nickel,^[112,113] Mangan,^[107,109,111,114] Rhodium,^[115] Iridium^[116] oder die Lanthanoide,^[105,117–121] die magnetisch mit dem Kupferzentrum koppeln. Durch diese Koordination können große polynukleare Komplexe aufgebaut werden (Schema 1.6).^[103,104,106,118,122–126] Es wird darüber diskutiert, diese Art von Liganden als *antiferromagnetic wires* für die Informationsverarbeitung und -speicherung einzusetzen.^[127] Weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser Komplexe könnte die Darstellung von *metal-organic frameworks* (MOFs) zur Absorption von Gasen, für die Katalyse oder zur photoaktiven Freisetzung von Arzneistoffen sein.^[109,112,116,128] Darüber hinaus sind aber auch Komplexe bekannt, bei denen das Kupferatom pH-abhängig über das Sauerstoffatom der Amidfunktion und ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe koordiniert. Ein pH-abhängiger Wechsel der Koordination kann für katalytische Anwendungen oder Extraktionen von Metallionen von Interesse sein.^[116,129]

Trotz des größer werdenden Interesses an diesem System sind nur wenige Komplexe des Kupfers mit *N,N*-disubstituierten Oxamaten bekannt. KEULEERS *et al.* untersuchten homoleptische Komplexe von Cu^{2+} mit unsubstituierten, *N*-monosubstituierten sowie *N,N*-disubstituierten Oxamatoliganden und zeigten, dass diese über die Sauerstoffatome Neutralkomplexe bilden, wobei die Stickstoffatome im unsubstituierten Fall zweifach und im *N*-monosubstituierten Fall einfach protoniert vorlagen. Bei der thermischen Zersetzung entstanden bei den beiden ersten Komplexen zunächst Koordinationspolymere des Metalls mit einem Oxamatoliganden. Dieses zerfällt im nächsten Schritt zu Kupferoxid unter Abspaltung von CO_2 , CO und NH_3 bzw. NH_2R . Da der Komplex des disubstituierten Oxamatoliganden keine NH-Funktionalität aufweist, die deprotoniert werden kann, erfolgt der Zerfall stufenlos ohne Ausbildung eines Polymers.^[130]

Neben den Kupferkomplexen sind auch Komplexe der Oxamate, die zumeist über Aromaten verbunden sind, mit anderen zweiwertigen Metallatomen bekannt. So sind Nickel-, Palladium-, Platin- und Zinkverbindungen mit *N*-organosubstituierten Oxamatoliganden dargestellt und untersucht worden.^[113,116,131–137] Das Koordinationsverhalten ähnelt dem der Kupferkomplexe. Eine zusätzliche Deprotonierung des Amids ermöglicht eine Koordination über das Stickstoffatom sowie einem Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion. Anwendungspotential der Verbindungen liegt u.a. in der Krebstherapie^[134] oder der Katalyse.^[135,136]

Für *N,N*-disubstituierte Oxamatoliganden sind Strukturen von homoleptischen, dreiwertigen Komplexe der Metallionen mit V^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} bekannt, bei denen die Koordination wegen der *N,N*-disubstituierten Stickstoffatome über die Sauerstoffatome der unterschiedlichen funktionellen Gruppen stattfindet. Der Ligand liegt in diesen Fällen näherungsweise planar bezüglich der Oxamateinheit mit geringen N-C-C-O-Torsionswinkeln vor.^[100]

Darüber hinaus sind nur wenige homoleptische Komplexe der *p*- und *d*-Blockmetalle mit koordinierenden Oxamatfunktionen bekannt. Beispiele sind oligonukleare Cobaltkomplexe für elektronische Bauteile,^[138] oder ein planarer *ortho*-Phenylbis(oxamato)cobalt(III)atkomplex für die Katalyse.^[139–141]

Stattdessen koordinieren oftmals Lösungsmittelmoleküle oder Gegenionen zusätzlich an das Zentralatom, wie z.B für Mangan- oder Eisenkomplexe mit dem *ortho*-Phenylbis(oxamato)liganden. Diese wurden mit koordinierendem DMSO-, Aqua- oder Carbonatoliganden isoliert.^[142–145]

Alles in allem beschränken sich diese Arbeiten zumeist auf *N*-monosubstituierte Oxamate, die im Ligandenrückgrat über eine aromatische Gruppe verbunden sind. Komplexe mit *N,N*-disubstituierten Oxamatoliganden oder Liganden deren Oxamateinheiten nicht über eine weitere Gruppe verbunden sind, wurden nur wenig untersucht.

1.4.2 Komplexe mit 4f-Metallionen

Bei der Umsetzung von Neodymtrinitrat mit der unsubstituierten Oxamsäure $\text{HO}(\text{CO})_2\text{NH}_2$ unter neutralisierten Bedingungen konnte von VELTSISTAS *et al.* ein Komplex erhalten werden, dessen Kristallstruktur aufgeklärt werden konnte. Dabei liegen drei Oxamatoliganden deprotoniert vor. Zusätzlich koordiniert ein weiteres protoniertes Säuremolekül an das Zentralatom. Die Koordination der Liganden zum Zentralatom erfolgt stets über die Sauerstoffatome, wobei die Liganden über je zwei Sauerstoffatome zu einem zentralen Neodymatom gebunden sind. Aufgrund der Größe des Zentralatoms und der präferierten Koordinationszahl von neun wird eine weitere koordinative Bindung zu einem benachbarten $[\text{Nd}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NH}_2\}_3\{\text{HO}(\text{CO})_2\text{NH}_2\}]$ -Fragment ausgebildet, sodass der Komplex als Koordinationspolymer vorliegt. Außerdem befinden sich Wassermoleküle in der Zelle, die nicht an das Zentralatom koordinieren.^[146]

Dieser und ähnliche Komplexe der Lanthanoide mit unsubstituierten Oxamaten, ggf. mit koordinierenden Wassermolekülen, wurden auf ihre Zerfallsprodukte bei Erhitzen untersucht. Hierbei wurde die Bildung der Metalloxide beobachtet.^[147–149]

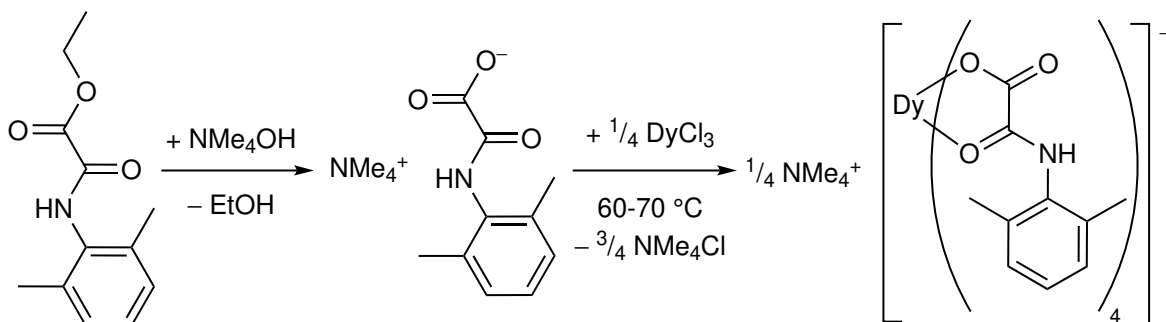
Darüber hinaus publizierten SHARMA und Mitarbeiter einige *N*-substituierte Oxamatokomplexe der Form MX_3 mit Metallen der Seltenen Erden. Für *N-p*-tolylsubstituierte Oxamate findet eine Koordination über die Sauerstoffatome an das Zentralatom statt. Die Charakterisierung dieser Komplexe beschränkte sich auf Elementaranalyse, TGA-Untersuchungen und IR-Spektroskopie (IR = Infrarot).^[150] Die Säuren der Liganden wurden zur gravimetrischen Bestimmung der Lanthanoide eingesetzt.^[151,152] Außerdem sind aus Vorarbeiten im Arbeitskreis SUNDERMEYER Verbindungen der Lanthanoide der Form MX_3 ($\text{X} = \text{N}, \text{N}$ -Diethyloxamat) bekannt, die aber größtenteils nur über IR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert wurden.^[100]

Einleitung

Wie bereits in Abschnitt 1.4.1 erwähnt, sind mehrkernige Komplexe bekannt, bei denen Kupferkomplexe des Oxamats an Seltenerdmetallionen gebunden sind. Diese Komplexe wurden zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften oder deren Porosität dargestellt.^[105,117,120,121,126] Zusätzlich wurden Zusammensetzungen beschrieben, bei denen die Kupferatome formal durch Zink- oder Nickelatome ausgetauscht wurden.^[153] Ein Beispiel für einen Komplex der Form MX_3 mit zusätzlich koordinierenden Lösungsmittelmolekülen ist ein Gadoliniumkomplex, bei dem das Seltenerdmetallion von drei Oxamateinheiten über je zwei Sauerstoffatome der unterschiedlichen funktionellen Gruppen koordiniert wird und zusätzliche freie Koordinationsstellen über zwei koordinierende DMSO-Moleküle abgesättigt werden. Daraus ergibt sich für das Gadoliniumatom eine Koordinationszahl von acht.^[105]

Neben homoleptischen Komplexen der Form MX_3 sind auch Beispiele für at-Komplexe der Form $\text{Cat}^+[\text{MX}_4]$ mit *N*-substituierten Oxamatoliganden bekannt.^[100,118,121,154] Auch hier erfolgt die Koordination über die Sauerstoffatome der vier Liganden. Die Seltenerdmetalle mit kleinem Ionenradius weisen alle eine Koordinationszahl von acht auf. Dabei konnten mononukleare Verbindungen mit Dy^{3+} , Yb^{3+} und Lu^{3+} kristallisiert werden.^[100,154]

Der at-Komplex mit zentralem Dysprosiumatom und *N*-(2,6-Dimethylphenyl)oxamatoliganden zeigt interessante Eigenschaften als *single ion magnet*, da der Ligand das Zentralatom sowohl sterisch als auch elektronisch absättigt. Die Darstellung des Komplexes erfolgte über den Ethylester des Liganden, der verseift und *in situ* mit Dysprosiumtrichlorid umgesetzt wurde (Schema 1.7).^[154]



Schema 1.7: Darstellung eines DyL_4 -Oxamatokomplexes.^[154]

Dahingegen gibt es auch Beispiele für at-Komplexe, bei denen neben Seltenerdmetallen Kupferionen an den Oxamato-^[118] oder Oxamidoliganden^[121] koordinieren. Ein Beispiel, bei dem einzelne Einheiten über Alkalimetallgegenionen verbrückend koordinieren, sodass oligo- oder polynukleare Komplexe entstehen, ist für Gadolinium beschrieben worden.^[118]

1.4.3 *N*-Organothiooxamatokomplexe

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden unterschiedliche Thiooxamate behandelt. Ist im Folgenden von einem Monothiooxamat die Rede, handelt es sich um eine oxamatbasierte Struktur mit einer Thioamidfunktionalität und einer Carboxylatgruppe (Abbildung 1.3, links). Ist dahingegen die Rede von einem Dithiooxamat, handelt es sich um das oxamatbasierte Ion mit einer Amid- und einer Dithiocarboxylatgruppe (Abbildung 1.3, rechts).

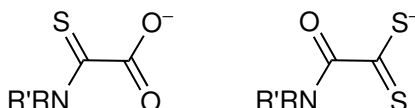


Abbildung 1.3: In dieser Arbeit untersuchte Thiooxamate. Links: Monothiooxamat; rechts: Dithiooxamat.

Im Vergleich zu den *N*-Organooxamaten wurden zu den *N*-Organothiooxamaten bislang nur wenige Untersuchungen durchgeführt. Erste Experimente stammen von AARTS *et al.* aus den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts, wobei das *N,N*-Diorganooorganomonothiooxamat als Neutralligand untersucht wurde. Hierbei findet die Koordination über Schwefelatome an thiophiles Pd^{2+} bzw. Hg^{2+} statt.^[155]

Mitte der 1990er Jahre wurde das Kaliumsalz des *N,N*-Dimethylmonothiooxamats kristallisiert und beschrieben. Dabei wird das Metallatom über Sauerstoffatome des Liganden und kristallisierten Wassermolekülen koordiniert, während die funktionellen Gruppen aus sterischen Gründen um 88° zueinander verdreht vorliegen und die C-C-Bindungslänge einer Einfachbindung entspricht.^[156–158] Mit Übergangsmetallen wurden Komplexe der *N*-Monoorganomonothiooxamate mit den Metallionen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} sowie Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+} der Form $[\text{MX}]$ und $[\text{MX}_2]$ dargestellt, wobei bei letzteren zusätzlich Wassermoleküle koordinierten.^[159–162] Die Koordination des Metallions zum Liganden erfolgt über ein Sauerstoffatom und das Schwefelatom. Erfolgt eine Umsetzung mit nur einem Äquivalent des Liganden unter basischen Bedingungen, kommt es zur Ausbildung von Koordinationspolymeren, bei denen eine zusätzliche Koordination über das Stickstoffatom erfolgt.^[159–162] Für einen Mangankomplex mit zwei *N*-Methylmonothiooxamato- und zwei Aqualiganden konnte die Struktur aufgeklärt werden. Neben der Koordination über das Schwefelatom und ein Sauerstoffatom konnte gezeigt werden, dass die funktionellen Gruppen der Thioamid- und Carboxylateinheiten im Gegensatz zu der Struktur des Kaliumsalzes in erster Näherung coplanar zueinander stehen. Weiter ist auffällig, dass die Sauerstoffatome des *N*-substituierten Monothiooxamatoliganden in *cis*-Stellung zueinander stehen. Der unsubstituierte Monothiooxamatoligand weist dagegen eine *trans*-Koordination auf (Abbildung 1.4).^[162,163] Diese Komplexe wurden auf ihren thermischen Zerfall hin untersucht.^[157–159]

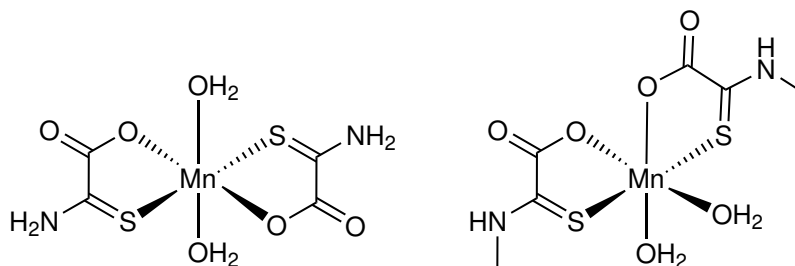


Abbildung 1.4: Schematische Strukturen von Diaquadi(monothiooxamato)mangan(II) (links) und von Diaquadi(*N*-methylmonothiooxamato)mangan(II) (rechts) im Festkörper.^[162,163]

Mit Kupfer als Zentralatom wurden zusätzlich die drei homoleptischen Komplexe Bis(*N,N*-dimethylmonothiooxamato)kupfer(II), Bis(*N*-methylmonothiooxamato)kupfer(II) und das *N*-Methylmonothiooxamatokupfer(II) beschrieben, wobei letzteres deprotoniert und als Polymer vorliegt.^[130,159]

1.5 Energiespeicherung und -konversion in elektrochemischen Zellen

1.5.1 Der Lithiumakkumulator

Da immer mehr mobile, elektrische Anwendungen in den Alltag der Menschen Einzug halten, erlangen Energiespeichersysteme immer größere Bedeutung. Der wohl bekannteste Energiespeicher für mobile Anwendungen ist der Lithium-Ionen-Akkumulator, der sowohl in Mobiltelefonen, Laptops und anderen Kleingeräten zu finden ist, aber zunehmend auch in Großgeräten wie Elektroautos verbaut wird. Nicht zuletzt wegen der zunehmenden Umweltbelastung in Städten durch Verbrennungsmotoren in Autos, werden alternative Energiespeichersysteme zu fossilen Brennstoffen untersucht. Der Lithiumakkumulator beruht zumeist auf einer Graphitelektrode, in die Lithiumatome als Energieträger interkalieren. Als Gegenelektrode werden meistens Metalloxydelektroden und als Elektrolyt, der die Elektroden voneinander trennt, organische Carbonate und Polyether genutzt. Als Leitsalz ist darin in der Regel LiPF_6 gelöst (Abbildung 1.5).^[85,164,165] Während der Entladung des Akkus geben die interkalierten Lithiumatome Elektronen an die Anode ab und gehen als Lithiumionen in den Elektrolyten über. Die Elektronen gelangen über einen externen Stromkreislauf, wo sie als elektrische Energie abgegriffen werden können, zur Kathode. Durch die zusätzliche Ladung der Kathode werden Lithiumionen aus dem Elektrolyten in diese eingelagert. Beim Laden eines Lithiumakkumulators wird eine externe Spannung angelegt, die Lithiumionen im Elektrolyten werden reduziert und interkalieren wieder in die Graphitelektrode, die nun als Kathode fungiert. Gleichzeitig wird die Metalloxydelektrode oxidiert und eingelagerte Lithiumionen werden an den Elektrolyten abgegeben.^[85,164]

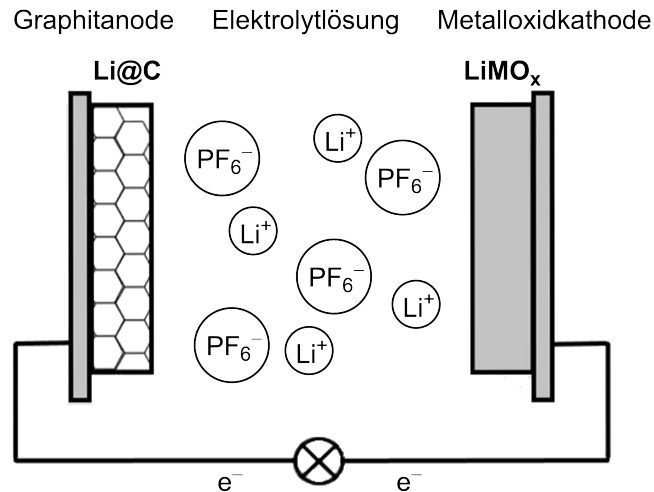


Abbildung 1.5: Schematischer Aufbau eines Lithiumakkumulators nach FINGER.^[85]

Da die Ansprüche mit den zunehmend anspruchsvolleren Einsatzgebieten bezüglich Lebensdauer, Energiedichte sowie Kapazität, Spannung, Sicherheit und Herstellungspreis immer größer werden, gilt es die einzelnen Bauteile des Akkumulators weiter zu optimieren. Als alternatives Kathodenmaterial, bezogen auf die Entladung, werden neben Metalloxiden^[166] auch Chalkogenide^[167–170] untersucht. Außerdem werden Polyanionenmaterialien auf Basis von Silicaten, Phosphaten und Sulfatfluoriden hierfür diskutiert.^[165,171–173] Als alternatives Anodenmaterial sind Metalloxide bzw. -sulfide, mit einer Legierung beschichtetes Lithium oder eine Lithiumlegierung selbst im Gespräch.^[170,171,174–181]

Des Weiteren ist die Performance der Zelle stark von dem verwendeten Elektrolyten abhängig. Es werden Flüssigelektrolyte mit lithiumhaltigen Leitsalzen eingesetzt, wobei zwischen organischen Lösungsmitteln, wie Ethylencarbonat, und ILs unterschieden wird. Aber auch Polymer- und Gel- sowie Festkörperelektrolyte werden in Lithiumbatterien verbaut.^[171,182–184] Diese Elektrolyte müssen an die unterschiedlichen Anwendungsgebiete und die genutzten Elektroden angepasst werden.^[185]

Für die Sicherheit von Lithiumakkumulatoren ist die Ausbildung einer sogenannten *Solid Electrolyte Interface* (SEI) essenziell.

1.5.2 *Solid Electrolyte Interface builder*

Bei der Ladung eines lithiumbasierten Akkus wird ein Potential von ca. 0,05 V gegen Li/Li⁺ angelegt.^[164] Dieses Potential liegt außerhalb des elektrochemischen Fensters verwendeter Elektrolyte, wodurch diese zersetzt werden. Dabei bildet sich beim ersten Laden des Akkumulators die SEI aus, die eine weitere Reaktion des Elektrolyten weitestgehend verhindert. Die Ausbildung dieser SEI ist für die Langzeitstabilität der Zelle sowie die Sicherheit essenziell.^[182,186] Anderenfalls würde es zur unkontrollierten

Einleitung

Zersetzung des Elektrolyten kommen und die Zelle zerstört werden. Wichtig bei der Ausbildung dieser Schutzschicht ist, dass Lithiumionen die SEI passieren können, damit die Zellreaktionen weiter stattfinden können, aber gleichzeitig die Elektrodenoberfläche so beeinflusst wird, dass der Elektrolyt nicht weiter reagiert.^[182,186] Die Bildung dieser SEI kann durch Zugabe verschiedener Additive positiv beeinflusst werden. Ein Beispiel ist das von WIETELMANN eingeführte Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB, Abbildung 1.6, oben),^[187–192] das auf der Elektrodenoberfläche carbonatreiche Borsäureoxalatschichten ausbildet. Eine vorgeschlagene Struktur einer solchen LiBOB-basierten SEI mit eingebauten Ethylencarbonat, das als Lösungsmittel des Elektrolyten fungiert, ist in Abbildungen 1.6 unten links gezeigt.^[193] Dabei erhöht die Boroxalateinheit die Stabilität der Schicht.^[193–195]

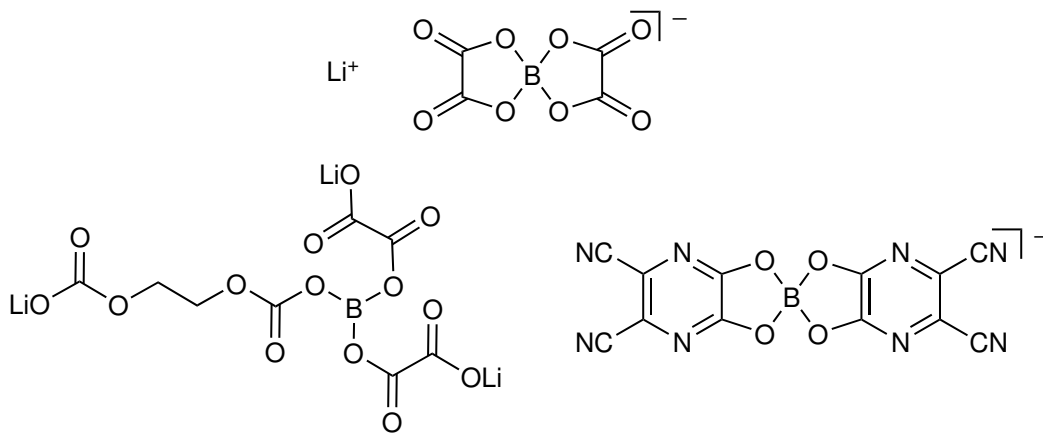


Abbildung 1.6: Schematische Struktur des SEI-builder LiBOB (oben), vermuteter Aufbau einer SEI-Schicht eines Ethylencarbonat-elektrolyten mit LiBOB als Additiv (unten links)^[193] und von FINGER dargestelltes Bis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat als potentiell Anion eines SEI-builder (unten rechts).^[85]

Weitere Additive mit positiven Effekten auf die Langzeitstabilität von Lithiumakkus, sind u.a. Tris(pentafluorphenylboran),^[196] Vinylcarbonate,^[197] Toluoldiisocyanat^[198] oder 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril.^[199] Letzteres wurde von FINGER aufgegriffen, um ein auf der Pyrazindiolatogruppe basierendes Boratanion darzustellen (Abbildung 1.6, unten rechts). Wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit des elektronenarmen, oxalsäurediamidbasierten Liganden zum Oxalatfragment, könnte dieses Anion als Alternative zum LiBOB als SEI-builder von Interesse sein. In den Arbeiten von FINGER konnte das Anion zwar dargestellt werden, jedoch nicht als Lithiumsalz, sondern nur mit organischen Kationen isoliert werden.^[85]

1.5.3 Die Farbstoffsolarzelle

Durch den steigenden Bedarf an elektrischer Energie, bei gleichzeitiger Einschränkung der Energieträger, wie Atomkraft und Kohle wegen der starken Umweltbelastungen und Gefahrenpotentialen, erlangen, neben der Energiespeicherung, alternative Gewin-

nungsmethoden von Strom immer mehr an Bedeutung.^[200,201] Eine dieser Gewinnungsmethoden ist die Farbstoffsolarzelle (DSSC, *dye-sensitized solar cell*) oder GRÄTZEL-Zelle, wie sie nach ihrem Entwickler genannt wird. Diese findet mittlerweile in ersten Gebäuden sowohl als Energielieferant, als auch als architektonisches Kunstelement, Anwendung.^[202]

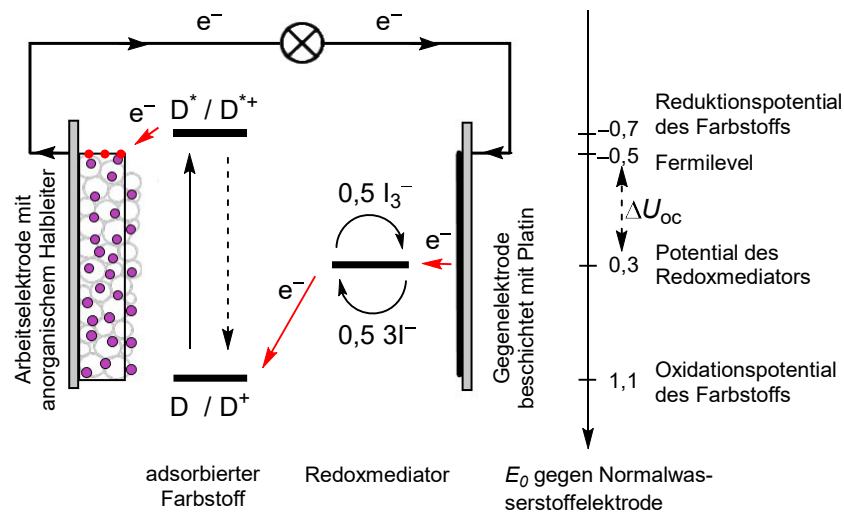


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau einer DSSC mit Energieniveaus für einen Aufbau mit einem rutheniumbasierten Farbstoff, TiO_2 -Halbleiter und $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ -Redoxmediator, nach FIN-GER, PETERSSON, BÄUERLE und Mitarbeiter.^[85,203,204]

Der Aufbau einer DSSC ist in Abbildung 1.7 schematisch gezeigt. Dabei sind die angegebenen Potentiale eine grobe Abschätzung und beziehen sich auf die unabhängigen Komponenten ohne den Einfluss anderer Bauteile.^[203] Ein Farbstoff (D), meist ein Rutheniumkomplex, ist auf einem mesoporösen Halbleiter - z.B. TiO_2 - adsorbiert. Dieser Halbleiter ist auf einem transparenten, leitenden Oxid aufgetragen, zumeist Gläser, die mit fluordotiertem Zinnoxid beschichtet sind. Durch die Absorption von Licht wird ein Elektron in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) des Farbstoffs (D^*) angeregt und kann auf das Leitungsband des Halbleiters übertragen werden. Von hieraus wird das Elektron über das transparente, leitende Oxid in den Stromkreis eingespeist. Zurück bleibt das positiv geladene Molekül des Farbstoffs (D^+), welches durch einen Redoxmediator im Elektrolyten, der die mesoporöse Halbleiterschicht durchtränkt, wieder reduziert wird. Somit wird der Farbstoff regeneriert und kann erneut Photonen absorbieren. Der oxidierte Redoxmediator wird an einer platinbeschichteten Gegenelektrode durch ein Elektron aus dem Stromkreis reduziert. Bei dem Redoxmediator handelt es sich oft um das Redoxpaar $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$.^[203] Die Leistung einer DSSC ist einerseits abhängig von der Stromstärke und damit der Anzahl der Elektronen, die über Farbstoff und Elektrode in den Stromkreislauf eingespeist werden. Deshalb sind Nebenreaktionen, wie die Reduktion des Redoxmediators durch Elektronen im Leitungsband des Halbleiters oder die Rekombination der Elektronen vom angeregten Farbstoff unerwünscht, wodurch die Energiegewinnung gequench

wird. Gleichzeitig muss eine möglichst schnelle Regeneration des Farbstoffs über den Elektronentransport von der Gegenelektrode durch den Redoxmediator gewährleistet sein.^[203]

Andererseits ist die Leistung abhängig von der abgegriffenen Spannung der Elektronen. Dieses elektrische Potential wird durch die Lage der jeweiligen Potentiale der Bauelemente beeinflusst. Die maximale Spannung, die erzeugt werden kann, ist abhängig von der Fermikante des Halbleiters und dem Redoxpotential des Redoxmediators und wird als Leerlaufspannung (U_{OC}) bezeichnet.^[205,206] Die entsprechenden Potentiale dieser Bauteile werden durch die Energielage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) und des LUMO vom Farbstoff eingegrenzt. Zur Bestimmung der Leistung P einer DSSC wird das Produkt aus Spannung und Strom gebildet. Hierbei dürfen nicht die Werte der maximalen Kurzschlussstromstärke I_{SC} und U_{OC} genutzt werden, sondern die Werte von Strom I und Spannung U einer Strom-Spannungskennlinie, bei der P maximal wird. Der Wirkungsgrad η errechnet sich dann aus dem Quotienten der erzielten Leistung und der eingestrahlenen Leistung des Lichts.^[85]

Mit diesem System werden Wirkungsgrade bis ca. 14% erzielt.^[201,207-209] Diese sind zwar geringer als für siliciumbasierte Module, allerdings zeichnen sich die Farbstoffsolarzellen durch geringere Produktionskosten und bessere Eigenschaften für mobile Einsatzgebiete aus.^[203] Außerdem kann diffuses Licht verwertet werden, sodass sie auch in Innenräumen zum Einsatz kommen können. Bei schwächerem Licht werden Wirkungsgrade relativ zur eingestrahlenen Energie von ca. 29% erzielt, da weniger Licht und somit weniger Photonen einstrahlen und die Farbstoffregeneration in Relation zur Anregung des Farbstoffs schneller erfolgt.^[210]

1.5.4 Redoxmediatoren in Farbstoffsolarzellen

Da die Zellspannung und die Stromstärke der DSSCs von dem Redoxmediator abhängig sind, werden Untersuchungen unternommen, das $3I^-/I_3^-$ -Redoxpaar zu ersetzen. Das $3I^-/I_3^-$ -System weist die Nachteile auf, dass es selbst die terrestrische Sonnenstrahlung absorbiert und somit mit dem Farbstoff konkurriert.^[211] Darüber hinaus ist Iod flüchtig und wirkt stark oxidierend, wodurch die Langzeitstabilität der Zelle verringert wird.^[70,212] Außerdem werden sowohl bei dem Elektronentransport als auch bei der Regeneration des Farbstoffs Zwischenstufen durchlaufen, die zu einem Potential- und folglich zu einem Energieverlust führen. Darin liegt aber auch der Vorteil dieses Redoxpaars, da dadurch die Rekombination der angeregten Elektronen im Halbleiter mit dem Redoxmediator sehr langsam ist.^[212]

Alternative Redoxmediatoren sollten einerseits in der Zelle stabil sein und keine Nebenreaktionen eingehen, kein oder nur sehr wenig Licht absorbieren, um nicht mit dem

Farbstoff zu konkurrieren und keine zu hohe Molmasse aufweisen. Letzteres bedingt eine langsame Diffusion durch den Elektrolyten und somit einen langsamen Elektronentransport. Ein weiterer Anspruch ist eine langsame Rekombination mit angeregten Elektronen.^[213]

Im optimalen Fall lässt sich das Potential des Redoxmediators durch eine Substitution an den Farbstoff anpassen, sodass die Energieniveaus perfekt ineinandergreifen. Das Potential des Redoxmediators sollte so auf den Farbstoff abgestimmt werden, dass keine großen Spannungsverluste auftreten (Abbildung 1.7). Andererseits sollte der Potentialunterschied nicht zu gering sein, sodass, gemäß der MARCUS-Theorie, eine schnelle Farbstoffregeneration erfolgt.^[70,203,214]

Beispiele für Redoxsysteme, die diesen Ansprüchen gerecht und in DSSCs untersucht wurden, sind in Abbildung 1.8 gezeigt. Bei diesen handelt es sich um Übergangsmetallkomplexe von Eisen, Cobalt oder Kupfer bzw. um organische Disulfidsysteme.^[208,210,215–220]

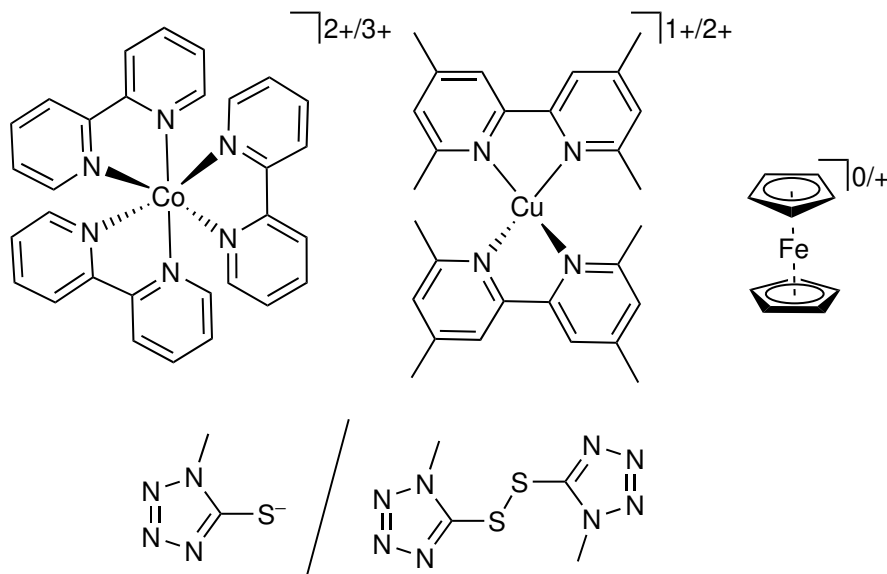


Abbildung 1.8: Beispiele von alternativen Redoxmediatoren für DSSCs.^[208,210,216–218,220]

Nachteil des gezeigten Thiol/Disulfidsystems ist eine bisher ungeklärte, ungenügende Langzeitstabilität.^[221,222] Bei metallorganischen Redoxmediatoren ist wegen der Ein-Elektronenreaktion eine hohe Rekombinationsrate zu beobachten, wodurch der Strom reduziert und der Wirkungsgrad vermindert wird. Auch die große molare Masse und die damit verbundene langsame Diffusion verringert den Ladungstransport.^[220,222] Diesen Nachteilen kann durch Manipulation der Halbleiteroberfläche entgegengewirkt werden. Größere Porengrößen des Halbleiters beispielsweise erleichtern die Diffusion des Mediators zum Farbstoff und mindern die Rekombination. Auch größere Reste des Farbstoffs, die die Halbleiteroberfläche sterisch abschirmen,^[208,210,219,223] sowie eine Beschichtung der Titanoxidoberfläche mit Aluminiumoxid oder Poly(methylsiloxanen) vermindern die Rekombination der Elektronen zwischen Halbleiter und Redoxmediator.^[215,224]

Diese Redoxmediatoren werden in der Regel gelöst in organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Eine Alternative zu klassischen Lösungsmitteln bilden ILs, die, wie in Abschnitt 1.3 diskutiert, den Vorteil eines geringen Dampfdrucks und große elektrochemische Fenster haben, wodurch eine erhöhte Stabilität der Zellen gewährleistet wird.^[213] Wegen ihrer höheren Viskosität ist allerdings die Ionenmobilität vermindert. Redoxaktive ILs haben das Potential, die Vorteile einer IL mit einem schnellen Ladungstransport zu vereinen, da der Elektronentransport auch über einen GROTTHUSS-ähnlichen Mechanismus denkbar ist.^[213] Beispiele für redoxaktive ILs sind [EMIM]SeCN mit dem SeCN⁻/(SeCN)₃⁻-Redoxpaar^[225] oder ferrocenylsubstituierte Ionen als TFSI-Salze.^[70,226,227] Eine weitere Alternative ist der Einsatz von Festkörper- oder Polymerelektrolyten.^[204,213]

1.6 Redoxaktive, ferrocenylbasierte ILs

In den letzten Jahren wurden einige Salze basierend auf dem Ferrocenmolekül dargestellt. Dazu gehören Ferrocene, die über eine Kohlenwasserstoff-, Keto- oder Esterbrücke an ein Anion^[228,229] oder häufiger ein Kation^[70,227,230–236] gebunden sind. Solche ohne Brücke zwischen Ferrocenyleinheit und ionischer Gruppe sind weitaus weniger untersucht worden.^[70,236,237] Beispiele für untersuchte, ferrocenylbasierte ILs sind in Abbildung 1.9 gezeigt.

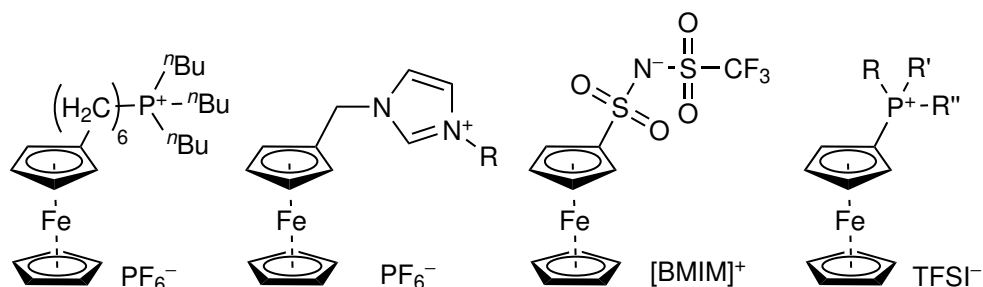


Abbildung 1.9: Beispiele für bekannte, ferrocenylbasierte ILs.^[70,230,233–235,237]

Diese ferrocenylbasierten ILs wurden auf grundlegende und anwendungsorientierte Eigenschaften untersucht. Grundlegende Forschung erfolgte zum Massentransport und elektrochemischen Verhalten,^[238,239] zur Modifikation von Elektroden,^[240] oder zum magnetischen Verhalten.^[241] Mögliche Anwendungen wurden für die Bereiche als Redoxspezies in Lithiumbatterien als Überladungsschutz,^[242] in Superkondensatoren^[243] oder als elektrochromes Material für Displays oder Sensoren diskutiert.^[244]

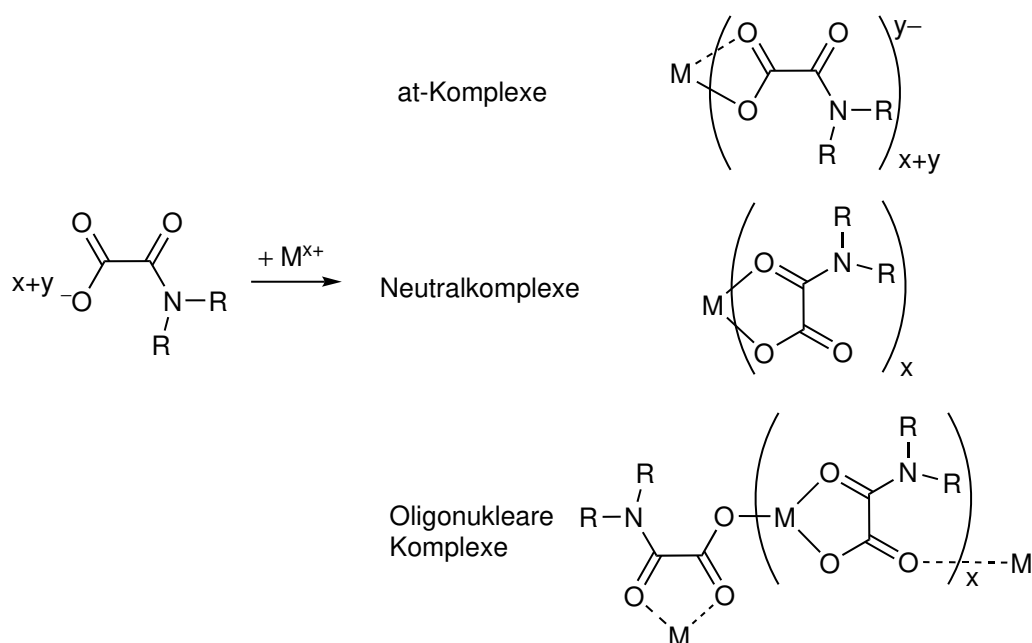
Obwohl ILs mit Sulfonyl-Imidazolium- und Dicyanamid-, Bis(flusulfonyl)imid- oder TFSI-Anionen für ihre geringen Viskositäten und Schmelztemperaturen bekannt sind,^[71,245,246] wurden Ferrocenylsulfoniumsalze kaum untersucht. KNOX erwähnte die Synthese des Ferrocenyldimethylsulfoniumiodids, das in Lösung allerdings eine

geringe Stabilität aufweist, da es zur Dealkylierung durch das nukleophile Iodid kam.^[247] 1970 wurde ein Ferrocenyldimethylsulfoniumkation mit dem weniger nukleophilen Methylsulfatanion isoliert, aber nicht weiterführend untersucht^[248] und auch das 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocen mit Tetrachloridoferrat(II)dianion, dargestellt aus dem Dimethylsulfoniumcyclopentadienylid und FeCl_2 , war in Lösung nicht stabil.^[249] In 2003 und 2005 wurden Alkylferrocenylsulfide von *MINIÈRE et al.* bzw. *WANG et al.* zu Sulfoniumionen umgesetzt und nach Deprotonierung direkt für die Umsetzung von Ketonen zu Epoxiden eingesetzt. Eine Charakterisierung der isolierten Sulfoniumsalze erfolgte allerdings nicht.^[250,251]

2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit umfasst zwei Themengebiete. Das erste befasst sich mit der Koordinationschemie von *N,N*-diorganosubstituierten Oxamaten und deren Thioderivaten.

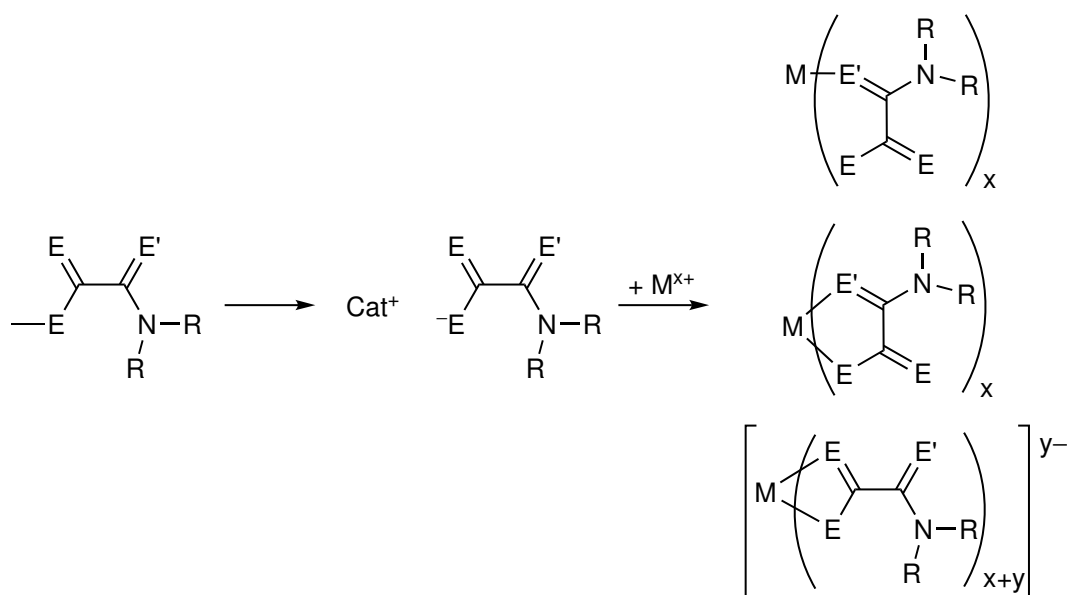
Während bei Extraktions- und der Separationsversuchen von Seltenerdmetallionen mit ILs auf Basis des Oxamatanions vielversprechende Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde die Koordinationschemie der homoleptischen Komplexe dieser Liganden nur vereinzelt untersucht und beschränkt sich auf wenige Beispiele, insbesondere auf Kupferkomplexe wie in Abschnitt 1.4 beschrieben. Um Einblick in den Extraktionsprozess zwecks Optimierung und zur potentiellen Übertragung des Systems auf andere oxophile Elemente zu erforschen, sollten homoleptische Komplexe dargestellt und kristallographisch charakterisiert werden (Schema 2.1). Besonderes Augenmerk sollte auf die kristallographische Untersuchung eines neutralen MX_3 -Seltenerdmetallkomplexes geworfen werden, da diese Metalle bevorzugt Koordinationszahlen größer als sechs annehmen und dadurch eine interessante Koordination mit verbrückenden Liganden, die mehr als zwei Koordinationsstellen aufweisen, erwartet wird.



Schema 2.1: Geplante Untersuchungen zur Koordinationschemie homoleptischer Oxamatokomplexe. Gezeigt sind unterschiedliche, denkbare Bindungsmodi des Liganden an Zentralatome.

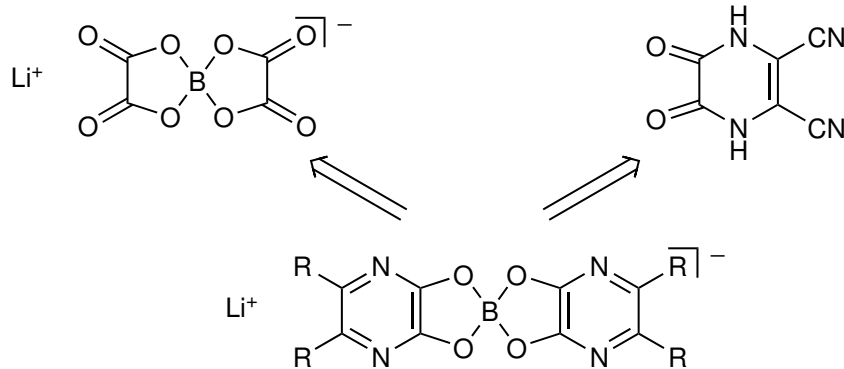
Aufgabenstellung

Aufgrund der großen Herausforderung, thiophile Metallionen, wie die Edelmetalle Palladium, Platin und Gold, rein zu isolieren und weil dabei oftmals umweltgefährdende und giftige Chemikalien entstehen und eingesetzt werden, sollten außerdem Thioderivate des Oxamats dargestellt und mit diesen Anionen ILs synthetisiert werden. Deren Koordinationschemie sollte sowohl an thiophilen, als auch an harten, oxophilen Metallionen untersucht werden, um deren Bindungsisomerie zu erforschen, wie in Schema 2.2 veranschaulicht.



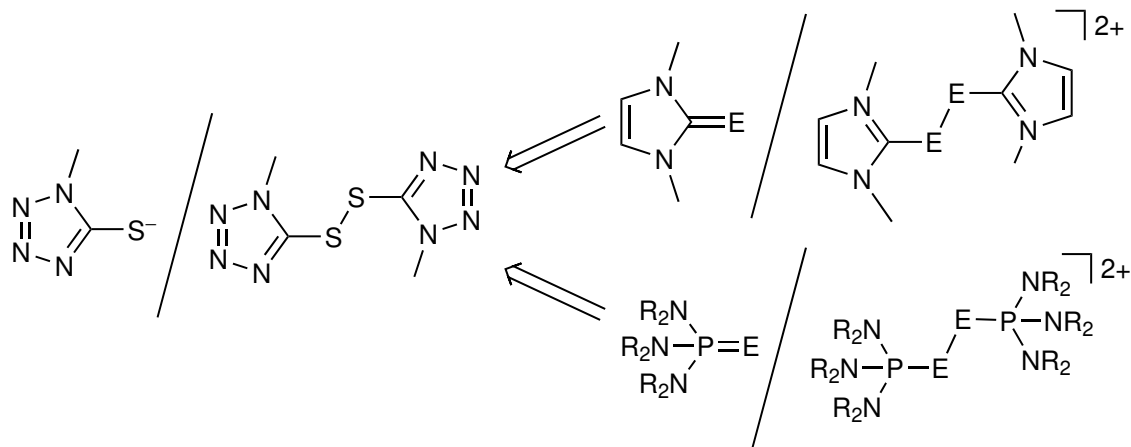
Schema 2.2: Geplante Untersuchungen zur Synthese von thiooxamatbasierten ILs und deren Koordinationschemie mit oxophilen und thiophilen Metallionen. Für $E = S$, $E' = O$ und für $E = O$, $E' = S$.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten neue Additive für elektrochemische Zellen entwickelt werden, die die Langzeitstabilität und Effektivität dieser Zellen erhöhen sollen. Ausgehend von dem SEI-Builder LiBOB sollten strukturell ähnlich aufgebaute Lithiumsalze mit Boratanionen des 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitrils - das selbst als SEI-Builder bekannt ist - und des ähnlichen, elektronenreicheren 2,3-Dioxopyrazinoliden synthetisiert werden (Schema 2.3).



Schema 2.3: Strukturmotiv neuer Lithiumsalze mit Anionen auf Basis der bekannten SEI-Builder LiBOB und 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril als potentielle Weiterentwicklung dieser Additive.

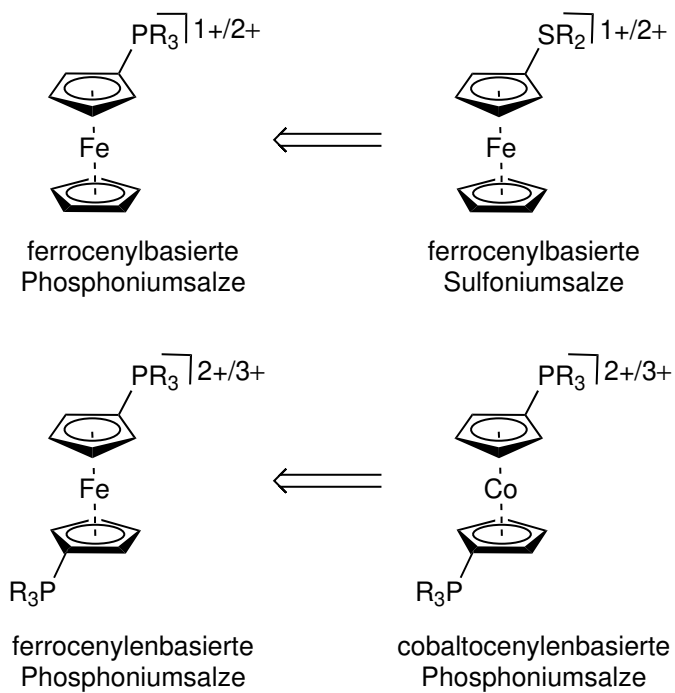
Außerdem wurden neue Redoxmediatoren für den Einsatz als Überspannungsschutz in Batterien oder für Farbstoffsolarzellen angestrebt, die die Eigenschaften einer IL aufweisen, somit in einem oder als Elektrolyt nutzbar sind. Einerseits diente das Thiolat/Disulfidsystem als Vorbild, das auf imidazoliumsubstituierte, dikationische Dichalkogenide übertragen werden sollte (Schema 2.4).



Schema 2.4: Angestrebte Redoxsysteme auf Basis von Dichalkogeniden (E = S, Se, Te).

Andererseits sollten neue kostengünstigere, ferrocenylsubstituierte Sulfoniumanaloga zu den Ferrocenylphosphonium-ILs dargestellt werden, wie in Schema 2.5 gezeigt. Da ebenfalls Cobaltkomplexe oftmals als Redoxmediatoren im Gespräch sind, sollten Cobaltocenylphosphoniumsalze synthetisiert werden. Diese Redoxvermittler bergen die Möglichkeit durch gezielte Substitution das elektrochemische Potential zu beeinflussen,

Aufgabenstellung



Schema 2.5: Angestrebte Redoxsysteme der Ferrocenylsulfonium- und Cobaltocenylenphosphoniumsalze auf Basis bekannter Ferrocenylphosphonium-ILs.

sodass die Anpassung ihrer Eigenschaften speziell für hoch optimierte elektrochemische Zellen möglich ist.

3 Koordinationschemie des *N,N*-Diorganooxamats und dessen Thioderivate

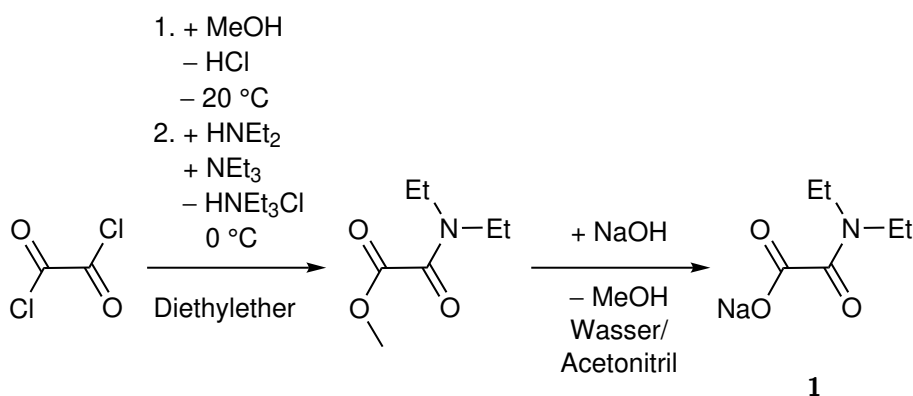
3.1 Darstellung von homoleptischen *N,N*-Diorganooxamatokomplexen

3.1.1 Koordination des *N,N*-Diethyloxamations an Zinn(IV)

Da nur wenige homoleptische Komplexverbindungen von *N,N*-Diorganooxamaten bekannt sind und diese Komplexe bei der Extraktion von Metallionen aus wässriger Lösung mit *N,N*-Diorganooxamat-ILs extrahiert werden können, sollten homoleptische Verbindungen dargestellt und kristallographisch charakterisiert werden. Es wurden zunächst Untersuchungen mit dem *N,N*-Diethyloxamation durchgeführt, da dieses aufgrund der geringen Alkylkettenlänge leicht kristallisierbare Komplexe bilden und gleichzeitig leicht zu synthetisieren sein sollte.

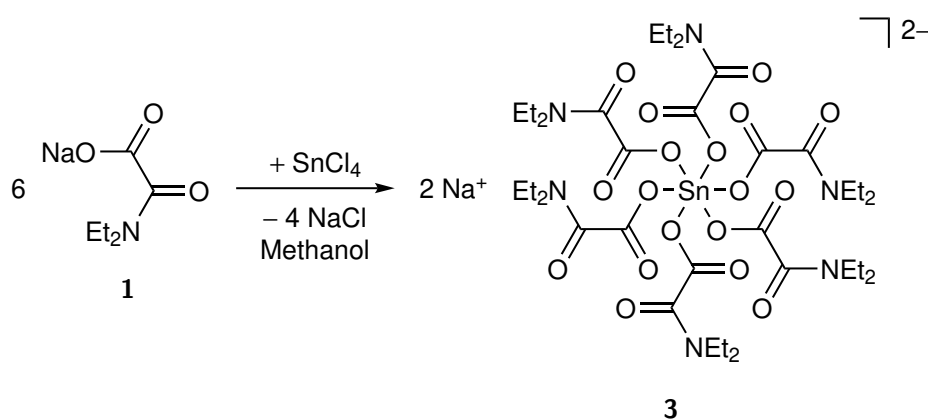
Dazu wurde Oxalylchlorid mit Methanol umgesetzt, sodass *in situ* Methyloxalylchlorid erhalten wird, welches mit Diethylamin zum *N,N*-Diethyl-*O*-methyloxamat reagiert. Nach destillativer Isolierung konnte durch Verseifen mit Natriumhydroxid das Natriumsalz des Liganden **1** synthetisiert werden (Schema 3.1).^[22,100]

Das erhaltene Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** wurde in Salzmetathesereaktionen ein-



Schema 3.1: Darstellung von Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1**.^[22,100]

gesetzt. Zunächst erfolgte eine Umsetzung mit Zinntetrachlorid, mit dem Ziel Tetra-*kis*(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** herzustellen. Nach Reaktion von vier Äquivalenten des Ligandsalzes **1** mit einem Äquivalent Zinntetrachlorid in Methanol und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Dichlormethan (DCM) extrahiert und aus einem DCM/THF-Gemisch (THF = Tetrahydrofuran) kristallisiert. Obwohl die NMR-Spektren (NMR = Kernspinresonanz) und das Ausfallen von Natriumchlorid beim Extrahieren für eine erfolgreiche Synthese sprachen, konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden, dass nicht der Zielkomplex entstanden ist. Stattdessen wird die Bildung eines Stannatkomplexes beobachtet, bei dem sechs *N,N*-Diethyloxamatoliganden an ein Zinn(IV)atom koordinieren. Die Ladung des entstehenden at-Komplexes wird durch Natriumionen ausgeglichen (Schema 3.2).



Schema 3.2: Umsetzung von Zinntetrachlorid mit Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** zum Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3**.

Somit war die Eliminierung von Natriumchlorid bei dieser Reaktion nicht vollständig, da Natriumionen über nicht an das Sn koordinierende Sauerstoffatome gebunden werden. Das erhaltene Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei halb besetzten Zinnatomen, zwei Molekülen DCM und einem koordinierenden THF-Molekül pro asymmetrischer Einheit. Durch die Koordination der Metallatome an die Oxamatoliganden entsteht ein 1D-Koordinationspolymer. Die Struktur ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Zinnatome sind von sechs Sauerstoffatomen unterschiedlicher *N,N*-Diethyloxamatfragmente verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die Koordination stets über die geladene Carboxylatfunktion erfolgt.

Der Sn-O-Abstand beträgt im Mittel 2,058 Å und variiert maximal um 2,4 pm. Dieser Bindungsabstand wird auch bei *trans*-ständigen, monodentaten Acetatoliganden im $[\text{Sn}(\text{OAc})_5]^-$ beobachtet (2,05(3) Å).^[252] Dahingegen sind diese Bindungslängen etwas kürzer als für bidentate Oxalatoliganden zum Zinn(IV)atom mit 2,142(3) bzw. 2,226(3) Å im $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ -Anion mit einer Koordination über die Sauerstoffatome der unterschiedlichen Carboxylatgruppen.^[253] Ähnliches Verhalten wird ebenfalls für

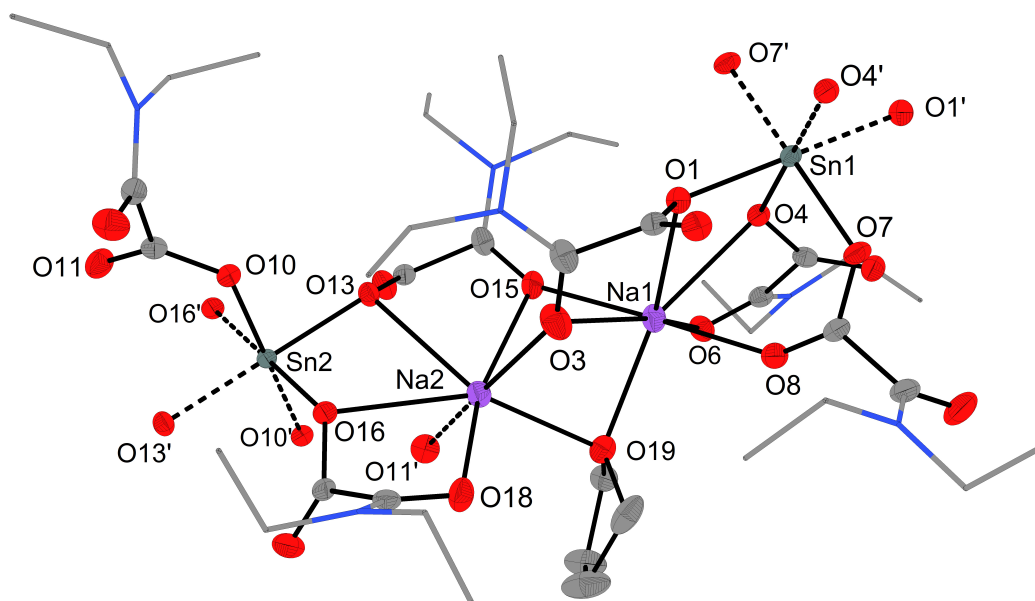


Abbildung 3.1: Struktur von $[\text{Na}_2\text{Sn}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_6\text{thf}] \cdot 2 \text{DCM}3$ im Kristall. Nicht koordinierende Lösungsmittelatome, Fehlorderungen der Ethylgruppen und Protonen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Relevante Bindungslängen und -winkel in Å bzw. °: Sn1-O1 2,0564(19), Sn1-O4 2,0501(19), Sn1-O7 2,063(3), Sn2-O10 2,070(3), Sn2-O13 2,0639(18), Sn2-O16 2,046(2), Na1-O1 2,585(3), Na1-O3 2,621(3), Na1-O4 2,605(3), Na1-O6 2,399(3), Na1-O8 2,377(3), Na1-O15 2,329(3), Na1-O19 2,407(3), Na2-O3 2,268(3), Na2-O11 2,295(3), Na2-O13 2,732(3), Na2-O15 2,535(3), Na2-O16 2,637(3), Na2-O18 2,422(3), Na2-O19 2,415(3), O1-Sn1-O4 81,15(9), O1-Sn1-O7 94,25(8), O4-Sn1-O7 95,02(9), O10-Sn2-O13 84,34(8), O10-Sn2-O16 84,46(9), O13-Sn2-O16 80,92(8).

das μ -Oxalatobis[trioxalatostannat(IV)]-Anion gefunden.^[254] Eine Abweichung von den idealen 90° einer oktaedrischen Koordination zwischen den koordinierenden Sauerstoffatomen lässt sich auf die zusätzliche Koordination des Liganden zu den Natriumionen in der polynuklearen Struktur zurückführen.

Jedes Natriumion wird von sieben Sauerstoffatomen verzerrt pentagonal bipyramidal umgeben, wobei jedes von zwei Sauerstoffatomen koordiniert wird, die ebenfalls an ein Zinnatom binden. Je drei weitere Koordinationsstellen werden über Sauerstoffatome von Amidgruppen abgesättigt, wobei zwei die beiden Natriumionen verbrücken. Zusätzlich erfolgt eine Bindung über ein Sauerstoffatom einer Carboxylatfunktion, dessen anderes Sauerstoffatom an ein Zinnatom bindet, und das Sauerstoffatom des thf-Liganden, das die Natriumionen ebenfalls verbrückt. Die Na-O-Bindungslängen für Na1 variieren deutlich. Während die Bindungslängen zu O6, O8, O15 und O19 zwischen 2,329(3) und 2,407(3) Å liegen, sind jene zu O1, O3 und O4 (2,585(3)-2,621(3) Å) um ca. 20-25 pm verlängert. Für Na2 ist die Varianz der Bindungslängen noch größer. So liegen die Werte zwischen 2,268(3) und 2,732(3) Å.

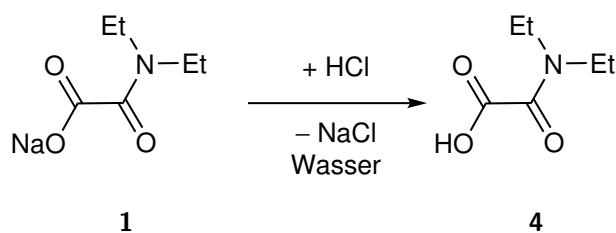
Die Bindungslängen innerhalb der Carboxylatgruppe wird durch die Koordination der Liganden zum Zinn beeinflusst. Dabei steigt der Einfachbindungscharakter der benachbarten C-O-Bindung. Dies zeigt sich in einer Verlängerung zu im Mittel 1,30 Å,

während sich die andere C-O-Bindungslänge der Carboxylatgruppe auf 1,21 Å verkürzt; ein Zeichen für einen höheren Doppelbindungscharakter. In nicht koordinierten Oxamaten wird ein Bindungsabstand für die C-O Bindungen im Carboxylatfragment von 1,252(2) Å beobachtet, was dem Mittelwert entspricht.^[100] Die Koordination der Natriumionen haben auf diese Bindungslängen keinen signifikanten Einfluss.

Der mittlere C-C-Bindungsabstand zwischen Carboxylat- und Amidfunktionalität beträgt 1,530 Å und entspricht, wie erwartet einer C-C-Einfachbindung (siehe Abschnitt 1.4), wobei die Torsionswinkel N-C-C-O_{Carboxylat} der Liganden zwischen 48,9(5)° und 87,4(4)° liegen. Durch die Koordination der Natriumionen werden die Liganden im Vergleich zur freien 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** zum Teil in eine planarere Struktur gedrängt.^[100]

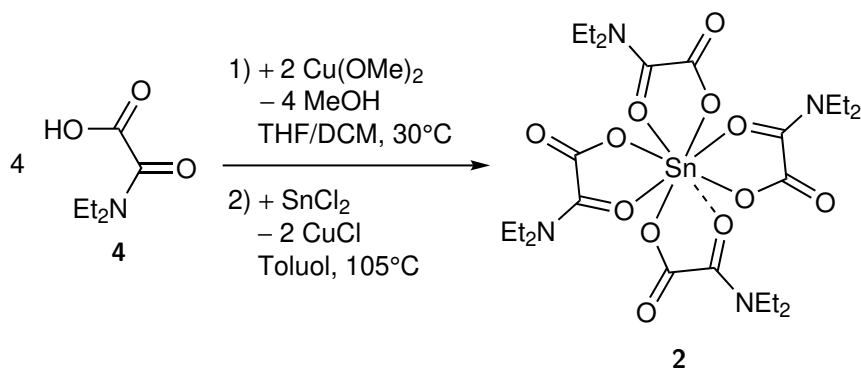
Das Koordinationsverhalten des Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannats **3** zeigt, dass auch *N,N*-Diorganooxamationen, trotz blockierter Koordinationsstelle am Stickstoffatom, in der Lage sind ähnliche polynukleare Koordinationsverbindungen aufzubauen, wie es bei den MOFs mit *N*-Monoorganooxamatoliganden beobachtet wird (Abschnitt 1.4.1).

Da es bereits für Zinn(IV)acetate bekannt ist, dass diese in Gegenwart von fünf oder sechs Äquivalenten des Acetatoliganden Penta- bzw. Hexaacetatostannat(IV)komplexe bilden,^[252,255,256] wurde im Folgenden auf eine natriumfreie Synthese des Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinns(IV) **2** gesetzt, sodass diese Ionen nicht in die Struktur eingebaut werden können. WAKESHIMA *et al.* beschrieben eine Synthese zum Tetraacetatozinn(IV)komplex über die Reduktion des Diacetatokupfers mit Zinn(II)chlorid.^[257] Diese Reaktion wurde auf das *N,N*-Diethyloxamatsystem übertragen. Um auch bei der Synthese eines Kupferkomplexes Natriumionen auszuschließen wurde zunächst die korrespondierende Säure des Natriumsalzes **1** durch Protonierung mit Salzsäure hergestellt, wie in Schema 3.3 gezeigt.^[100]



Schema 3.3: Darstellung der 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** durch Protonierung von Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1**.^[100]

Durch Sublimation der freien Säure **4** wurden Spuren von Natriumchlorid entfernt und anschließend die 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** mit Kupferdimethanolat in THF und DCM umgesetzt. Nach vollständigem Lösen der Edukte und Entfernen der Lösungsmittel wurde der erhaltene Kupferkomplex **5** in Toluol gemäß Schema 3.4 mit Zinndichlorid umgesetzt. Unter Reduktion des Cu²⁺ zu Cu⁺ wird Sn²⁺ oxidiert, wobei



Schema 3.4: Darstellung von Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** durch Oxidation von Sn²⁺ durch Cu²⁺ und gleichzeitiger Ligandenübertragung.

unlösliches Kupfer(I)chlorid ausfällt. Gleichzeitig wird der *N,N*-Diethyloxamatoligand unter Bildung des Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinns(IV) **2** übertragen.

Die Zusammensetzung des Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinns(IV) **2** konnte über Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Dabei kristallisiert die Verbindung **2** ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der Verbindung ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Während das Zinnatom des ersten unabhängigen Moleküls von sieben Sauerstoffatomen - sechs von bidentat bindenden und eines von einem monodentat bindenden Liganden - in Form einer pentagonalen Bipyramide koordiniert wird (Abbildung 3.2 unten, links), beträgt die Koordinationszahl des Zinnatoms des zweiten Moleküls acht. Hierbei ist das Zentralatom verzerrt quadratisch antiprismatisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 3.2 unten, rechts).

Für das siebenfach koordinierte Zinnatom sind die Bindungslängen zu O1, O3, O6, O7 und O9 mit durchschnittlichen 2,14 Å 8 pm länger als die Abstände im Komplex **3**. Ähnlich ist dahingegen die Sn1-O10 Bindungslänge zum monodentaten *N,N*-Diethyloxamatoliganden mit 2,022(3) Å. Dazu kommt es bei dem zu O10 *trans*-ständig gebundenen Sauerstoffatom O4 ebenfalls zu einer Bindungsverkürzung auf 2,058(3) Å, die somit 8 pm kürzer ist, als der mittlere Abstand von Sn1 zu O1, O3, O6, O7 und O9. Die beiden Atome O4 und O10 bilden die Spitzen der Bipyramide und können somit aus sterischen Gründen kürzere Bindungen eingehen. Alle diese koordinativen Bindungen besitzen Atomabstände im Bereich der Summe der Ionenradien mit 2,10 Å.^[9] Der Abstand vom Zentralatom Sn1 zum Atom O11 ist dahingegen mit 3,156 Å deutlich länger, was für das Fehlen koordinativer Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen spricht.

Durch koordinative Effekte variieren die unterschiedlichen Torsionswinkel, die über die C-C-Oxamatbindung gemessen werden, stark. Daher wird im Folgenden die Verdrehung der Amid- und Carboxylatfunktion über die Ebenen diskutiert, die die beiden Gruppen aufspannen.

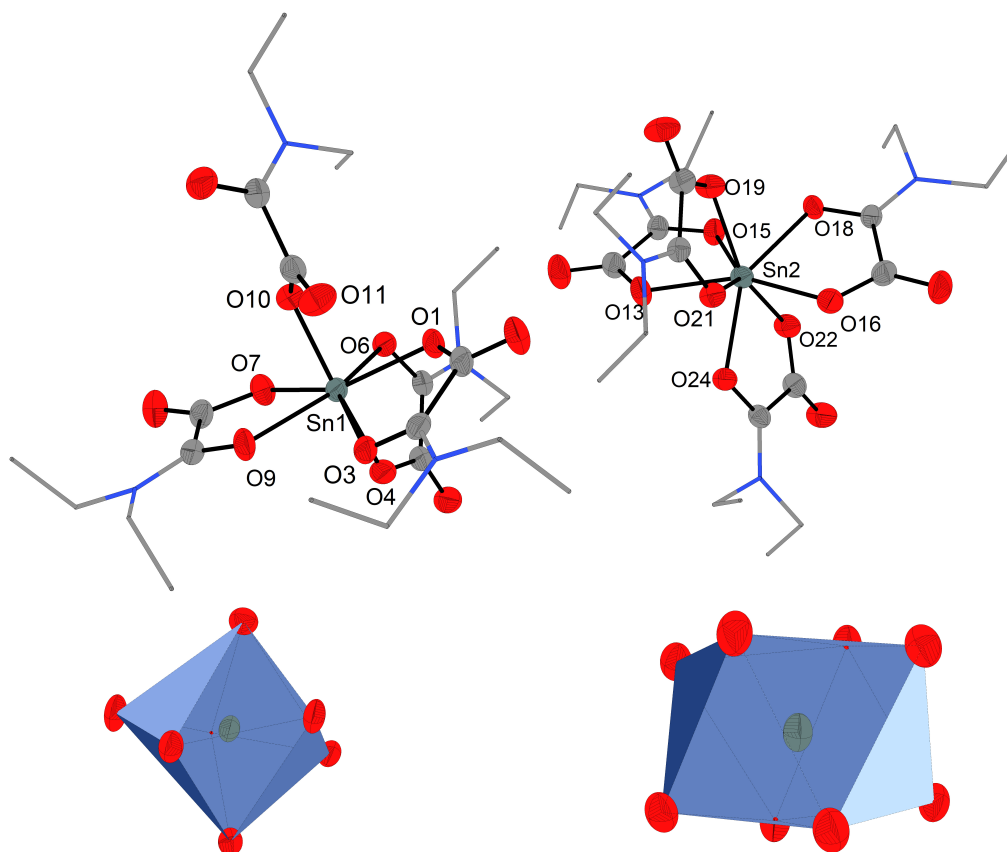


Abbildung 3.2: Oben: Molekülstruktur von Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** im Kristall. Protonen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Unten: Koordinationspolyeder der Zinnatome; links siebenfach, rechts achtfach koordiniertes Zinn. Relevante Bindungslängen in Å: Sn1-O1 2,141(4), Sn1-O3 2,127(3), Sn1-O4 2,058(3), Sn1-O6 2,144(3), Sn1-O7 2,135(4), Sn1-O9 2,132(3), Sn1-O10 2,022(3), Sn1-O11 3,156(3), Sn2-O13 2,164(4), Sn2-O15 2,201(3), Sn2-O16 2,115(4), Sn2-O18 2,193(3), Sn2-O19 2,140(3), Sn2-O21 2,187(3), Sn2-O22 2,130(3), Sn2-O24 2,191(3).

Für die Verdrehung der beiden Ebenen in dem Komplex mit siebenfach koordiniertem Zentralatom werden für die bidentaten Liganden Werte von $5,2(4)^\circ$ bis $9,5(3)^\circ$ gemessen, wie es auch theoretisch für die Wechselwirkung von einem NH-funktionalisierten Oxamat zu einer Punktladung bestimmt wurde und bei der Koordination zu anderen Metallatomen beobachtet wird.^[100,103] Hierbei verkürzt sich der Abstand der zum Zinnatom bindenden Sauerstoffatome einer Oxamateinheit (z.B. O7-O9) auf $2,563(4)$ - $2,617(4)$ Å. Dieser Abstand ist kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien mit $3,04$ Å.^[258]

Dagegen ist die Torsion der Ebenen im monodentaten Liganden, bedingt durch die sterische Abstoßung der Atome, mit $59,3(4)^\circ$ deutlich größer, sodass sich der minimale O-O-Abstand zwischen Amid- und Carboxylatsauerstoff auf $2,923(4)$ Å vergrößert.

Wie für das Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3** wird eine Verlängerung der C-O-Carboxylatbindung, bei der das Sauerstoff- an das Zinnatom bindet, und eine Verkürzung für die andere C-O-Carboxylatbindung beobachtet. Ein ähnlicher Effekt wird bei der Amidbindung beobachtet. Die C-N-Bindungslänge der bidentaten

Liganden liegt im Mittel bei 1,31 Å, die des monodentaten bei 1,347(6) Å. Für die C-O-Bindungen der bidentaten Liganden werden Abstände zwischen 1,267(4) und 1,273(6) Å detektiert, für den monodentaten, bei dem die Amidgruppe nicht koordiniert, 1,225(5) Å.

Das achtfach koordinierte Zinnatom wird von vier bidentaten Liganden umgeben, die jeweils über ein Amid- und ein Carboxylatsauerstoffatom gebunden sind. Je zwei Oxamatfragmente bilden über ihre verbrückende Koordination die Vierecksflächen, die zueinander antiprismatisch verdreht sind. Dabei stehen die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen bezüglich der Vierecksflächen in gegenüberliegenden Ecken. Die Bindungslängen der Sn-O-Bindungen liegen zwischen 2,115(4) und 2,201(3) Å. Hierbei sind die Bindungen zu den Carboxylatgruppen mit durchschnittlich 2,14 Å signifikant um ca. 5 pm kürzer als jene zu den Amideinheiten mit im Mittel 2,19 Å.

Die weiteren Bindungslängen der Liganden zeigen ähnliche Trends wie die bidentaten Liganden der siebenfach koordinierten Molekülstruktur, wobei die C-C-Bindungslängen zwischen Carboxylat- und Amideinheit Einzelbindungen entsprechen und die Torsionen der Ebenen, die durch die funktionellen Gruppen aufgespannt werden, zwischen 4,8(5)° und 11,9(6)° liegen.

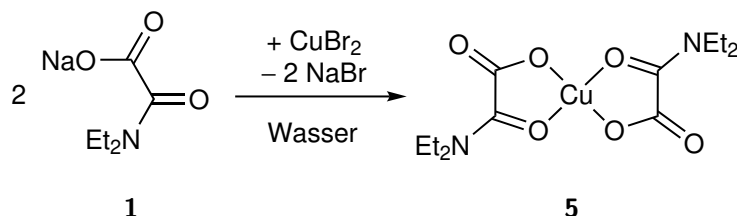
Die beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit zeigen den Übergang von siebenfacher zu achtfacher Koordination des Oxamatoliganden an Zinn. Ähnliches Verhalten wurde für das Tetrakis(acetato)zinn(IV) von ALCOCK *et al.* beobachtet. Wegen des geringen Bisswinkels des Acetatoliganden können acht Sauerstoffatome an das Zentralatom binden. Dadurch kommt es zu einer „Überfüllung“ der Ligandensphäre, wobei die Sn-O-Bindungslängen teilweise elongiert werden. Wird ein weiterer Ligand gebunden, öffnet sich die bidentate Koordinationen der Acetatoliganden teilweise zu monodentaten und das Zentralatom wird nur noch siebenfach koordiniert, um eine weitere „Überfüllung“ auszugleichen.^[252,259] Diese Verlängerung der Sn-O-Bindungen wird im Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** mit achtfach koordiniertem Zentralatom für die Bindungen zur Amidgruppe gefunden.

Dabei scheinen die Siebenfach- und Achtfachkoordination energetisch sehr ähnlich zu sein, da beide in einem Kristall cokrystallisieren. Dafür sprechen auch ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen, bei denen nur verbreiterte Signale eines Datensatzes detektiert werden. Dies spricht für einen dynamischen Übergang der beiden Koordinationsmodi in Lösung.

Die Zinnkomplexe **2** und **3** sind in allen gängigen Lösungsmitteln außer in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich.

3.1.2 Koordination des *N,N*-Diethyloxamations an Kupfer(II)

Der in Abschnitt 3.1.1 *in situ* dargestellte Kupferkomplex sollte ebenfalls isoliert und charakterisiert werden. Dazu wurde ausgehend von dem Natriumsalz des Liganden **1** eine Umsetzung mit Kupferdibromid zum Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5**, wie in Schema 3.5 gezeigt, in Wasser vollzogen.



Schema 3.5: Darstellung von Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5**.

Durch Kristallisation aus DCM wurden blassblaue Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten. Der Komplex wurde zudem massenspektrometrisch nach Elektrosprayionisation (ESI) nachgewiesen. In den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen konnte eine Verbreiterung und starke Verschiebung der Signale für die Ethylgruppen beobachtet werden, was auf einen Paramagnetismus des Cu^{2+} -Komplexes hinweist.

Das Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei das Zentralatom verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

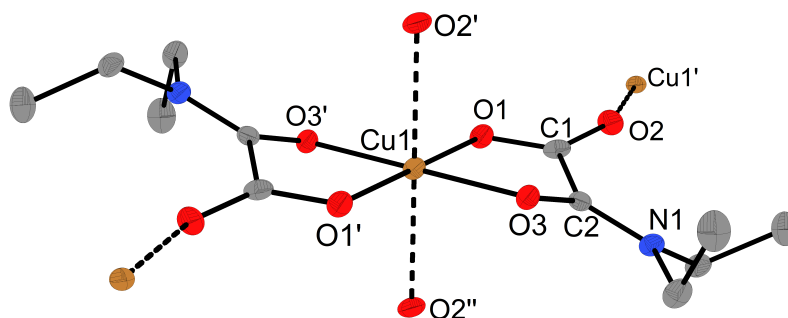


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5** im Kristall. Protonen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Relevante Bindungslängen und -winkel in Å bzw. °: Cu1-O1 1,944(2), Cu1-O3, 2,004(2), Cu1-O2' 2,356(2), C1-O1 1,271(3), C1-O2 1,231(3), C2-O3 1,259(3), C2-N1 1,319(4), C1-C2 1,549(4), O1-Cu1-O2' 87,6(6), O1-Cu1-O3 84,0(7), O1-Cu1-O3' 96,0(7), O3-Cu1-O2' 93,6(7), C1-O2-Cu1' 143,8(2).

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine Einheit des Liganden und ein halbes Kupferatom. Über das kristallographische Inversionszentrum auf dem Kupferatom wird die Molekülstruktur vervollständigt. Die beiden Liganden koordinieren das Kupferatom quadratisch planar. Die Bindung zum Carboxylatsauerstoffatom Cu1-O1 ist um 6 pm kürzer als zum Sauerstoffatom der Amidgruppe. Die Bindungswinkel von O1-Cu1-O3 mit $84,0(7)^\circ$ bzw. O1-Cu1-O3' $96,0(7)^\circ$ weichen wenig von einer

idealen quadratisch planaren Koordination ab. Der Bisswinkel erlaubt innerhalb des *N,N*-Diethyloxamatoliganden keine größeren Winkel von O1-Cu1-O3. Die oktaedrische Koordination des Kupferions wird durch die Sauerstoffatome O2 benachbarter Komplexeinheiten vervollständigt. Die Bindungslänge zu diesen Atomen ist mit 2,356(2) Å um 35 pm deutlich länger, wie bei einer JAHN-TELLER-Verzerrung für ein d^9 -Cu²⁺-Ion zu erwarten ist. Dabei weicht der Bindungswinkel C1-O2-Cu1' mit 143,8(2)° deutlich von einer optimalen Koordination eines carbonylischen Sauerstoffatoms ab, was wahrscheinlich der Kristallpackung geschuldet ist. Durch die Koordination zu benachbarten Komplexfragmenten wird ein 3D-Koordinationspolymer erhalten.

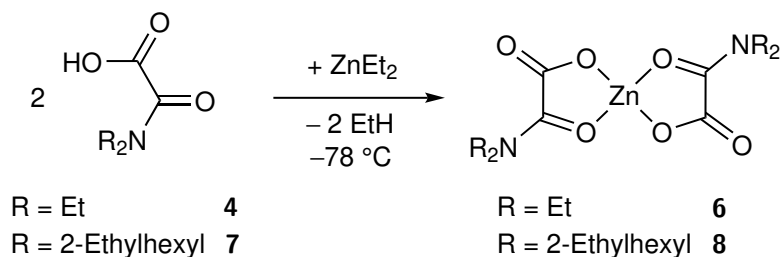
Im Gegensatz zur Koordination zu den Zinnatomen (Abschnitt 3.1.1) ist die Carboxylatbindung C1-O1 mit 1,271(3) Å nur geringfügig länger und die C1-O2-Bindung mit 1,231(3) Å nur wenig kürzer als in freien *N,N*-Diorganooxamationen.^[100] Dieser Einfluss ist in der zusätzlichen Koordination von O2 an Cu1 begründet. Die Torsion der funktionellen Gruppen erreicht einen Wert von 27,8(2)° und ist deutlich größer als bei den Zinnkomplexen (Abschnitt 3.1.1) oder bei anderen bekannten bidentaten Oxamatokomplexen mit *N*-Monoalkylamidfunktion zu einem Kupferatom. Hier werden Werte von 1,5(5) bis 11,7(5)° beobachtet.^[129,260–262]

Die weiteren Bindungseigenschaften des Liganden entsprechen denen der bidentaten Oxamatoliganden im Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2**.

Auch die Löslichkeitseigenschaften des Kupferkomplexes **5** ähneln denen der Zinnkomplexe **2** und **3**. Das Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5** ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln außer in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich.

3.1.3 Koordination von *N,N*-Diorganooxamationen an Zink(II)

Neben dem Kupferkomplex **5** wurde der entsprechende Zinkkomplex dargestellt. Unter Deprotonierung von 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** mit Diethylzink in THF bzw. Toluol bei -78 °C fiel Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink **6** als weißes Pulver aus (Schema 3.6).

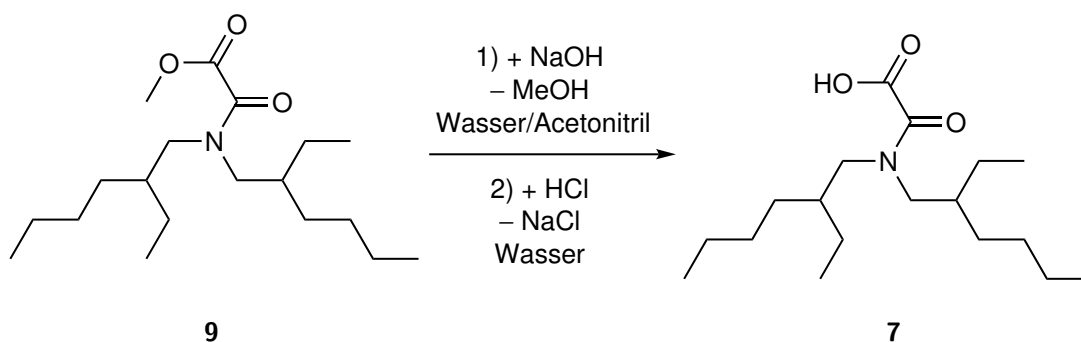


Schema 3.6: Darstellung von Bis(*N,N*-Diorganooxamato)zink-Komplexen durch Deprotonierung mit Diethylzink.

Das erhaltene Produkt konnte über ^1H -NMR-, IR-Spektroskopie sowie Elementaranalytik identifiziert und auf die Reinheit überprüft werden. Massenspektrometrisch konnte der Komplex über ein Aggregat von drei Ligandeneinheiten und einem Zn^{2+} -Ion nachgewiesen werden. In ^{13}C -NMR-Spektren konnten die Signale der Carbonylkohlenstoffatome wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes nicht detektiert werden. Die schlechte Löslichkeit und der massenspektrometrische Nachweis des Aggregats von drei Liganden und einem Zn^{2+} -Ions weisen auf eine polynukleare Verbindung hin. Ein gleiches Produkt wurde bei der Umsetzung des Natrium-*N,N*-diethylloxamats **1** mit Zinkdichlorid in Methanol erhalten.

Da eine gute Löslichkeit für viele Anwendungszwecke von großer Bedeutung ist, sollte ein Zinkkomplex dargestellt werden, der längere Alkylsubstituenten als die Ethylgruppen im *N,N*-Diethylloxamat besitzt. Diese sollten eine bessere Löslichkeit vermitteln. Da sich bei der Extraktion von Seltenerdmetallen ein Oxamation mit 2-Ethylhexylsubstituenten als bester Extraktor auszeichnete,^[22] wurde dieser Substituent gewählt. Dazu wurde *N,N*-Di(2-ethylhexyl)-*O*-methyloxamat **9** analog der Synthese von *N,N*-Diethyl-*O*-methyloxamat (Abschnitt 3.1.1) nach Literaturvorschrift dargestellt.^[22]

Der erhaltene Ester wurde zunächst in einem Wasser/Acetonitril-Gemisch zum Natriumsalz verseift und *in situ* mit Salzsäure protoniert, sodass sich 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxoessigsäure **7** als organische Phase abtrennte (Schema 3.7).



Schema 3.7: Darstellung der 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxoessigsäure **7**.

Das Produkt **7** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR-, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und ESI-HRMS (HRMS = hochaufgelöbte Massenspektrometrie) charakterisiert.

Nach identischer Synthese wie für Bis(*N,N*-diethylloxamato)zink **6** wurde Bis{*N,N*-di(2-ethylhexyl)oxamato}zink **8** erhalten. Bei dem Produkt handelt es sich um ein farbloses, hochviskoses Öl. Die Charakterisierung erfolgte in analoger Weise zu dem ethylsubstituierten Komplex **6** wobei der Komplex über HRMS unter anderem als einfach protonierter, mononuklearer Zn^{2+} -Komplex mit zwei Liganden ($[\text{Zn}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\}_2]\text{H}^+$) detektiert wurde.

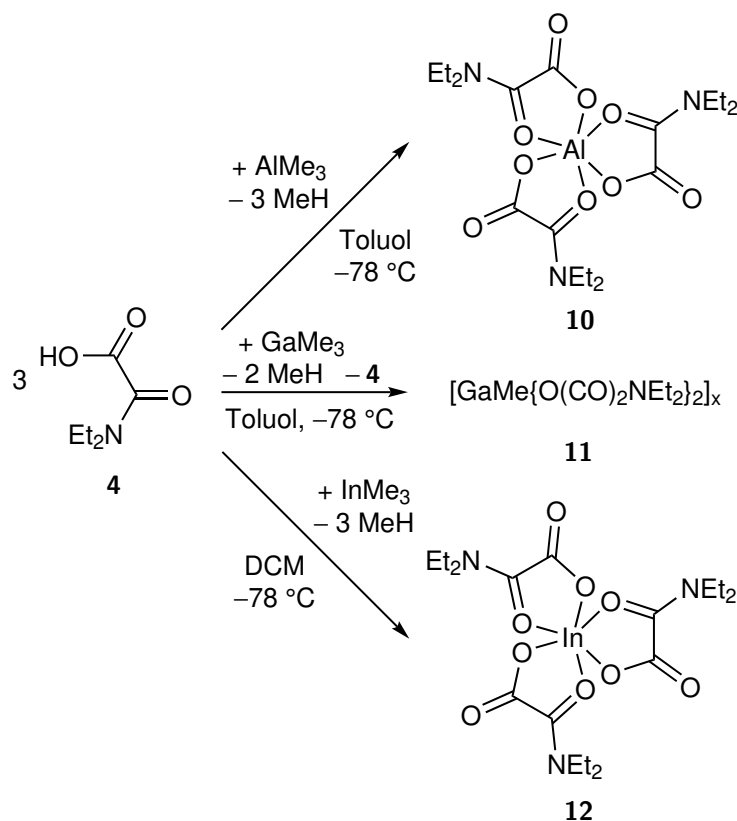
3.1.4 Koordination des *N,N*-Diethyloxamations an die Metallionen der Gruppe 13

Da es eine große Herausforderung ist, Gallium und Indium zu recyceln, da sie chemisch recht ähnlich sind, könnten sich oxamatbasierte ILs als potentielle Extraktoren für die Trennung dieser Ionen etablieren.

Komplexe mit organosubstituierten Oxamationen der beiden Metallionen sind nach Stand der Literatur unbekannt. Deshalb sollte das Koordinationsverhalten von Ga^{3+} und In^{3+} sowie Al^{3+} untersucht werden. Dazu wurden die Trimethylmetallverbindungen mit drei Äquivalenten 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** in Toluol oder DCM bei -78°C versetzt, wobei anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmte, wie in Schema 3.8 veranschaulicht.

Für Al^{3+} und In^{3+} konnten die entsprechenden Komplexe $[\text{Al}\{\text{O}(\text{CO})\text{NEt}_2\}_3]$ **10** und $[\text{In}\{\text{O}(\text{CO})\text{NEt}_2\}_3]$ **12** erhalten werden und über NMR-, IR-Spektroskopie, ESI-HRMS und Elementaranalyse charakterisiert werden. Der mononukleare Aluminiumkomplex **10** konnte ebenfalls röntgenkristallographisch untersucht werden.

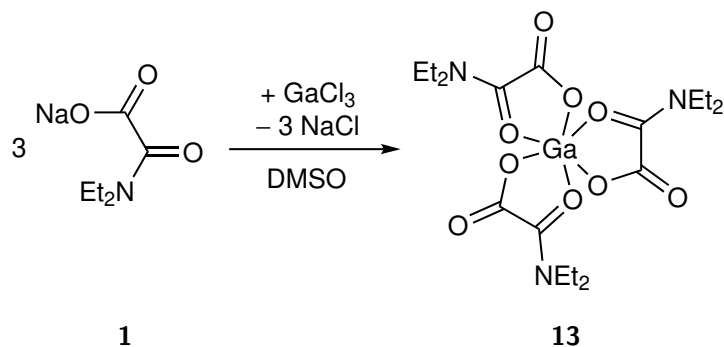
Bei der Reaktion von 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** mit Trimethylgallium konnte keine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Nicht abreagierte 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** sublimierte beim Trocknen im Hochvakuum bei 80°C aus dem



Schema 3.8: Umsetzungen der Trimethylmetallverbindungen der Gruppe 13 mit 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4**.

Reaktionsprodukt. Eine Methylgruppe bleibt am Galliumion gebunden, da die Basizität dieser Methylgruppe für die weitere Reaktion nicht mehr ausreichend ist. Es wurde eine Verbindung isoliert, deren elementare Zusammensetzung Bis(*N,N*-diethyloxamato)methylgallium **11** entspricht. Dies steht im Einklang mit den Daten aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Via ESI-HRMS konnte der Komplex $[\text{GaMe}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_2]$ **11** als Na^+ -Aggregat detektiert werden. Zusätzlich wurden Fragmente mit den Zusammensetzungen $[\text{Ga}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_3]$, $[\text{Ga}_2\text{Me}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_4]^+$, $[\text{Ga}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_5]^+$ und $[\text{Ga}_2\text{Me}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_5]$ nachgewiesen, wobei ersteres und letzteres Fragment ebenfalls als Na^+ -Aggregat beobachtet wurden. Diese Fragmente weisen darauf hin, dass die Verbindung dinuklear oder oligonuklear vorliegt. Kristallisationsversuche brachten keine messbaren Proben für die Röntgenstrukturanalyse.

Für die Darstellung des Tris(*N,N*-diethyloxamato)galliums **13** wurde auf die Salzmetatheseroute ausgehend von Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** und Galliumtrichlorid in Dimethylsulfoxid (DMSO) zurückgegriffen, wie in Schema 3.9 veranschaulicht. Nach



Schema 3.9: Darstellung von Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** über die Salzmetatheseroute.

Extraktion mit DCM konnte Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** als weißer Feststoff isoliert und über NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse, ESI-HRMS und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die *N,N*-Diethyloxamatokomplexe der Triele sind gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln außer in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich. Der Aluminiumkomplex **10** ist an Luft stabil, für $[\text{Ga}\{\text{O}(\text{CO})\text{NEt}_2\}_3]$ **13** und $[\text{In}\{\text{O}(\text{CO})\text{NEt}_2\}_3]$ **12** empfiehlt sich eine Lagerung unter Schutzgas, da sie hygroskopisch sind.

Zusätzlich wurden die thermischen Eigenschaften der Komplexe untersucht. Diese werden in Abschnitt 3.1.6 beschrieben.

3.1.4.1 Molekülstrukturen von Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium **10** und Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13**

Die Molekülstrukturen des Aluminium- **10** und Galliumkomplexes **13** sind in Abbildung 3.4 gezeigt. Der Aluminiumkomplex kristallisierte aus einem DCM/THF-Gemisch, das mit Hexan überschichtet wurde mit 1,09 Äquivalenten DCM, 0,21 Äquivalenten THF

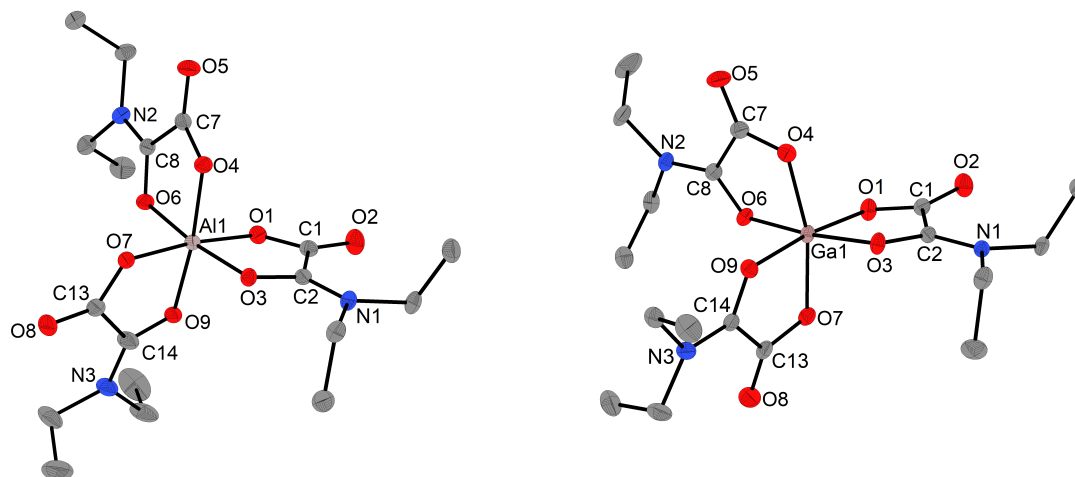


Abbildung 3.4: Links Molekülstruktur von Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium **10** und rechts Molekülstruktur von Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13**. Nicht koordinierende Lösungsmittel, eine Fehlordnung einer Ethylgruppe und Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

und 0,70 Äquivalenten eines halben Hexanmoleküls pro asymmetrischer Einheit in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Hexanmolekül wird über ein weiteres halbes Molekül in der benachbarten Einheit vervollständigt und ist auf seiner Position mit dem THF und 0,09 Äquivalenten DCM fehlgeordnet. Darüber hinaus ist eine Ethylgruppe im Verhältnis 74/26 fehlgeordnet. Das Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Jeweils drei Liganden koordinieren die Metallatome in beiden Komplexen verzerrt oktaedrisch über sechs Sauerstoffatome, jeweils eins von der Carboxylat- und das der Amidgruppe, wobei die unterschiedlichen Donorgruppen meridional angeordnet sind. Dadurch vergrößert sich der intramolekulare Abstand der sterisch anspruchsvollen Ethylgruppen. Für die Komplexe ist das Λ -Isomer in Abbildung 3.4 gezeigt. Da die beiden Verbindungen in inversionssymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, befindet sich im Kristall ebenfalls zu gleichen Teilen das Δ -Isomer. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Für den Aluminiumkomplex **10** beträgt der mittlere M-O-Abstand 1,89 Å und für den Galliumkomplex **13** 1,96 Å. Diese sind ähnlich den Bindungslängen, wie sie in Carboxylato- oder Oxalatokomplexen gefunden werden.^[263–266] Hierbei sind die Abstände zu den Amidsauerstoffatomen für fünf der sechs Ligandeneinheiten geringfügig aber signifikant um ca. 2-5 pm länger als zu den Carboxylatsauerstoffatomen.

Die C-C-Bindungslängen zwischen den beiden funktionellen Einheiten betragen für den Aluminiumkomplex **10** im Mittel 1,56 Å sowie für den Galliumkomplex **13** 1,55 Å und weisen somit Einzelbindungscharakter auf. Hierbei sind die Torsionswinkel der Ebenen zwischen der Amid- und Carboxylatgruppe für den Aluminiumkomplex **10**

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel zwischen den Ebenen, die durch die Carboxylat- bzw. Amidfunktionalität beschrieben werden, für Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium **10** (M = Al) und Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** (M = Ga).

Bindung	Länge in 10 /Å	Länge in 13 /Å	Bindung	Länge in 10 /Å	Länge in 13 /Å
M1-O1	1,877(2)	1,943(2)	C7-C8	1,557(3)	1,553(4)
M1-O3	1,881(2)	1,966(2)	C7-O4	1,282(3)	1,288(3)
M1-O4	1,882(2)	1,949(2)	C7-O5	1,214(3)	1,224(3)
M1-O6	1,904(2)	1,968(2)	C8-O6	1,265(3)	1,276(3)
M1-O7	1,872(2)	1,953(2)	C8-N2	1,308(3)	1,308(3)
M1-O9	1,897(2)	2,005(2)	C13-C14	1,551(3)	1,553(4)
C1-C2	1,560(3)	1,554(4)	C13-O7	1,282(2)	1,285(3)
C1-O1	1,285(3)	1,285(3)	C13-O8	1,215(2)	1,214(3)
C1-O2	1,213(2)	1,215(3)	C14-O9	1,258(2)	1,270(3)
C2-O3	1,272(2)	1,273(3)	C14-N3	1,324(3)	1,316(3)
C2-N1	1,305(3)	1,312(3)			
Torsionswinkel der Flächen		Winkel in 10 /°		Winkel in 13 /°	
O1C1O2-O3C2N1		4,3(2)		15,3(3)	
O4C7O5-O6C8N2		4,1(2)		10,3(2)	
O7C13O8-O9C14N3		6,8(3)		4,6(3)	

mit durchschnittlich $5,1^\circ$ besonders klein, was auf das harte und kleine Al^{3+} -Ion zurückzuführen ist. Aufgrund dessen zwingen die *p*-Orbitale bei der Wechselwirkung der ebenfalls harten Sauerstoffatome letztere in die oktaedrische Geometrie. Bei dem etwas weicheren Ga^{3+} -Ion im Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** beträgt der Wert im Mittel $10,1^\circ$ und zeigt eine wesentlich größere Varianz mit Werten zwischen $4,6(3)^\circ$ und $15,3(3)^\circ$.

Die Bindungslängen innerhalb der Carboxylat- und Amidgruppe zeigen dieselben Trends, wie für die bidentaten Liganden im Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2**. Hier sei auf die Diskussion in Abschnitt 3.1.1 verwiesen.

3.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen der homoleptischen *N,N*-Diethyloxamatokomplexe

In Abbildung 3.5 sind ausgewählte ^{13}C -NMR-Spektren der hergestellten *N,N*-Diethyloxamatokomplexe abgebildet. Die NMR-Spektren der Metallkomplexe **3**, **2**, **10**, **12** und **13** wurden in CDCl_3 bei Raumtemperatur und einer Resonanzfrequenz von 75,5 MHz aufgenommen. Die Messung des abgebildeten Spektrums für das Edukt Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** erfolgte in D_2O , kalibriert durch die Zugabe von DMSO und die Messung von 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** in $\text{DCM-}d_2$.

Alle Spektren zeigen eine typische Aufspaltung der Ethylgruppen der Amidbindung, da die C-N-Bindung nicht frei drehbar ist und somit die Ethylgruppen unterschiedliche chemische Umgebungen aufweisen. Die Carbonylsignale der 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** zeigen die gleichen Verschiebungen und werden als breites Singulett beob-

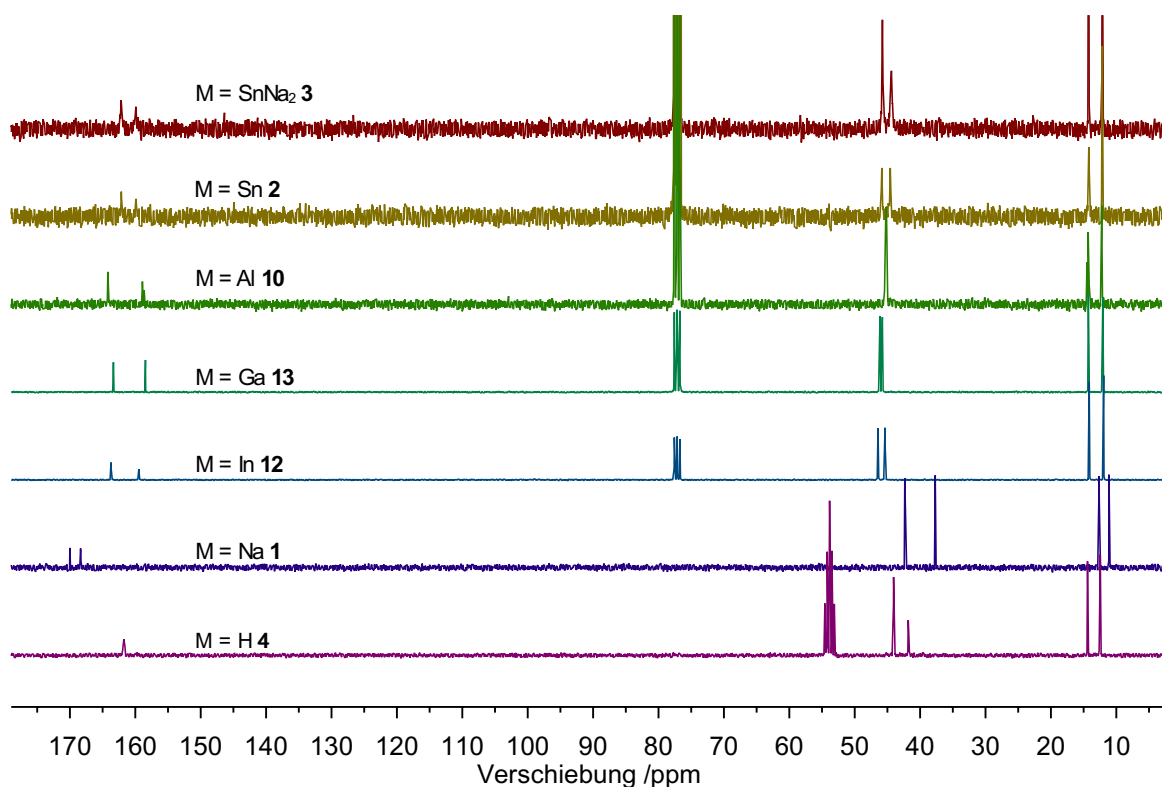


Abbildung 3.5: ^{13}C -NMR-Spektren der dargestellten Komplexe **2**, **3**, **10**, **12** und **13** in CDCl_3 . Zusätzlich sind die Spektren der Edukte **4** in $\text{DCM}-d_2$ und **1** in D_2O abgebildet. Letzteres wurde durch Zugabe von DMSO kalibriert. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 75,5 MHz aufgenommen.

achtet. Kommt es zur Koordination eines Metallatoms, spalten die Signale auf und es wird je ein Signal für das Carboxylat- und das Amidkohlenstoffatom detektiert. Durch Vergleich mit Literaturdaten von nicht koordinierenden *N,N*-Diorganooxamaten^[22] wurde das weiter tieffeldverschobene Signal der Carboxylatgruppe zugeordnet, das hochfeldverschobene dem Amidkohlenstoffatom. Dies ist erklärbar mit der höheren Elektronegativität von Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff, aufgrund dessen das Kohlenstoffatom stärker entschirmt wird.

Die Spektren der Zinnverbindungen Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3** und Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** zeigen keine signifikanten Unterschiede und auch für den Komplex **2**, welcher in der Kristallstruktur in zwei unterschiedlichen Bindungsisomeren vorliegt (Abschnitt 3.1.1), kann nur ein Signalsatz identifiziert werden. Allerdings wird teilweise eine Verbreiterung der Signale, besonders einiger Ethylsignale, beobachtet, was auf einen dynamischen Austausch zwischen den Bindungsmodi in Lösung schließen lässt.

Für den Gallium- **13** und den Indiumkomplex **12** werden scharfe Signale detektiert, die sich untereinander nur geringfügig in ihrer Lage unterscheiden. Beim Übergang zu dem kleinsten untersuchten Ion der Gruppe 13, dem Al^{3+} , zeigen sich hingegen mehrere unterschiedliche Signalsätze, obwohl in der Molekülstruktur nur optische

Isomere gefunden werden (Abschnitt 3.1.4.1).

Dieses Verhalten ist besser in den ^1H -NMR-Spektren des Aluminiumkomplexes **10** sichtbar, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden, um den Effekt besser zu deuten (Abbildung 3.6). Die abgebildeten Spektren veranschaulichen die

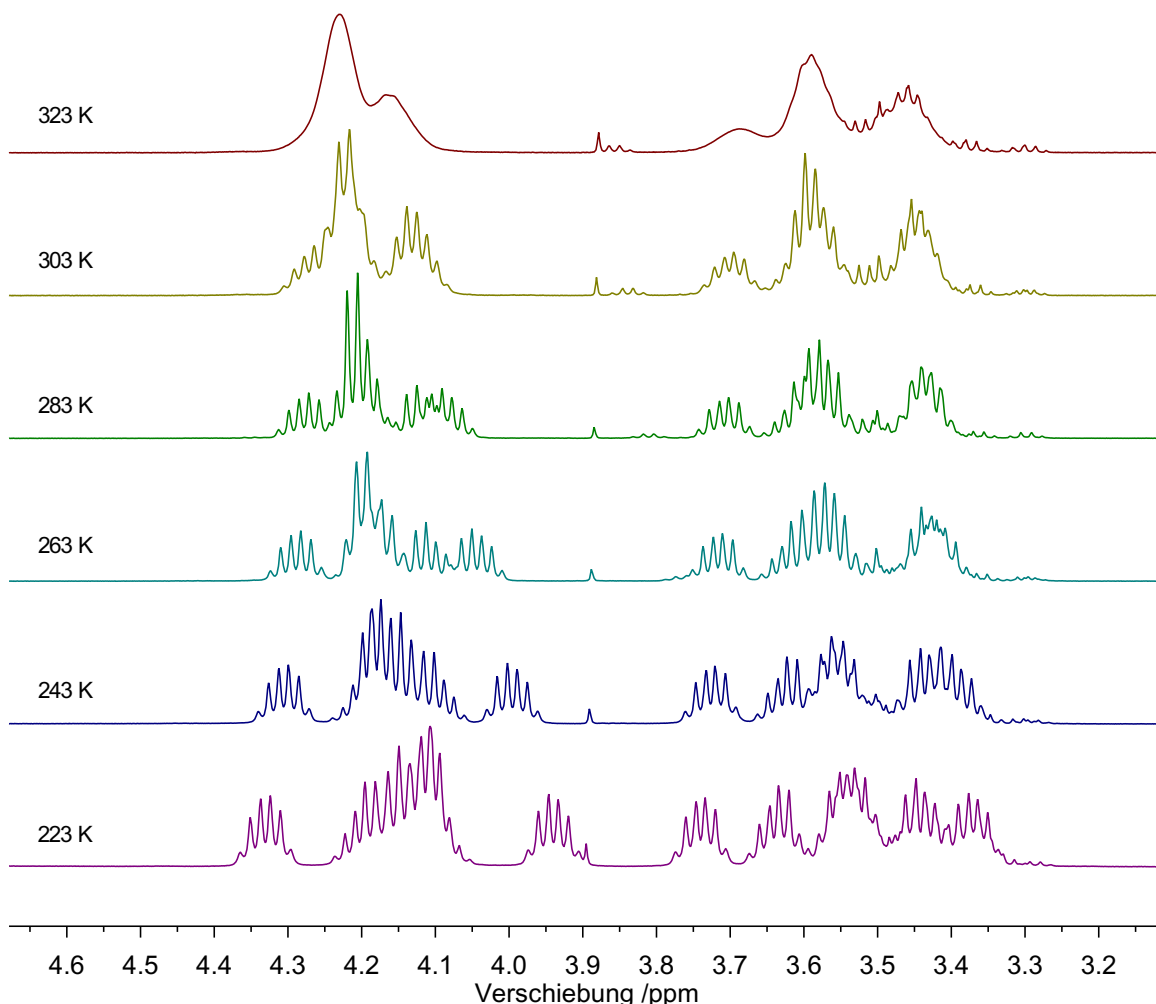


Abbildung 3.6: ^1H -NMR-Spektren von Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium **10** im Temperaturbereich von 223 bis 323 K und im Verschiebungsbereich der CH_2 -Gruppen zwischen 3,20 und 4,60 ppm (CDCl_3 , 500 MHz).

Signale der CH_2 -Gruppen, die an der Amidfunktion gebunden sind. So werden für eine CH_2 -Gruppe Signale im Bereich von 3,9 bis 4,4 ppm, für die andere zwischen 3,3 und 3,8 ppm detektiert. Bei tiefen Temperaturen erzeugt eine Gruppe zwei Hexetts, da die Protonen diastereotop aufspalten und durch die vicinale Kopplung ($^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$) zur CH_3 -Gruppe und der geminalen 2J -Kopplung ($^2J_{\text{HH}} = 12,5 \text{ Hz}$), mit einer ungefähr doppelt so großen Kopplungskonstante zur vicinalen, übereinander liegen. Dies kann über das Integralverhältnis eines nicht überlagerten Signals von 1:3:4:4:3:1 bestätigt werden. Darüber hinaus werden weitere Signale beobachtet, die auf eine Änderung der Bindungsmodi des Liganden zurückzuführen sind. Die Koordinationssphäre des Aluminiumkomplexes **10** ist überfüllt, sodass die Liganden in Lösung verschiedene

Bindungsmodi eingehen. Es werden mindestens zwei unterschiedliche Molekülisomere über das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Denkbar sind Modifikationen, bei denen alle Oxamatoliganden über Sauerstoffatome der unterschiedlichen funktionellen Gruppen gebunden sind, wie bereits in der Molekülstruktur diskutiert (Abschnitt 3.1.4.1) oder eine, bei der ein oder mehrere Liganden nur monodentat über eines der drei Sauerstoffatome binden. Außerdem ist eine bidentate Koordination des Liganden über die beiden Carboxylatsauerstoffe möglich.

Bei höheren Temperaturen werden die Signale breiter, wobei aber weiterhin mehrere unterschiedlich bindende Liganden sowie Isomere beobachtet werden.

Diese Befunde der Zinnkomplexe **2**, **3** und des Aluminiumkomplexes **10** weisen darauf hin, dass der *N,N*-Diethyloxamatoligand in Lösung bezüglich der Bindungssituation einem dynamischen Austausch-Gleichgewicht unterliegt.

3.1.6 Thermisches Verhalten der homoleptischen *N,N*-Diorganooxamatokomplexe

Die *N,N*-Diethyloxamatokomplexe wurden thermogravimetrischen Analysen (TGA) unterzogen, wobei das in Abbildung 3.7 gezeigte Temperaturprofil genutzt wurde und in einer stickstoffgefluteten *Glovebox* gearbeitet wurde. Hierbei wurden die Proben bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur 10 min bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, um stattfindende Reaktionen zu vervollständigen. Die erhaltenen TGA und SDTA-Kurven (SDTA = Simultane Differenz Thermoanalyse) der Komplexe sind in Abbildung 3.8 veranschaulicht. Bestimmte Schmelztemperaturen (T_m) und Zersetzungstemperaturen (T_d) sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

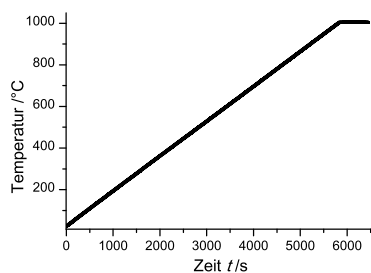
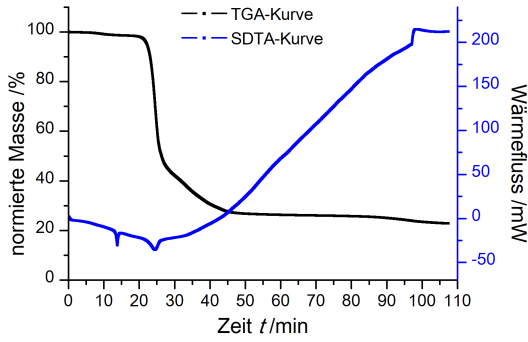
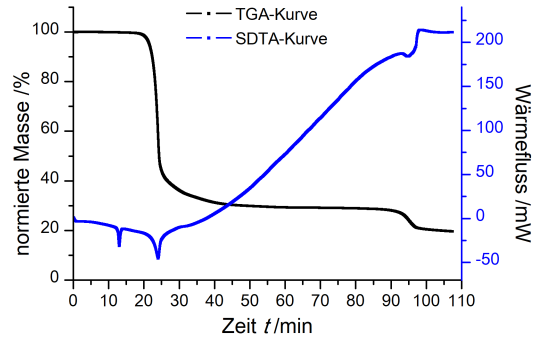


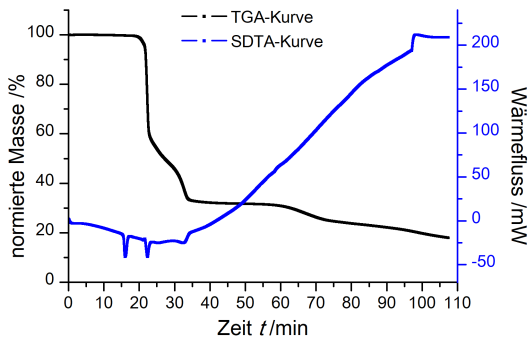
Abbildung 3.7: Für die TGA der *N,N*-Diorganooxamatokomplexe eingesetztes Temperaturprofil in Abhängigkeit der Zeit. Heizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Temperaturbereich von $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer abschließenden Isotherme bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min.



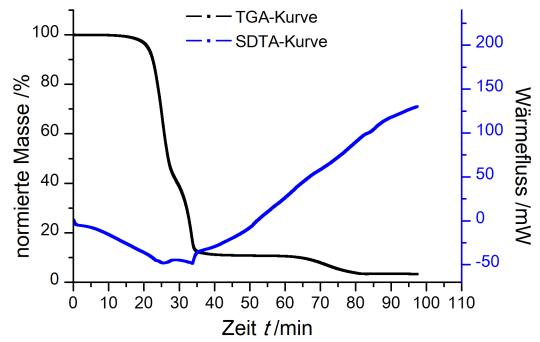
(a) Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium(III) **10**



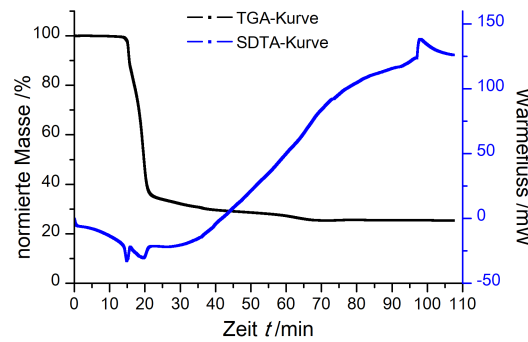
(b) Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium(III) **13**



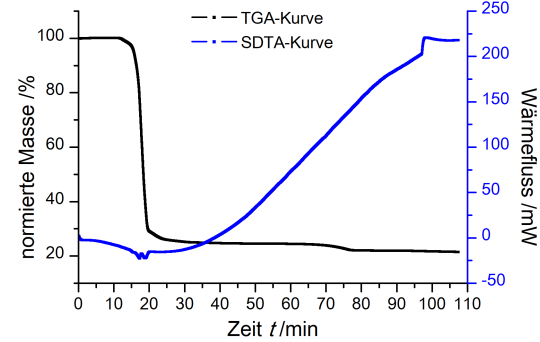
(c) Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink(II) **6**



(d) Bis{*N,N*-di(2-ethylhexyl)oxamato}zink(II) **8**



(e) Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2**



(f) Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer(II) **5**

Abbildung 3.8: TGA- und SDTA-Kurven dargestellter *N,N*-Diorganooxamatokomplexe im Temperaturbereich von 25-1000 °C bei einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ und einer abschließenden Isotherme bei 1000 °C für 10 min.

Tabelle 3.2: Schmelz- (T_m) und Zersetzungstemperaturen (T_d) sowie Gesamtmassenabbau nach der Messung für die dargestellten *N,N*-Diorganooxamatokomplexe. Bestimmt über TGA-/SDTA-Analyse bei einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer abschließenden Isotherme bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min. T_d wurden über den 3%-Abbau bestimmt. ^aGesamtmassenabbau bis $510 \text{ }^\circ\text{C}$.

Verbindung	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	Gesamtmassenabbau /%
$[\text{Sn}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_4]$ 2	-	178	74,7
$[\text{Cu}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_2]$ 5	-	177	78,6
$[\text{Zn}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_2]$ 6	183	238	81,8
$[\text{Zn}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\}_2]$ 8	-	223	89,2 ^a
$[\text{Al}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_3]$ 10	158	241	75,7
$[\text{Ga}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_3]$ 13	153	237	83,3

Für den Aluminiumkomplex **10** und den analogen Galliumkomplex **13** wurden ähnliche Werte für T_m und T_d bei $155 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $240 \text{ }^\circ\text{C}$ aus den TGA- und SDTA-Messungen erhalten. Dabei handelt es sich bei der Zersetzung um einen endothermen Prozess, wobei dieser Prozess im Falle des Aluminiumkomplexes **10** einstufig und für den Galliumkomplex **13** zweistufig verläuft. Der gemessene Gesamtmassenabbau für den Aluminiumkomplex **10** konnte keinem denkbaren Zerfallsprodukt wie Al_2O_3 oder elementarem Aluminium zugeordnet werden. Hierfür ist der Massenabbau nicht groß genug. Auch eine Untersuchung des TGA-Rückstandes mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD) brachte keine eindeutigen Ergebnisse, da die Probe nur wenige kristalline Bestandteile enthielt.

Für den Galliumkomplex **13** wird neben dem ersten Zerfallsprozess bei $237 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Massenverlust von 73,2% ein weiterer Massenverlust bei ca. $967 \text{ }^\circ\text{C}$ um 10,1% beobachtet, was letztlich einem Gesamtmassenabbau von 83,3% entspricht. Dieser Massenabbau konnte hypothetisch GaN zugeordnet werden (Theoretischer Wert: 83,3%). Eine daraufhin durchgeführte Untersuchung des kristallinen Rückstandes zeigte ein Diffraktogramm, das den Literaturdaten von GaN in der Wurzit-Struktur^[267] in Signalintensität und -abfolge entspricht, nicht aber der absoluten Lage der Reflexe. Das Diffraktogramm verglichen mit den Literaturdaten ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Die Abweichung könnte durch Kristallisation mit anderen Gitterparametern begründet sein, ggf. verursacht durch Fehlstellen in der Struktur, welche durch Einbau von Fremdatomen oder Lücken aufgrund der Kristallisation aus der Schmelze entstanden sein könnten. Darüber hinaus wurden keine signifikanten Mengen anderer kristalliner Phasen detektiert. BALKAS *et al.* zeigten, dass die Synthese von GaN bei $975 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Ammoniak und elementarem Gallium durchgeführt werden kann.^[267] Diese Temperatur ähnelt der des zweiten Zersetzungsschritts des $[\text{Ga}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_3]$ **13**. Bei einer Wiederholung des Experimentes konnte eine Phase gewonnen werden, die mit den Literaturdaten für GaN übereinstimmt. Die Probe besteht in diesem Fall aber aus deutlich kleineren Kristallen. Zusätzlich sei erwähnt, dass JOHNSON *et al.* bei der Umsetzungen von elementarem Gallium mit gasförmigen Stickstoff bis Temperaturen von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

keine Bildung von Galliumnitrid beobachtet.^[268] Dies schließt aus, dass der Komplex zunächst zum elementaren Metall zerfällt und anschließend durch die vorhandene Stickstoffatmosphäre zu Galliumnitrid reagiert.

Das Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink **6** besitzt einen Schmelzpunkt von 183 °C, während das Bis{*N,N*-di(2-ethylhexyl)oxamato}zink **8** bereits bei Raumtemperatur als hochviskoses Öl vorliegt. Die Zersetzung des Komplexes **8** beginnt bei 223 °C und der des Komplexes **6** bei 238 °C. Für beide wird ein einstufiger Abbau mit mehreren Zersetzungsprozessen bis ca. 550 °C beobachtet, ehe ein weiterer Massenverlust bei ca. 650 °C beginnt. Während für das Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink **6** auch nach Erhitzen auf 1000 °C und einer Isotherme bei dieser Temperatur der Massenabbau noch nicht konstant ist, zersetzt sich Verbindung **8** fast vollständig. Bei letzterem beträgt die Masse des Rückstandes nur 3,4% des Ausgangsgewichts. Bei einer Temperatur von 510 °C, zwischen dem ersten und zweiten Zerfallsprozess, sind noch 89,2% der Ausgangsmasse vorhanden. Weder über die prozentualen Massenverluste noch über die RPD-Messungen der Rückstände nach Erhitzen auf 600 °C konnten Rückschlüsse auf die Zerfallsprodukte gezogen werden. Vermutlich führt der Zerfall nicht zu Verbindungen einer Zusammensetzung.

Für den Zinn- **2** bzw. Kupferkomplex **5**, konnten keine Schmelztemperaturen bestimmt werden, da der Schmelzprozess in den Zerfall übergeht. Die Komplexe zersetzen sich bei 177 bzw. 178 °C und damit wesentlich früher als die anderen untersuchten *N,N*-Diorganooxamatometallkomplexe. Diese Werte sind vergleichbar mit dem von KEULEERS *et al.* für Bis(*N,N*-dimethyloxamato)kupfer beobachteten, wobei die Freisetzung von CO₂, CO und Me₂NH detektiert wurde.^[130] Darüber hinaus wurde die Bildung und Sublimation von Oxamiden nachgewiesen,^[130] die vermutlich auch bei der Zersetzung der ethylsubstituierten Derivate entstehen.

Die in diesem Fall notwendige Oxidation des Liganden führt bei dem Zinn- **2** und Kupferkomplex **5** zur Reduktion der Metallionen zu den Elementen, wie über RPD nachge-

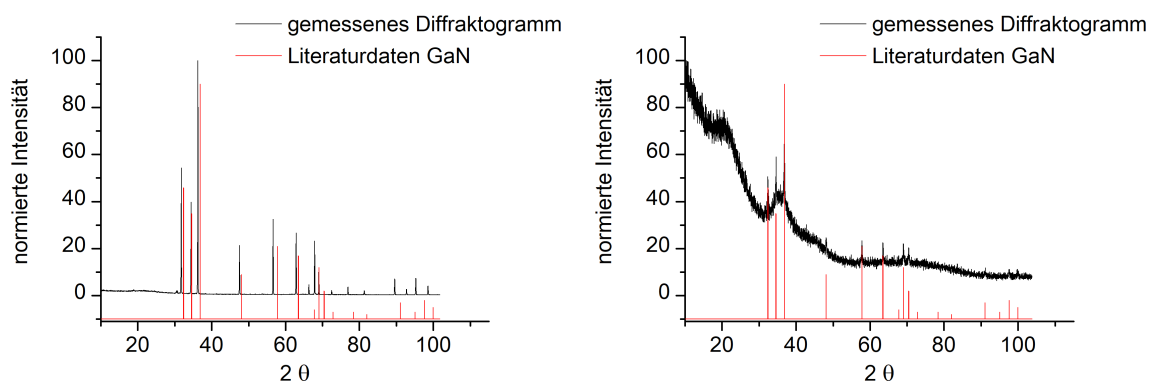


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiffraktogramme der TGA-Rückstände von Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13**. Die Literaturdaten stammen von BALKAS *et al.*^[267]

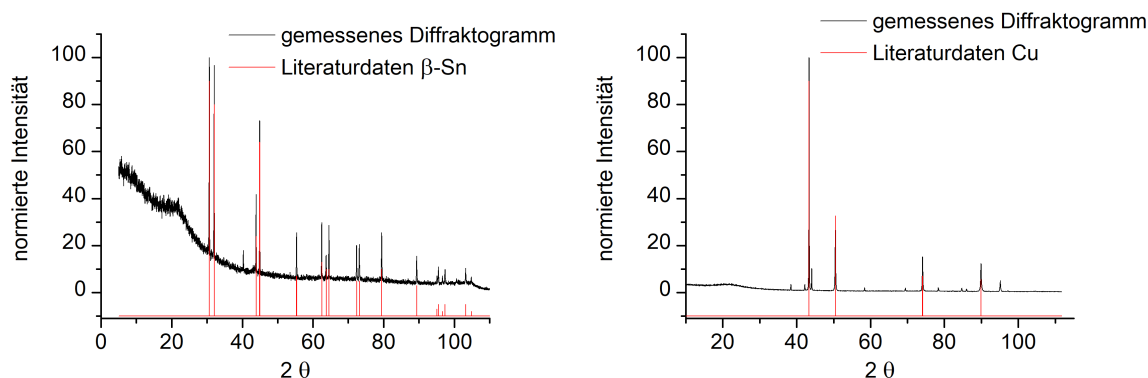


Abbildung 3.10: Röntgenpulverdiffraktogramme der TGA-Rückstände aus den Proben des Tetraakis(*N,N*-diethyloxamato)zinns(IV) **2** (links) und des Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfers **5** (rechts). Die Literaturdaten stammen von SWANSON *et. al.*^[269]

wiesen werden konnte. Die Difraktogramme der TGA-Rückstände sind in Abbildung 3.10 visualisiert. Neben den kristallinen Phasen des β -Zinns bzw. Kupfers werden geringe Mengen einer oder mehrerer kristalliner Phasen gefunden. Letztere kristalline Phasen konnten nicht durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert werden.

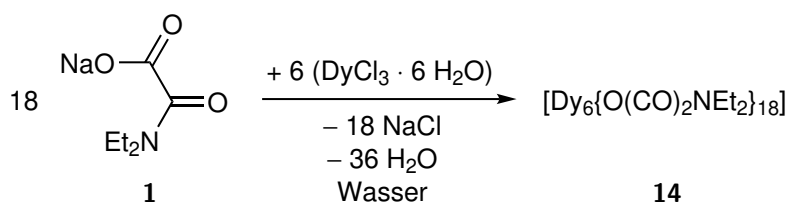
Auch die Ergebnisse der thermischen Zersetzung weisen auf eine nicht vollständige Zersetzung der Proben zu den Elementen hin. Für das Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5** würde bei vollständiger Zersetzung zu Kupfer ein Massenabbau von 81,9% erwartet, der beobachtet beträgt 78,6%. Für den Zinnkomplex **2** wird ein Abbau von 82,9% erwartet, wobei ein Wert von 74,7% beobachtet wird.

Bei den thermischen Zersetzungen von den Komplexen **2** und **5** sei darauf hingewiesen, dass die Synthese über die Halogenide der Metallionen erfolgte und besonders im Fall des Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfers **5** bei der elementaranalytischen Untersuchung zu geringe Werte für Kohlenstoff beobachtet wurden, die auch durch mehrfaches Umkristallisieren nicht verbessert werden konnten. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass der thermische Zerfall der Proben durch Halogenidverunreinigungen beeinflusst wird.

3.1.7 Charakterisierung von $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]$ **14**

Neben den oben beschriebenen Verbindungen wurde die Synthese des $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]$ -Komplexes **14**, bekannt aus Vorarbeiten des Arbeitskreises,^[100] reproduziert und das Produkt weiterführend charakterisiert. Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung von Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** und Dysprosiumtrichlorid Hexahydrat in Wasser (Schema 3.10) und anschließender Extraktion des Produktes mit DCM.^[100]

Die Verbindung wurde über ESI-MS untersucht. Die erhaltenen Massenspektren, die im positiven und negativen Ionisationsmodus gemessen wurden, sind in Abbildung 3.11


 Schema 3.10: Darstellung von $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]$ **14**.

gezeigt.

In den Spektren aus Methanollösung konnte eine Vielzahl von Signalen per HRMS über die exakte Masse und das Isotopenmuster identifiziert werden. Aufgrund der Messmethode wurden teilweise Aggregate und Fragmente detektiert, die Alkalimetallionen beinhalten. Es konnte das mononukleare Fragment der Zusammensetzung $[\text{Dy}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_3]$ nachgewiesen werden, zusätzlich aber auch molekulare Zusammensetzungen von mehrkernigen Komplexen wie $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_5]^+$, $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_6]$, $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_7]^-$, $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_8]^+$ sowie $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_9]$, $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{10}]^-$, $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{11}]^{2-}$, $[\text{Dy}_4\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{11}]^+$, $[\text{Dy}_4\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{12}]$ und $[\text{Dy}_4\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{13}]^-$. Diese Fragmente könnten auf Fragmentierung des Produkts und Aggregation bei der Messung zurückzuführen sein, andererseits aber auch auf einen Austausch der Liganden in Lösung hinweisen, wie es für Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** oder Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium **10** zu beobachten ist (Abschnitt 3.1.5).

Nachgewiesen ist dadurch aber das Vorliegen eines oligonuklearen Komplexes des *N,N*-Diethyloxamatoliganden mit M^{3+} -Ionen der Lanthanoide aus der Umsetzung des Dysprosiumtrichlorids mit drei Äquivalenten des Liganden.

Zudem war es erfolgreich, den Komplex $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]$ **14** aus wassergesättigtem Toluol zu kristallisieren, indem Heptan in diese Lösung diffundierte. Der hexanukleare Komplex **14** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer halben Formeleinheit des Komplexes und je zwei Molekülen Wasser und Toluol in der asymmetrischen Einheit. Das Molekül wird über das kristallographische Inversionszentrum vervollständigt und ist in Abbildung 3.12 visualisiert. Zwei der Diethylamineinheiten wurden fehlgeordnet verfeinert.

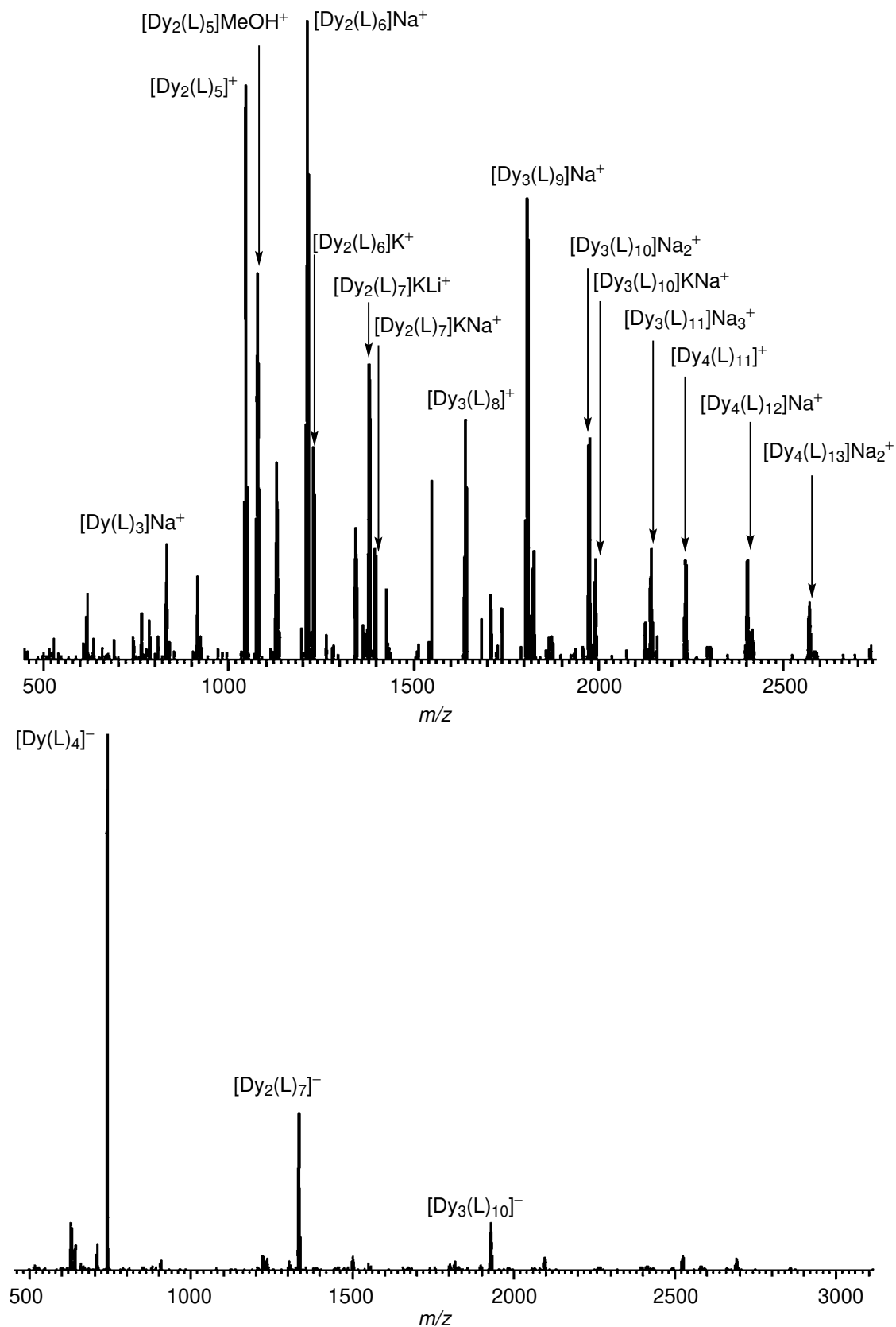


Abbildung 3.11: ESI-MS(+)- (oben) und ESI-MS(-)-Spektrum (unten) der Verbindung $[Dy_6\{O(CO)_2NEt_2\}_{18}]$ **14** in Methanol. Die Zuordnung der gezeigten Zusammensetzungen konnte über die exakten Massen und Isotopenmuster der Signale bestätigt werden, mit $L = ^-O(CO)_2NEt_2$.

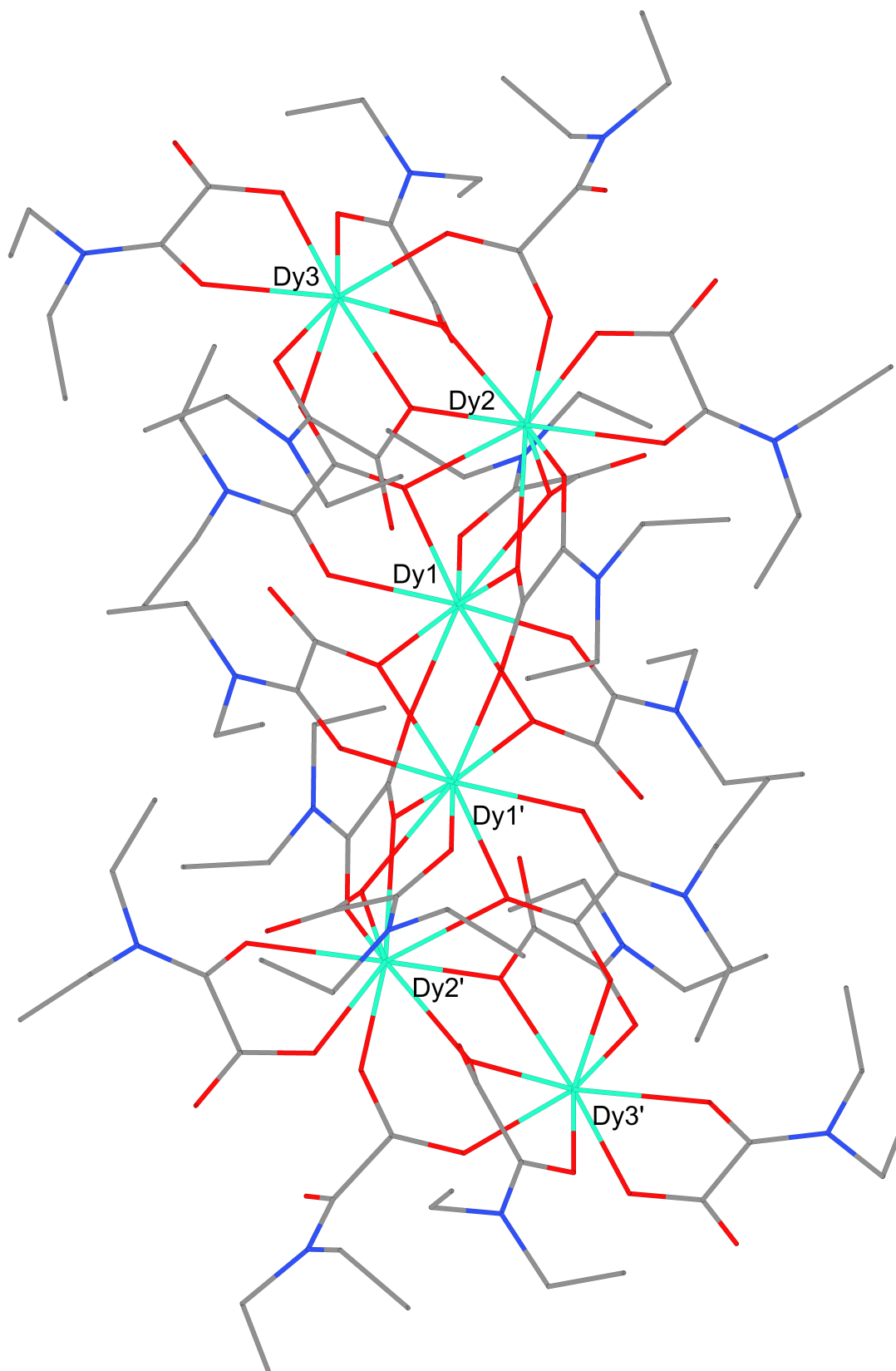


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]$ **14** im Kristall. Fehlordnungen von Ethylgruppen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die terminalen Dysprosiumatome (Dy3 und Dy3') haben eine Koordinationszahl von acht und werden, wie alle anderen Metallatome, nur von Sauerstoffatomen koordiniert. Dabei stammen zwei Sauerstoffatome von Oxamatoliganden, die nur über ein Sauerstoffatom an dieses Dysprosiumatom binden, während die andern sechs von drei chelatisierend bindenden Liganden stammen. Einer der chelatisierenden Liganden bindet nur an dieses Dysprosiumatom, alle anderen binden ebenfalls verbrückend an benachbarte Dysprosiumatome. Die acht Sauerstoffatome umgeben Dy3 in einer Form, die nach *Continuous Shape Measures calculation*-Analyse^[270] am besten als Trigondodekaeder (D_{2d}) beschrieben wird. Die Sauerstoffatome weisen einen Dy3-O-Abstand von 2,298(3) bis 2,404(2) Å mit einem Mittelwert von 2,36 Å auf. Dieser Wert ist ähnlich den Dy-O-Abständen vom achtfach-koordinierten Dysprosiumatomkomplex mit *N*-(2,6-Dimethylphenyl)oxamatoliganden, in dem Abstände zwischen 2,340(2) und 2,407(2) Å gemessen werden (Schema 1.7, Abschnitt 1.4.2).^[154] Die Koordinationspolyeder der Dysprosiumatome sind in Abbildung 3.13 abgebildet.

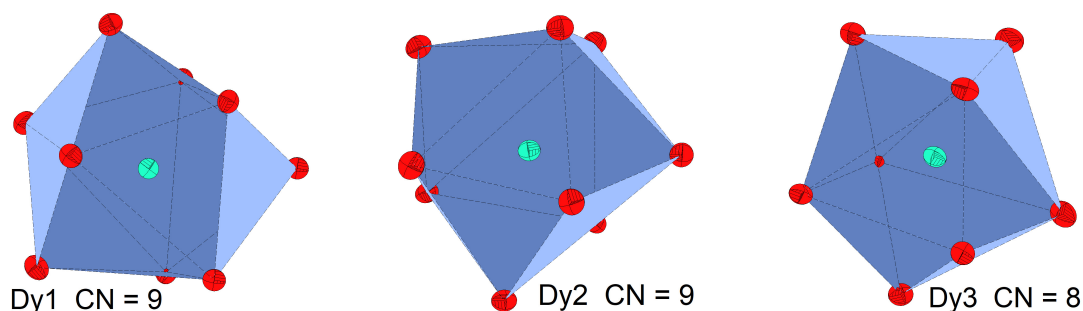


Abbildung 3.13: Koordinationspolyeder der Dysprosiumatome Dy1 (links), Dy2 (mitte) und Dy3 (rechts) in $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]^{14}$.

Die Atome Dy2 und Dy1 sind jeweils von neun Sauerstoffatomen umgeben, deren Koordinationspolyeder nach *Continuous Shape Measures calculation*-Analyse^[270] als dreifach überkapptes trigonales Prisma (D_{3h}) oder als Muffin (C_s) beschrieben werden. Die Bindungsabstände von Dy2 zu den Sauerstoffatomen beträgt zwischen 2,347(2) und 2,543(3) Å mit einem Durchschnitt von 2,41 Å. Vier Sauerstoffatome stammen von zwei, bezüglich dieses Zentralatoms chelatisierend bindenden Oxamateinheiten, wovon eine zusätzlich verbrückend zu einem anderen Dysprosiumatom bindet. Weitere fünf koordinierende Sauerstoffatome stammen von zu diesem Atom monodentat bindenden Liganden, die zu anderen Metallzentren verbrücken. Für die Dy1-O-Bindungslängen werden im Mittel 2,40 Å und Werten zwischen 2,358(2) und 2,474(2) Å gemessen. Diese ähneln den Abständen in einem Komplex mit neunfachkoordiniertem Dysprosiumatom und verbrückenden Oxalatoliganden mit Dy-O-Bindungslängen von im Durchschnitt ebenfalls 2,40 Å.^[271] Diese sind länger als die Dy3-O-Bindungslängen des achtfach koordinierten Zentralatoms. Die Vergrößerung von M-O-Abständen bei Vergrößerung der Koordinationszahl ist oftmals beobachtet worden und wird in Untersuchungen zum „Druck-Abstands-Paradoxon“ beschrieben.^[272] Dy1 wird von drei Liganden chelatisie-

rend und verbrückend von jeweils zwei Sauerstoffatomen gebunden, die drei weiteren Dy1-O-Bindungen stammen von zu Dy1 monodentaten, verbrückenden Liganden. Etwaige Abweichungen der Polyeder und die Varianz der Dy-O-Bindungslängen werden in erster Linie durch die starre Geometrie der *N,N*-Diethyloxamatoliganden verursacht.

Die zentralen Dysprosiumatome bilden eine Zick-Zack-Kette mit Abständen von 3,9043(5) (Dy3-Dy2), 3,7934(5) (Dy2-Dy1) bzw. 3,8911(5) Å (Dy1-Dy1') zwischen den Metallzentren. Diese sind etwas länger als die Abstände, die für ebenfalls hexanukleare, kürzlich publizierte Dysprosiumkomplexe mit auf Schiff'sche Basen basierten Polyhydroxylianden gefunden wurden.^[273] Diese weisen Abständen zwischen 3,507 bis 3,809 Å bzw. 3,563 bis 3,756 Å auf und werden in der Literatur als *Single Molecular Magnets* mit einer Sessel-Konformation der Dysprosiumatome und ferromagnetischen Kopplungen beschrieben.^[273]

Die *N,N*-Diethyloxamatoliganden in Komplex **14** weisen unterschiedliche Koordinationsmodi auf, welche in Abbildung 3.14 gezeigt sind.

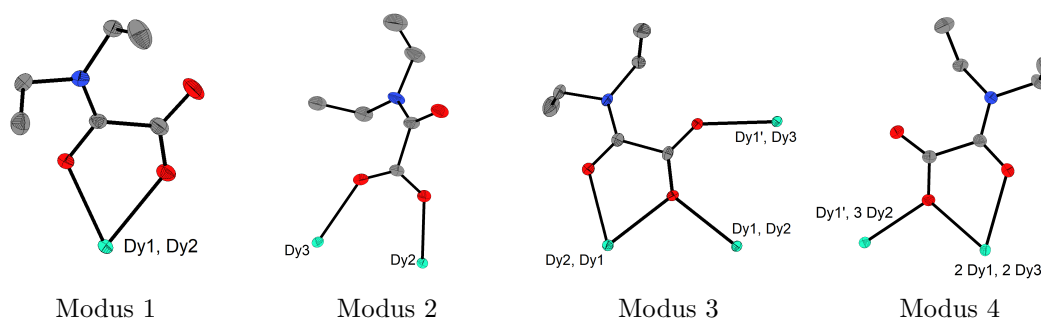


Abbildung 3.14: Koordinationsmodi der Liganden im $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{18}]$ **14**. Fehlordnungen und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Mittlere Torsionswinkel zwischen den Ebenen definiert durch die Amid- und Carboxylateinheiten: Modus 1: 17° ($3,9(3)^\circ$ und $29,9(4)^\circ$), Modus 2: $78,2(4)^\circ$, Modus 3: 15° ($10,3(2)^\circ$ und $20,6(2)^\circ$), Modus 4: 25° (Werte zwischen $8,2(5)^\circ$ und $37,0(4)^\circ$).

Der Koordinationsmodus 1 zeichnet sich dadurch aus, dass der Ligand nur ein Dysprosiumatom über ein Sauerstoffatom der Carboxylat- und das Sauerstoffatom der Amideinheit koordiniert. Dieser Koordinationstyp des Liganden ist in dem Molekül viermal vorzufinden. Im Modus 2 koordinieren zwei Liganden zwei unterschiedliche Dysprosiumatome verbrückend über die unterschiedlichen Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe. Die Amidgruppe ist in diesem Fall an keiner Bindung zu einem Metallatom beteiligt, wodurch eine nicht metallbeeinflusste Rotation der funktionellen Gruppen möglich ist. Wegen der Abstoßung der Atome in der Amid- und Carboxylatfunktion wird in diesem Ligandenmodus mit $78,2(4)^\circ$ die größte Torsion der beiden Ebenen, die über die funktionellen Gruppen definiert werden, beobachtet.

Der dritte Koordinationsmodus des Liganden tritt ebenfalls vier mal pro Molekül auf. Hier wird ein Dysprosiumatom zweifach von dem Sauerstoffatom der Amid- und einem

der Carboxylatgruppe gebunden, während dasselbe Sauerstoff der Carboxylatgruppe zu dem benachbarten Dysprosiumatom verbrückt. Ein drittes Dysprosiumatom wird über das andere Sauerstoffatom der Carboxylatbindung koordiniert.

Im Modus 4 koordinieren die *N,N*-Diethyloxamatgruppen ähnlich dem Modus 3. Nur bindet hier das zweite Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe kein weiteres Metallatom. Dieser Ligandenmodus wird in der Molekülstruktur von $[\text{Dy}_6(\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2)_{18}]$ **14** acht mal pro Molekül gefunden.

Auffällig, neben der unterschiedlichen Torsion der Ebenen zwischen Amid- und Carboxylatgruppe für den Ligand in Bindungsmodus 2, ist ebenfalls die hohe Varianz der beschriebenen Torsionswinkel der anderen Liganden. Während für den Modus 1 ein nahezu planarer Torsionswinkel von $3,9(3)^\circ$ gemessen wird, liegt dieser für Modus 4 bei einer Ligandeneinheit bei $37,0(4)^\circ$. Im Vergleich dazu werden im literaturbekannten Tetrakis{*N*-(2,6-dimethylphenyl)oxamato}dysprosiumation Torsionswinkel dieser Ebenen zwischen $1,1^\circ$ und $11,8^\circ$ gefunden und sind durchschnittlich mit 7° ^[154] deutlich kleiner im Vergleich zu durchschnittlichen 27° in der Struktur der Verbindung **14**. Dies ist auf die verbrückende Koordination zu anderen Dysprosiumatomen zurückzuführen, die der Planarisierung der Liganden entgegenwirken. Dazu beruht die Koordination zu Lanthanoidionen vorwiegend auf Coulomb-Wechselwirkungen und wird, wegen der großen Diffusität der *f*-Orbitale, nur geringfügig von diesen beeinflusst, was ein Unterschied zu den Komplexen der *p*- und *d*-Blockmetalle darstellt.

Die Bindungslängen der C-C-Bindungen entsprechen der von Einfachbindungen, teilweise sind diese aufgrund der Abstoßung der funktionellen Gruppen geringfügig verlängert. Die weiteren Bindungslängen der Amid- und Carboxylatgruppen zeigen dieselben Effekte, wie die, der zuvor betrachteten Strukturen, wobei durch sterische Effekte und verbrückend bindende Sauerstoffatome eine größere Varianz in den Bindungslängen beobachtet wird.

Zusammen mit den Ergebnissen aus Vorarbeiten, in denen für Tm^{3+} und Lu^{3+} gezeigt werden konnte, dass Seltenerdmetallionen in Gegenwart von vier Äquivalenten des *N,N*-Diethyloxamatoliganden at-Komplexe bilden,^[100] konnte ein Einblick in den Extraktionsprozess mit *N,N*-diorganooxamatbasierten ILs erhalten werden. Werden drei Äquivalente eines Oxamatextraktors bei der Extraktion von Seltenerdmetallionen aus wässriger Lösung eingesetzt, werden neutrale, oligonukleare Komplexe extrahiert. Bei der Zugabe eines weiteren Äquivalents des Oxamatextraktors bilden sich at-Komplexe (Abbildung 3.15).

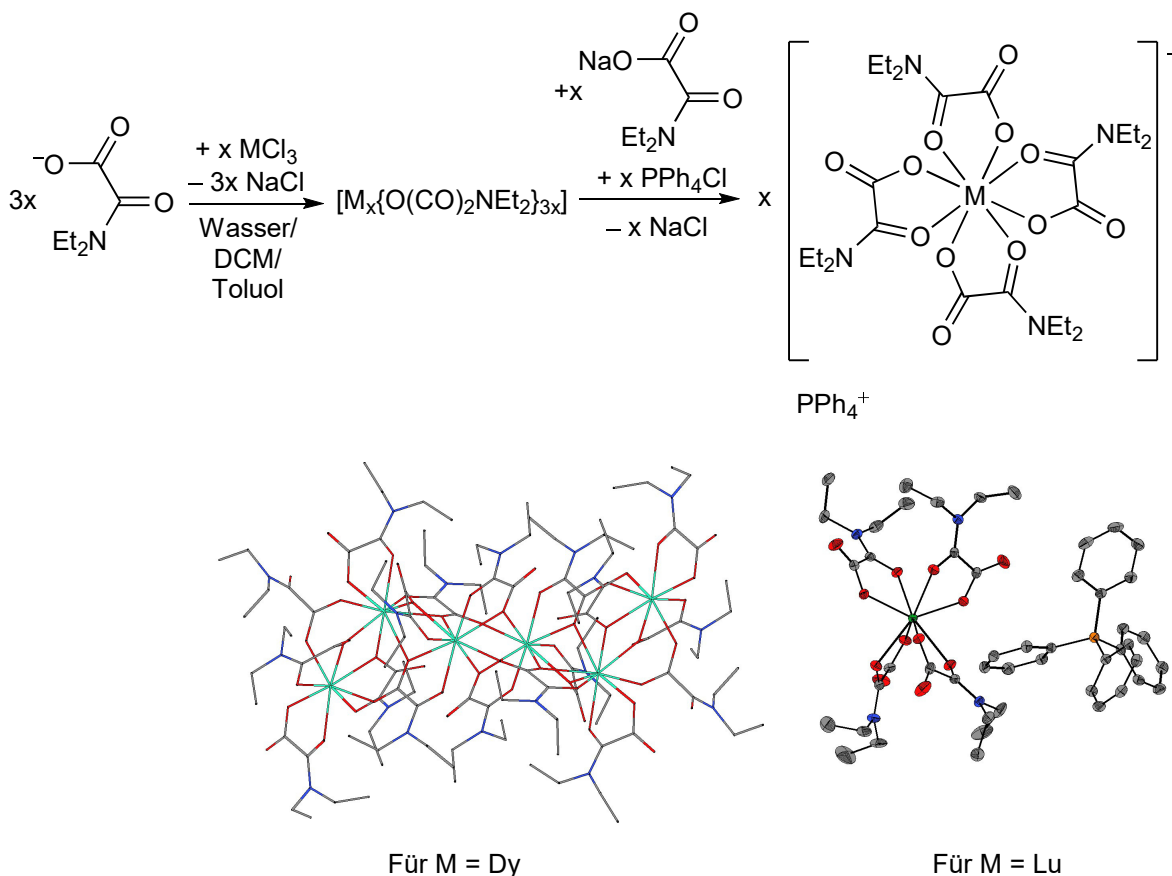


Abbildung 3.15: Koordinationschemie der Seltenerdmetallionen mit *N,N*-Diethyloxamatoliganden. Der dargestellte at-Komplex (M = Tm, Lu) konnte in Vorarbeiten synthetisiert und die Struktur kristallographisch aufgeklärt werden.^[100]

Darüber hinaus konnten einige weitere Koordinationsverbindungen mit *N,N*-Diorganooxamatoliganden dargestellt und charakterisiert werden, bei denen ein dynamischer Austausch der Bindungsmodi beobachtet werden kann, was im Hinblick auf den Extraktionsprozess zu beachten ist.

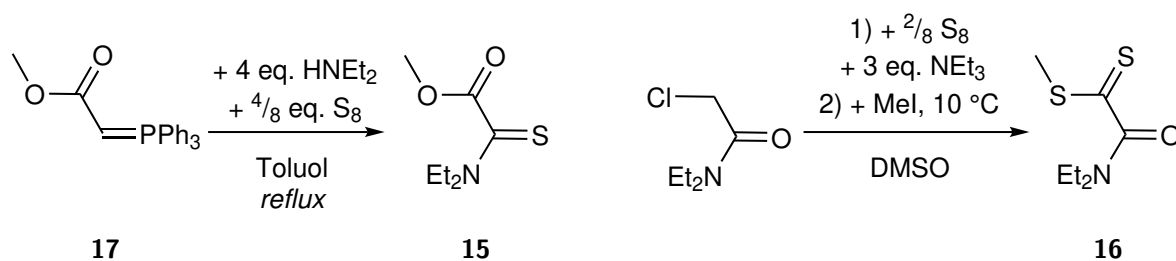
Diese Ergebnisse untermauern und ergänzen die Ergebnisse zur Extraktion von Metallkationen mit Oxamatanionen von AXEL BRAAM.^[22,23]

3.2 Ionische Flüssigkeiten der *N,N*-Diorganothiooxamate und deren Koordinationschemie

3.2.1 Darstellung von *N,N*-Diorganothiooxamaten

Neben den Untersuchungen zur Koordinationschemie von *N,N*-Diorganooxamaten sollten neue *N,N*-diorganothiooxamatbasierte ILs dargestellt werden und deren Koordinationschemie an thiophilen und oxophilen Metallionen untersucht werden. Dabei stand der mögliche Einsatz als selektiver Extraktor für thiophile Ionen im Fokus.

Zunächst wurden die Ester des *N,N*-Diethylmonothiooxamats **15** und des *N,N*-Diethyldithiooxamats **16** analog zu Literaturvorschriften dargestellt.^[274,275] Für die Darstellung vom 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15** wurde 2-(Triphenylphosphoranyliden)essigsäuremethylester **17** nach RUTGER *et al.* dargestellt^[276] und mit Diethylamin und Schwefel in siedendem Toluol umgesetzt (Schema 3.11, links).

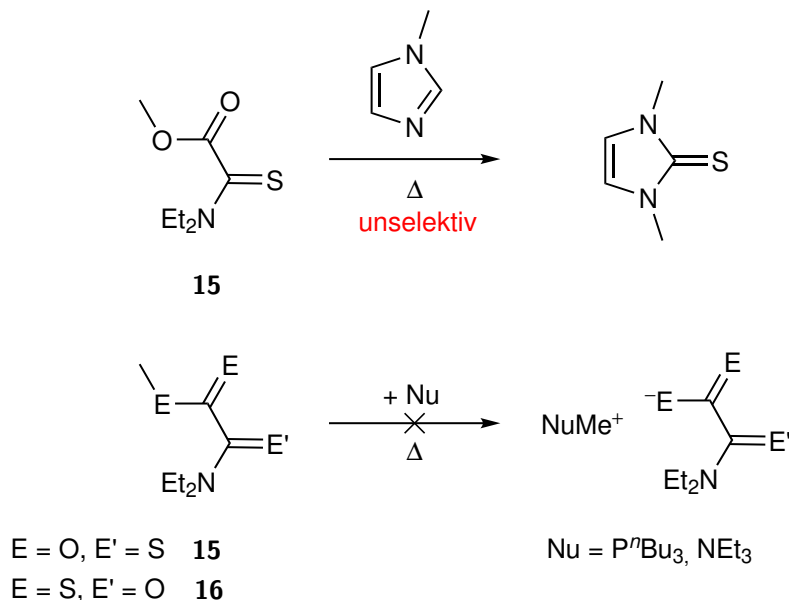


Schema 3.11: Darstellung von dem 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15** (links) und dem 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16**^[275] (rechts).

Die Darstellung des 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylesters **16** erfolgte ausgehend von 2-Chlor-*N,N*-diethylacetamid^[277] und Schwefel in Gegenwart von Triethylamin als Base in DMSO (Schema 3.11, rechts). Das erhaltene Zwischenprodukt wurde *in situ* mit Iodmethan methyliert, um den Ester **16** zu erhalten. Verbindung **16** ist literaturbekannt, wurde aber bisher nur IR- und UV/Vis-spektroskopisch (UV/Vis = Ultraviolettes und sichtbares (Licht)) charakterisiert.^[275] Die analytischen Daten wurden um die NMR-spektroskopischen, massenspektrometrischen und elementaranalytischen Daten ergänzt, die aus Abschnitt 7.4.2 zu entnehmen sind.

Durch Umsetzen der dargestellten Ester mit verschiedenen Nucleophilen sollte eine Methylübertragung analog der Darstellung von ILs mit Methylcarbonat- oder Oxamat-anion erfolgen, wie in Abschnitt 1.3.1 beschrieben. Die Methylübertragung auf Nucleophile bei erhöhten Temperaturen ohne Lösungsmittel, wie von BRAAM für die *N,N*-Diorgano-*O*-methyloxamate beschrieben,^[22] konnte nicht auf die hier untersuchten Systeme übertragen werden. Bei der Reaktion mit 1-Alkyl-2*H*-imidazolen wurde als Nebenreaktion die Übertragung der Schwefelatome auf das Nucleophil beobach-

tet. So sublimierte beim Erhitzen im Vakuum nach der Reaktion des Esters **15** mit 1-Methyl-2*H*-imidazol 1,3-Dimethyl-2*H*-imidazol-2-thion als kristalline Verbindung aus dem Reaktionsgemisch. Dies bedeutet, dass zwar eine Methylübertragung erfolgte, aber gleichzeitig auch eine Übertragung des Schwefels stattfand (Schema 3.12).



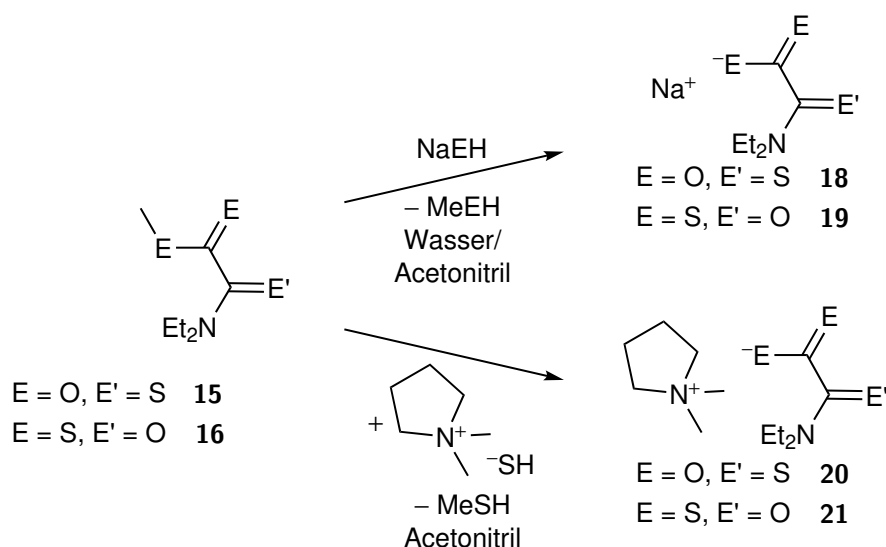
Schema 3.12: Versuchte Methylübertragung zu *N,N*-Diethylmonothiooxamaten und *N,N*-Diethyldithiooxamaten aus 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15** und 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16** mit unterschiedlichen Nucleophilen.

Dies könnte sich durch Deprotonierung des Imidazoliumions und nukleophilen Angriff des entstehenden NHC am Thiooxamat erklären lassen. Der genaue Reaktionsmechanismus war nicht aufzuklären, da in der Reaktionslösung mehrere nicht identifizierbare Nebenprodukte beobachtet wurden. Bei der Umsetzung mit Tributylphosphin oder Triethylamin konnten keine selektiven Reaktionen beobachtet werden. Die Umsetzungen lieferten ausschließlich Produktgemische, die nicht weiter identifiziert werden konnten.

Die Synthese der Natriumsalze aus den Estern **15** und **16** war dahingegen erfolgreich (Schema 3.13).

Im Fall des *N,N*-Diethylmonothiooxamatesters **15** erfolgte eine Verseifung mit Natriumhydroxid zum Natriumsalz **18**. Ebenso konnte das Natriumsalz des *N,N*-Diethyldithiooxamats **19** aus der Reaktion von dem Ester **16** mit Natriumhydrogensulfid nach Schema 3.13 bei Raumtemperatur erhalten werden. Diese beiden Salze **18** und **19** konnten über HRMS nachgewiesen und die Selektivität der Reaktion NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Allerdings konnten nicht alle Hydratmoleküle entfernt werden. Wahrscheinlich wechselwirken die Kationen und Anionen zu stark mit Wasser.

Bei der Umsetzung des Salzes **18** per Salzmetathese mit 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumbromid konnte kein sauberes Produkt isoliert werden. Die Daten der Elementaranalytik deuten darauf hin, dass große Mengen Natriumbromid in der Probe vor-



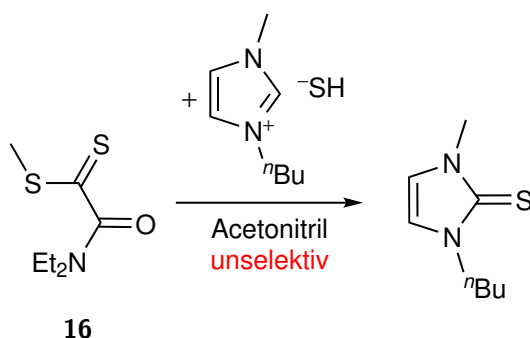
Schema 3.13: Reaktionen zu *N,N*-Diethylmonothiooxamaten und *N,N*-Diethyldithiooxamaten aus 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15** und 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16**.

handen sind. Auch durch Extraktion des Produkts mit DCM, Acetonitril oder Toluol und Kristallisation aus diesen Lösungsmitteln konnten diese Verunreinigungen nicht entfernt werden. Allerdings fand die Übertragung des Schwefelatoms vom *N,N*-Monothiooxamation auf das Imidazoliumion, wie es bei den Methylübertragungsreaktionen bei erhöhten Temperaturen beobachtet wurde, in dieser Umsetzung bei Raumtemperatur nicht statt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die Synthese halogenid- und wasserfreier ILs auf die Hydrogensulfide organischer Kationen zurückgegriffen. GUSCHLBAUER beschrieb in seiner Masterarbeit die Synthese von Dimethylpyrrolidiniumhydrogensulfid.^[278] Dieses liefert neben einem Nukleophil, das bereits bei Raumtemperatur mit den Estern **15** und **16** reagiert, ein Kation, welches selbst nicht direkt an der Reaktion teilnimmt. Das Nebenprodukt Methanthiol ist flüchtig und kann aus dem Reaktionsgemisch im Vakuum entfernt werden. Bei der Reaktion wurde eine starke Grünfärbung der Lösung beobachtet, die auf die Bildung von Oligosulfiden hinweist. Der dauerhafte Farbwechsel zu gelb, auch bei leichtem Erwärmen der Reaktionslösung, weist auf vollständigen Umsatz der Reaktanden hin. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen der Rückstände mit unpolaren Lösungsmitteln konnten die ILs Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethylmonothiooxamat **20** und Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethyldithiooxamat **21** isoliert werden. Beide Verbindungen kristallisierten nach einigen Stunden bei Raumtemperatur und wurden über NMR-, IR-Spektroskopie, Elementaranalytik und HRMS identifiziert. Ersteres liegt als blassgelber Feststoff vor, zweites als dunkelroter zerfließlicher Feststoff.

Die thermischen Eigenschaften wurden mithilfe von TGA/SDTA-Messungen bestimmt. Die IL **20** weist eine Schmelztemperatur von 84 °C und eine Zersetzungstemperatur von 180 °C auf, Verbindung **21** eine Schmelztemperatur von 61 °C und eine Zersetzungstemperatur von 184 °C. Somit liegen die Werte für T_d in einem ähnlichen Bereich, wobei die Zersetzung in der SDTA über einen endothermen Prozess erfolgt. Die niedrigere Schmelztemperatur vom *N,N*-Diethyldithiooxamatsalz **21** lässt sich durch die bessere Ladungsverteilung über die größeren Schwefelatome der Dithioacetatgruppe im Gegensatz zu der Acetateinheit und auf die damit verbundene geringere Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zurückführen. Beide ILs sind in Lösung an Luft längere Zeit stabil, während das Pyrrolidiniumsalz des *N,N*-Diethyldithiooxamats **21** an Luft extrem hygroskopisch ist.

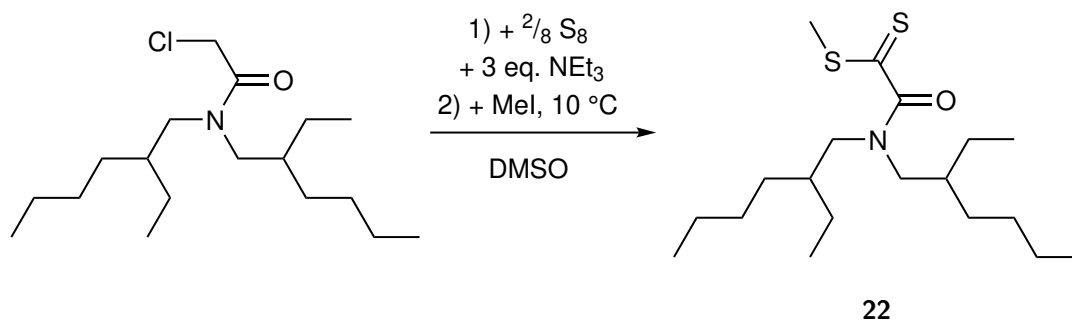
Eine Umsetzung des 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylesters **16** mit dem Hydrogensulfid des 1-Butyl-3-methylimidazoliumions war wiederum nicht selektiv. Schon bei Raumtemperatur erfolgt die Übertragung von Schwefel auf das Kation unter Bildung des Thions (Schema 3.14).



Schema 3.14: Umsetzungen von 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylesters **16** mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfid.

Darüber hinaus wurde der 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **22** dargestellt, um daraus eine besonders hydrophobe IL mit *N,N*-Dithiooxamatanion herzustellen. Die Synthese des Eduktes, visualisiert in Schema 3.15, erfolgte analog zur Darstellung von Verbindung **16** aus dem literaturbekannten 2-Chlor-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamid.^[279]

Die weitere Umsetzung des Esters **22** mit Dimethylpyrrolidiniumhydrogensulfid zeigte eine analoge Färbung der Reaktionslösung, wie bei der Reaktion des Esters des *N,N*-Diethyldithiooxamats **16**. Es konnte aber kein sauberes Produkt isoliert werden, da für das Entfernen nicht reagierter Edukte, Nebenprodukte und des Lösungsmittels im Vakuum zu hohe Temperaturen benötigt wurden und diese Verunreinigungen aufgrund der Löslichkeiten nicht durch Waschen entfernt werden konnten.

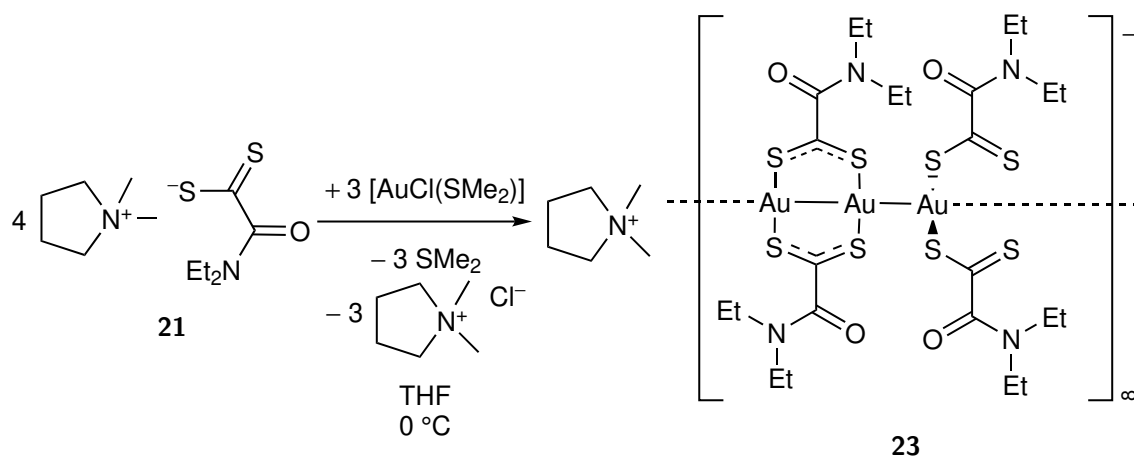

 Schema 3.15: Darstellung von 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **22**.

3.2.2 Koordinationschemie von *N,N*-Diorganothiooxamationen an Edelmetallionen

3.2.2.1 Umsetzungen mit Gold(I)salzen

Die Umsetzung von drei Äquivalenten der dargestellten IL **21** mit Gold(III)chlorid verlief unselektiv unter Zersetzung der Dithiooxamatgruppe. Dies ist vermutlich auf die Reduktion zu Au^+ und die Oxidation des Liganden zurückzuführen. Da Gold in Wasser in Form von Gold(III) vorliegt,^[9] kann dieser Ligand nicht zur Extraktion von Gold aus dem Meerwasser eingesetzt werden.

Die Umsetzung mit 0,75 Äquivalenten Chlorido(dimethylsulfid)gold war hingegen in THF bei 0 °C erfolgreich (Schema 3.16). Bei Zugabe der Au^+ -Lösung zu der Lösung des Liganden, verfärbte sich diese sofort braun. In der Reaktionslösung konnte die Bildung verschiedener Goldkomplexe des *N,N*-Diethyldithiooxamats über ESI-HRMS nachgewiesen werden. Zu beobachten waren u.a. die Fragmente $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_2]^-$, $[\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_3]^-$, $[\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_4]^{2-}$ und $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_4]^-$, die z.T. mit Dimethylpyrrolidiniumionen als positiv geladene Aggregate detektiert wurden. Diese Ergebnisse weisen auf die Bildung von oligonuklearen Komplexen hin. Nachdem ausgefallenes Dimethylpyrrolidiniumchlorid durch Filtration entfernt und das Filtrat


 Schema 3.16: Darstellung des Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}triauxuratpolymer **23**.

mit Hexan überschichtet wurde, kristallisierte das Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}trauratpolymer **23** in Form brauner Kristalle, die je nach einfallendem Licht grün oder rot schimmerten.

Die Verbindung **23** wurde mittels ESI-HRMS, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. NMR-spektroskopische Daten konnten wegen der schlechten Löslichkeit des Produkts nicht erhalten werden. Die polynukleare Struktur wurde über Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Bei der Synthese sollte nicht Gold(I)chlorid verwendet werden. Zwar konnte die Bildung des Polymers beobachtet werden, jedoch führt die schlechte Löslichkeit des Gold(I)chlorids in vielen organischen Lösungsmitteln zu einer Passivierung ungelöster AuCl-Partikel während der Reaktion, was wiederum zu Nebenreaktionen führt. Wenn die Stöchiometrie der Reaktion von vier Äquivalenten des Ligandsalzes **21** und drei Äquivalenten Chlorido(dimethylsulfid)gold nicht genau eingehalten wird, kann das Produkt nicht sauber kristallisiert und isoliert werden.

Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 3.16 veranschaulicht. In der asymmetrischen Einheit befinden sich sechs Goldatome, acht *N,N*-Diethyldithiooxamatoliganden und zwei Dimethylpyrrolidiniumionen, wovon eines im Verhältnis 77/23 fehlgeordnet ist. Die Goldatome und die *N,N*-Diethyldithiooxamatoliganden bilden ein über auro-

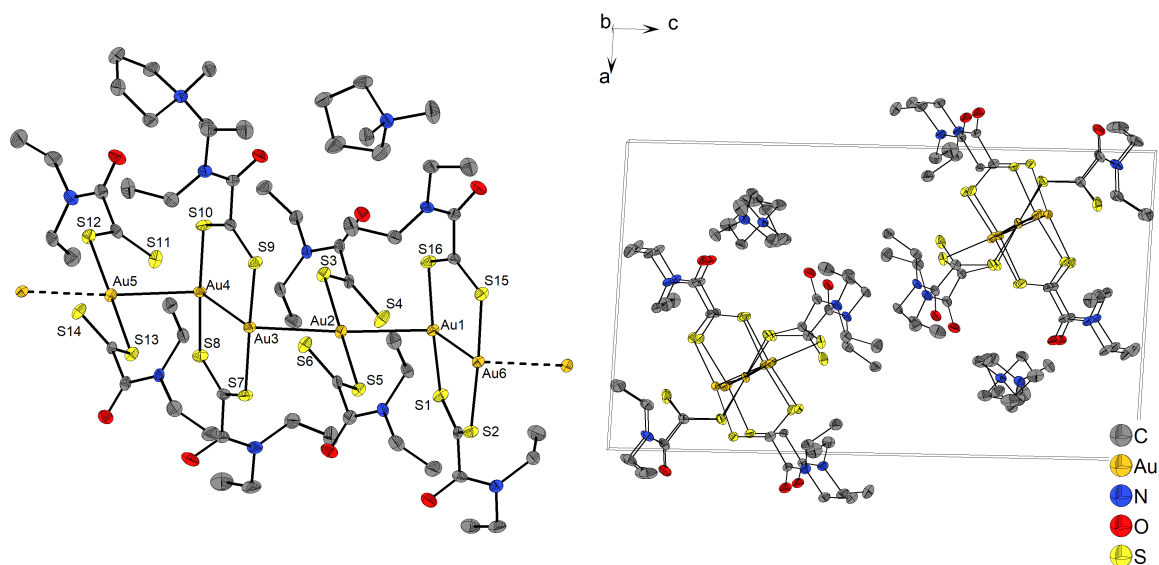


Abbildung 3.16: Struktur des Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}trauratpolymers **23**. Links die asymmetrische Einheit mit zwei kristallographisch unabhängigen Einheiten der Repetiereinheit $C_6H_{14}N[Au_2(S_2CCONET_2)_2Au(S_2CCONET_2)_2]$, rechts das Packungsdiagramm mit Blick entlang der *b*-Achse. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. °: Au1-Au2 2,9538(5), Au2-Au3 2,9412(5), Au3-Au4 2,8844(5), Au4-Au5 2,9353(5), Au5-Au6 2,9851(5), Au1-Au6 2,8756(5), Au1-S1 2,3064(14), Au1-S4 3,1639(14), Au1-S16 2,3058, Au2-S3 2,3067(14), Au2-S5 2,3004(14), Au3-S6 3,3602(14), Au3-S7 2,3063(14), Au3-S9 2,3149(14), Au4-S8 2,3055(14), Au4-S10 2,2933(14), Au4-S11 2,9599(14), Au5-S12 2,2943(14), Au5-S13 2,3041(14), Au6-S2 2,3020(13), Au6-S14 3,0011(13), Au6-S15 2,3117(14), Au6-Au1-Au2 109,408(13), Au1-Au2-Au3 176,318(15), Au2-Au3-Au4 114,534(14), Au3-Au4-Au5 107,157(13), Au4-Au5-Au6' 174,026(15), Au5'-Au6-Au1 101,687(13).

phile Au-Au-Kontakte verbundenes 1D-Koordinationspolymer, das pro drei Goldatome eine negative Ladung aufweist. Mit den Pyrrolidiniumkationen kristallisiert es in der Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei das Polymer entlang der *b*-Achse ausgerichtet ist (Abbildung 3.16, rechts).

Die Goldatome bilden eine Zick-Zack-Kette und sind in erster Näherung jeweils von zwei Goldatomen der Kette und zwei Schwefelatomen umgeben. Die Goldatome Au1 und Au6 bzw. Au3 und Au4 werden von je zwei Dithiocarboxylateinheiten verbrückt und weisen eine wippenförmige Koordination auf, wodurch ein Winkel in der Zick-Zack-Kette von 101,687(13) und 114,534(14)° mit im Mittel 108,2° verursacht wird. Dieser Winkel kann über schwache Gold-Schwefel Wechselwirkungen (Au1-S4, Au3-S6, Au4-S11 bzw. Au6-S14) zu nicht koordinierenden Schwefelatomen von Dithiocarboxylatgruppen erklärt werden. Diese Au-S-Abstände in der geladenen Verbindung **23** betragen im Mittel 3,12 Å. Ein ähnlicher Winkel wurde von AZANI *et al.* für ein ungeladenes Pentyldithiocarboxylatogold(I)koordinationspolymer beobachtet, bei dem die Winkel der Goldkette u.a. auf Au-S-Wechselwirkungen mit Abständen von 3,48 bis 3,52 Å zwischen nicht benachbarter Einheiten zurückgeführt werden.^[280]

Der Au-Au-Abstand, der zwischen zwei über Liganden verbrückte Metallatome gemessen wird, beträgt durchschnittlich 2,880 Å und ist kleiner als der Abstand der Schwefelatome eines nicht koordinierten *N,N*-Diorganodithiooxamats mit 3,0303(11) Å, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Dieses Verhalten bestätigt die Wechselwirkungen der Goldatome untereinander. In den verbrückend bindenden Liganden ist der S-S-Abstand mit durchschnittlich 3,07 Å etwas länger als in der nicht koordinierten Dithiooxamateinheit, begründet in der Herabsetzung der Schwefel-Kohlenstoff-Bindungsordnung durch die Koordination des Metallatoms.

Die Atome Au2 und Au5 sind neben den Gold-Gold-Kontakten von zwei monodentaten Ligandfragmenten koordiniert, sodass sie insgesamt verzerrt quadratisch planar von vier Atomen mit einem mittleren Au-Au-Au-Winkel von 175,2° umgeben sind. Durch die Koordination von je zwei Dithiocarboxylatoliganden an eines dieser Goldatome ist das Polymer negativ geladen. Auf die sechs Goldatome der asymmetrischen Einheit entfällt somit die Ladung -2 . Der Abstand der Atome Au2 und Au5 zu benachbarten Goldatomen beträgt durchschnittlich 2,954 Å und ist damit 7,4 pm länger als die Au-Au-Abstände zwischen den Ligandverbrückten Goldatomen. Diese Au-Au-Abstände sowohl für die Atome Au2 und Au5 als auch für Au1, Au3, Au4 und Au6 entsprechen typischen Abständen aurophiler Wechselwirkungen von Au^+ , bedingt durch Wechselwirkungen von *5d*- mit *6s*-Orbitalen.^[281,282]

Die Repetiereinheit des Polymers besteht aus drei Goldatomen, wovon je zwei über Liganden miteinander verbrückt sind und das dritte von zwei monodentaten Liganden umgeben ist. Außerdem ist in der Repetiereinheit ein Dimethylpyrrolidiniumkation vorhanden.

Die Au-S-Bindungslängen der unterschiedlichen Gruppen zeigen keine großen Unterschiede und betragen im Mittel 2,30 Å. Ähnliche Bindungslängen werden auch in einem tetranuklearen μ -Dithioacetatogoldkomplex^[283] oder in dinuklearen Dithiocarboxylatverbindungen^[284] beobachtet. Die dinuklearen Dithiocarboxylatverbindungen weisen ähnliche Strukturen, wie die verbrückend gebundene Einheit des Goldkomplexes **23** auf, wobei unter bestimmten Umständen auch oligo-, und polynukleare Komplexe über Gold-Gold-Wechselwirkungen kristallisieren (Abbildung 3.17).^[280,284–287] Verbindungen dieser Liganden mit einem negativ geladenem Rückgrat wie in Komplex **23** sind bisher aber nicht bekannt.

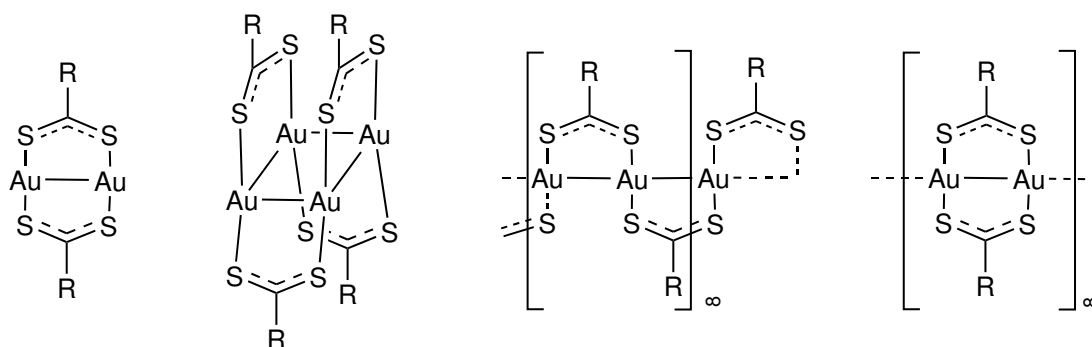
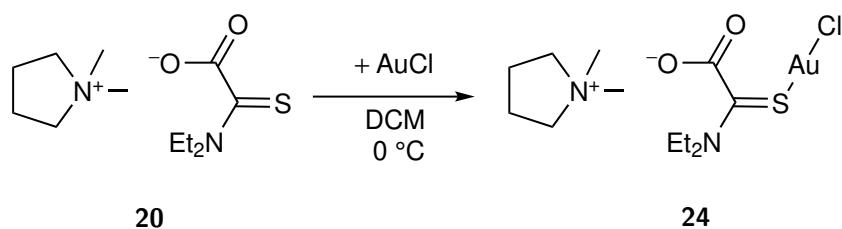


Abbildung 3.17: Schematische Visualisierung von literaturbekannten Beispielen für Strukturen von Dithiocarboxylato- und *N,N'*-Diorganodithiocarbamatogold(I)komplexen.^[280,283–287]

Die weiteren Eigenschaften der Liganden ähneln denen der *N,N*-Diethyloxamatokomplexe, wie sie bereits in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.7 diskutiert wurden.

Darüber hinaus konnte ein Goldkomplex ausgehend vom Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethylmonothiooxamat **20** und Gold(I)chlorid in THF dargestellt werden. Bei der Synthese sollte der Chloridoligand aus dem Komplex verdrängt werden und entstehendes Dimethylpyrrolidiniumchlorid aus der Lösung ausfallen. Der Ligand konnte trotz freier Koordinationsstellen den Chloridoliganden nicht vollständig verdrängen und der Chelateffekt und die Gitterenergie des Dimethylpyrrolidiniumchlorids reichen nicht aus, um den Energieverlust einer Substitution des Chloridoliganden durch ein Sauerstoffatom der Acetateinheit auszugleichen. Stattdessen wurde Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat **24** isoliert. Zur gezielten Darstellung des Komplexes wurde die Reaktion in DCM wiederholt, wie in Schema 3.17 abgebildet.

Das erhaltene Produkt **24** wurde über NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert. Die Ionen konnten über ESI-HRMS nachgewiesen und die Struktur kristallographisch aufgeklärt werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.18 veranschaulicht. Gemäß des Konzeptes der „harten und weichen Säuren und Basen“ (HSAB)^[288] erfolgt die Koordination des Goldatoms über das Schwefelatom des Liganden. Eine Wechselwirkung zu der Carboxylatfunktion wird, wie es bei ande-



Schema 3.17: Umsetzung von Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethylmonothiooxamat **20** mit Gold(I)chlorid unter Bildung des Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurats **24**

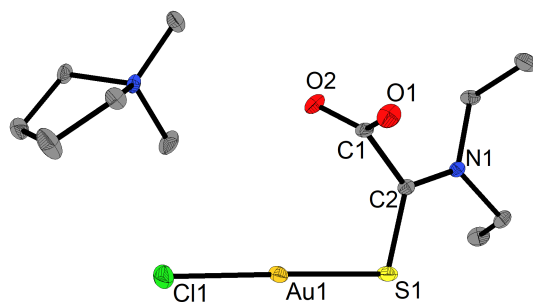


Abbildung 3.18: Molekülstruktur des Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurats **24** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. °: Au1-Cl1 2,2741(7), Au1-S1 2,2602(7), S1-C2 1,717(3), C1-C2 1,545(3), C2-N1 1,308(3), S1-Au1-Cl1 178,87(3), C2-S1-Au1 104,70(8).

ren Übergangsmetallkomplexen mit Monothiooxamatoliganden auftritt,^[159–163] nicht beobachtet. Dies ist in der präferierten linearen Koordination von Au^+ begründet. Die Goldatome der einzelnen Moleküle dieser Struktur sind nicht über aurophile Wechselwirkungen verbunden. Die Bindungslänge Au1-S1 ist mit 2,2602(7) Å ca. 4 pm kürzer als die Au-S-Bindungen in Komplex **23** und nur geringfügig kürzer als in einem Thioamidkomplex mit Au^+ , bei dem zwei Liganden das Zentralatom koordinieren (2,28–2,29 Å).^[289] Zu einem Komplex mit einem Thioamid- und einem Chloridoligand wird kein signifikanter Unterschied in der Au-S-Bindungslänge beobachtet, jedoch ist die Bindung des Goldatoms zum Chloratom in diesem literaturbekannten Komplex mit 2,299(4) Å^[290] im Vergleich zu Komplex **24** mit 2,2741(7) Å geringfügig länger. Die Bindungslängen der Thioamidgruppe zeigen nur geringe Abweichungen im Vergleich zu denen im Kaliumsalz vom *N,N*-Dimethylmonothiooxamat.^[156] Bei diesem literaturbekannten Salz wird die Thioamidgruppe nicht von dem Metallatom koordiniert, wechselwirkt aber über Wasserstoffbrücken mit Protonendonoren. Hierbei ist die C2-S1-Bindung in Komplex **24** um 3,7 pm verlängert im Vergleich zur nicht koordinierenden C-S-Bindung in diesem Kaliumsalz.^[156] Dies deutet auf einen höheren Einfachbindungscharakter hin, der durch die Koordination und die zusätzliche Bindung zum Metallatom bedingt ist.

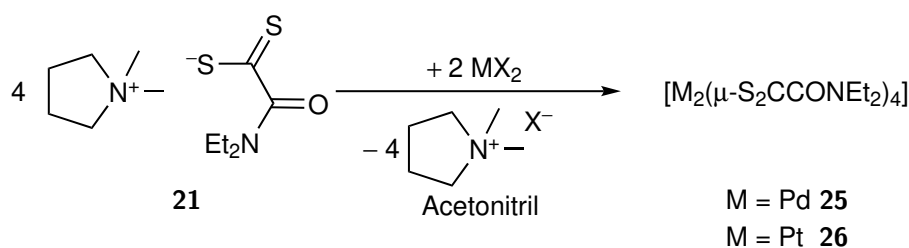
Die Bindungslänge C1-C2 zwischen den funktionellen Gruppen entspricht der einer Einfachbindung, sodass sich die Thioamid- und Carboxylateinheit gegeneinander ver-

drehen. Diese werden nicht durch eine Koordination in eine Ebene gezwungen, wodurch sich die Abstände der Sauerstoffatome zu den Ethylgruppen und dem Schwefelatom vergrößern. Der Winkel zwischen den Ebenen, die durch die funktionellen Gruppen aufgespannt werden, beträgt $86,7(2)^\circ$.

3.2.2.2 Umsetzungen mit Palladium(II)- und Platin(II)salzen

Bei der aufwendigen Trennung von Palladium und Platin werden sehr giftige Verbindungen benötigt und erzeugt.^[5] Um den potentiellen Einsatz der Dithiooxamat-ILs für die Separation zu testen, wurde die Koordinationschemie des *N,N*-Diethyldithiooxamats an Palladium und Platin untersucht.

Zu einer Probe von Palladiumbis(tetrafluoroborat) als Acetonitriladdukt wurde die in Acetonitril gelöste IL Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethyldithiooxamat **21** gegeben (Schema 3.18). Umgehend wurde das Ausfallen eines *N,N*-Diethyldithiooxamatopalladiumkomplexes beobachtet. Nach Filtration wurde der erhaltene orangebraune Feststoff mittels NMR-, IR-Spektroskopie, ESI-MS und Elementaranalytik charakterisiert. Bei der ESI-MS-Untersuchung aus einer Lösung in Methanol konnten die beiden Fragmente $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_2]$ und $[\text{Pd}_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_4]$ identifiziert werden, wobei nach Kristallisation aus DCM über Röntgenstrukturanalyse im Festkörper die Zusammensetzung $[\text{Pd}_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_4]$ **25** bestätigt wurde. Für den ähnlichen Dithioacetatokomplexe mit Palladium wurde in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einem mono- und dinuklearen Komplex von der Arbeitsgruppe ZANAZZI beobachtet.^[291] Ein solches Gleichgewicht kann auch für Verbindung **25** vorliegen, in NMR-Untersuchungen konnte aber nur ein Datensatz detektiert werden. Der mononukleare Komplex kann auch durch Fragmentierung während der MS-Untersuchung entstanden sein.



Schema 3.18: Umsetzungen von Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethyldithiooxamat **21** mit Pd^{2+} - und Pt^{2+} -Salzen. Für $\text{M} = \text{Pd}$: $\text{X} = (\text{MeCN})_2(\text{BF}_4)$, Br , für $\text{M} = \text{Pt}$: $\text{X} = \text{Cl}$.

Die Synthese kann auch ausgehend von Palladiumdibromid oder ausgehend von Platindichlorid zum platinanalogen Komplex **26** erfolgen. Dabei gehen die bei Raumtemperatur nur schlecht in Acetonitril löslichen Metaldihalogenide umgehend in Lösung und das entsprechende Produkt fällt aus.

Der Platinkomplex **26** konnte analog zur Verbindung **25** über ESI-MS als dinuklearer Komplex nachgewiesen werden, wobei ebenfalls literaturbekannt ist, dass mono- und

oligonukleare Dithiocarboxylatokomplexe des Platins in Lösung temperaturabhängig im Gleichgewicht stehen.^[292] Die Löslichkeit des Platinkomplexes **26** ist in den gängigen Lösungsmitteln gering, sodass die Signale der Dithiocarboxylat- und Amidgruppe in ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht detektiert werden konnten. Weiter wurde der Komplex durch IR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert und die Struktur über Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Da der Palladiumkomplex **25** gut in Chloroform löslich ist, während der Platinkomplex **26** aus Chloroform in Form gelbgrüner Nadeln auskristallisiert, wurde ein eins zu eins Gemisch von PdCl₂ und PtCl₂ in Acetonitril mit Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethyldithiooxamat **21** umgesetzt. Es wurde versucht die enthaltenen Metallionen durch Kristallisation aus Chloroform zu trennen, wobei allerdings keine Anreicherung eines der Metallionen im Kristallisat oder der überstehenden Lösung festgestellt werden konnte. Eine Ursache könnte die Bildung einer Mischverbindung der Metallionen sein, was durch eine schwarzgraue Farbe des Kristallisats angedeutet ist. Weder die charakteristische orangbraune Farbe von Komplex **25**, noch die gelbgrüne von **26** wurde beobachtet.

Bei der Trennung durch Kristallisation wird sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Verbindungen einstellen. Das Ausbilden eines thermodynamischen Gleichgewichtes verringerte auch bei Separationsexperimenten der Seltenerdmetallionen mit dialkyloxamatbasierten ILs die Selektivität, wie von BRAAM beobachtet, weshalb die Lanthanoide über eine kinetisch kontrollierte Zwei-Phasenextraktion aufgetrennt wurden.^[22] Da es sehr zeitaufwendig ist, diese kinetischen Parameter für eine Extraktion zu optimieren, wurde darauf in dieser Arbeit wegen der Erfolgsprognose verzichtet.

3.2.2.3 Kristallstrukturen von den Komplexen **25** und **26**

Der Palladiumkomplex **25** kristallisierte in Abhängigkeit des Lösungsmittels in zwei unterschiedlichen Modifikationen. Eine kristallisierte aus DCM in der tetragonalen Raumgruppe *P4/n* mit zwei kristallographisch unabhängigen Viertel Molekülfragmenten pro asymmetrischer Einheit. Die Gitterparameter betragen $a = b = 17,2787(9) \text{ \AA}$ und $c = 11,8285(7) \text{ \AA}$, wobei eine Ethylgruppe im Verhältnis 69/31 fehlgeordnet ist. Die zweite Modifikation kristallisierte aus Chloroform, wurde in der Raumgruppe *P4cc* gelöst und weist die Gitterkonstanten $a = b = 18,7961(8) \text{ \AA}$ und $c = 12,4253(5) \text{ \AA}$ auf. Ebenfalls befinden sich zwei unabhängige Viertel Molekülfragmente in der asymmetrischen Einheit. Eine Diethylamineinheit wurde im Verhältnis 56/44 fehlgeordnet verfeinert. Die Vergrößerung der Zelle kann mit dem Einbau eines Chloroformmoleküls pro asymmetrischer Einheit begründet werden. Die beiden Modifikationen der Verbindung sind in Abbildung 3.19 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 3.3 aufgelistet.

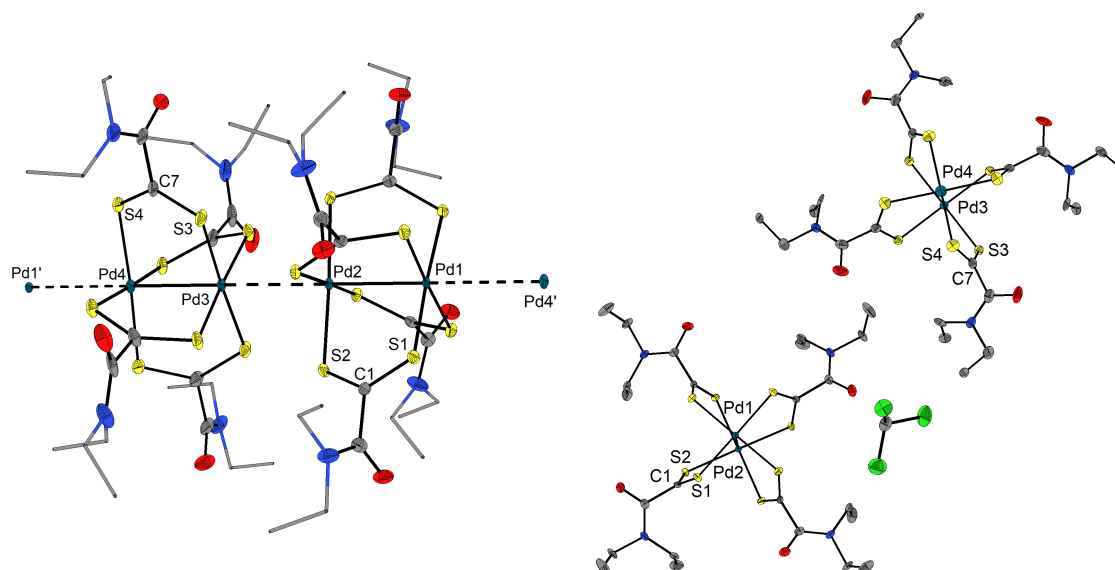


Abbildung 3.19: Molekülstrukturen von Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium **25**. Links: Modifikation ohne Lösungsmittelmolekül, rechts: Modifikation mit einem Chloroformmolekül pro asymmetrischer Einheit. Fehlorderungen und Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In beiden Modifikationen bilden vier *N,N*-Dithiooxamatoliganden und zwei Pd^{2+} -Ionen eine dinukleare Einheit. Die Palladiumatome werden von vier Schwefelatomen quadratisch planar koordiniert, während die Liganden über die Dithiocarboxylatgruppen die beiden Metallzentren als bidentater Ligand verbrücken. Dabei sind die Amidfunktionen nicht an der Koordination beteiligt. Die Abstände der Palladiumatome innerhalb einer

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen der Strukturen von **25**, **25** · CHCl_3 und **26** · CHCl_3 . S_{inter} und M_{inter} beschreiben intermolekulare Abstände zwischen zwei dinuklearen Einheiten. Für die S-S-Abstände wurden mehrere direkte intermolekulare Abstände bestimmt, da die Atome durch die *P*4-Achse vervielfältigt wurden.

Bindung	Länge in 25 /Å (M = Pd)	Länge in 25 · CHCl_3 /Å (M = Pd)	Länge in 26 · CHCl_3 /Å (M = Pt)
M1-M2	2,7395(3)	2,7397(8)	2,7785(8)
M2- M_{inter}	3,1476(2)	3,4730(8)	3,4072(8)
M3-M4	2,7537(2)	2,7547(8)	2,7633(7)
M4- M_{inter}	3,1878(2)	3,4580(8)	3,4224(7)
M1-S1	2,321(2)	2,3207(9)	2,306(2)
M2-S2	2,334(2)	2,3331(9)	2,321(2)
M3-S3	2,330(2)	2,3298(9)	2,312(2)
M4-S4	2,330(2)	2,315(2)	2,324(2)
S1-C1	1,671(5)	1,672(4)	1,670(9)
S2-C1	1,679(5)	1,678(4)	1,684(9)
S3-C7	1,677(5)	1,677(5)	1,671(8)
S4-C7	1,674(5)	1,671(5)	1,684(8)
S1-S2	3,045(2)	3,047(2)	3,054(3)
S2- S_{inter}	3,477(2)/3,555(2)	3,568(2)/4,049(2)	3,589(3)/3,889(3)
S3-S4	3,051(2)	3,052(2)	3,054(3)
S4- S_{inter}	3,473(2)/3,609(2)	3,624(2)/3,947(2)	3,527(3)/3,991(3)

Einheit betragen 2,7395(3) bzw. 2,7537(2) Å für Komplex **25**. Diese Werte weichen nur geringfügig untereinander ab und unterscheiden sich nicht signifikant von denen in der Struktur **25** · **CHCl₃**. Aufgrund der um 30,6 bzw. 29,7 pm kleineren Pd-Pd-Abständen im Vergleich zu den Abständen der Schwefelatome (S1-S2/S3-S4) in den angrenzenden Dithiocarboxylateinheiten verdrehen sich die Liganden wie ein Propellerflügel und es kann zwischen *P*- und *M*-Isomeren unterschieden werden. In den asymmetrischen Einheiten beider Palladiumstrukturen ist je ein Viertel dieser Isomere zu finden, die somit im Verhältnis eins zu eins in der Elementarzelle vorliegen. Die kürzeren Abstände der Palladiumatome weisen auf eine Wechselwirkung der Metallatome miteinander hin, was durch die Summe der Metallatomradien von 2,752 Å^[9] in elementarem Palladium bestätigt wird, die den gefundenen intramolekularen Pd-Pd-Abständen entspricht.

Die Pd-S-Bindungslängen liegen zwischen 2,315(2) und 2,334(2) Å für die beiden Strukturen **25** bzw. **25** · **CHCl₃** und variieren nur geringfügig. Die gleichen Bindungslängen werden auch für andere dinukleare Palladiumkomplexe mit Dithiocarboxylatoliganden (2,310(5) bis 2,329(1) Å).^[291,293,294] oder für mononukleare Palladiumkomplexe mit quadratisch planar koordinierten Zentralatomen (2,293(12) bis 2,347(13) Å) beobachtet.^[291,295–297]

Die S-C-Bindungslängen der Dithiocarboxylatgruppen unterscheiden sich nicht signifikant und entsprechen denen einer ungebundenen Dithiocarboxylateinheit einer *N,N*-Diorganodithiooxamatgruppe (siehe Abschnitt 3.2.3). Dies lässt darauf schließen, dass keine oder kaum Bindungen mit π -Charakter zwischen Metallatom und Ligand auftreten.

Der Platinkomplex **26** · **CHCl₃** wurde ebenfalls aus Chloroform kristallisiert und ist isostrukturell zum Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium · Chloroform **25** · **CHCl₃**. Eine Ethylgruppe ist im Verhältnis 51/49 fehlgeordnet und die Gitterparametern der Struktur sind $a = b = 18,8098(7)$ Å und $c = 12,3713(5)$ Å. Die Molekülstruktur der dimeren Einheiten ist in Abbildung 3.20 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen sind Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Während die intramolekularen Pt-Pt Abstände mit 2,7633(7) bzw. 2,7785(8) Å im Mittel um 2,4 pm geringfügig länger sind als die entsprechenden Pd-Pd-Abstände in Komplex **25** · **CHCl₃**, variieren die weiteren Bindungslängen der molekularen Einheit nicht signifikant. Die intramolekularen Pt-Pt-Bindungslängen sind nur geringfügig länger als die Summe der Metallatomradien für elementares Platin (2,746 Å^[9]).

Die Pt-S-Abstände (zwischen 2,306(2) und 2,324(2) Å) sind ähnlich zu denen literaturbekannter, dinuklearer Platinkomplexe von Dithiocarboxylaten^[298,299] oder zu denen mononuklearer Dithiocarbamatokomplexe.^[300,301]

Darüber hinaus zeigen die Kristallstrukturen der Verbindung **25** und **26** ein interessantes Packungsverhalten, das in Abbildung 3.21 veranschaulicht ist. In diesen Kristallstrukturen liegen die Moleküle übereinander gestapelt vor, sodass die Metalla-

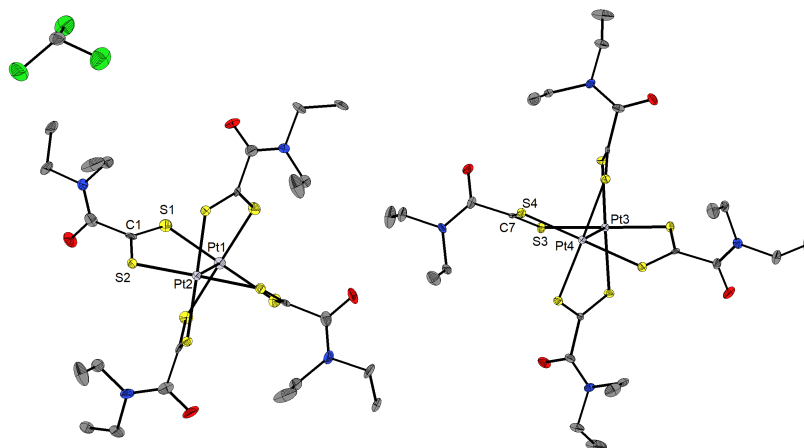


Abbildung 3.20: Molekülstruktur von Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin · Chloroform **26** · CHCl_3 . Fehlordnungen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

tome eine Kette bzw. einen Kanal bilden, bei dem sich *P*- und *M*-Isomere abwechseln. Die organischen Reste sind nach außen gerichtet, wobei die Moleküle in der Struktur von **25** direkt benachbart sind, während sich in den Strukturen von **25** · CHCl_3 und dem isostrukturellen **26** · CHCl_3 die Chloroformmoleküle zwischen den Komplexeinheiten befinden. Bei Blickrichtung entlang der *a*-Achse zeigt sich, dass die einzelnen Kanäle bezüglich ihrer Höhe versetzt zueinander stehen (Abbildung 3.21, rechts).

Besonders interessant ist, dass der Pd-Pd-Abstand in der Struktur **25** ohne kokristallisierendes Lösungsmittelmolekül mit im Mittel $3,168 \text{ \AA}$ kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien mit $3,2 \text{ \AA}^{[9]}$ ist. Die entsprechenden Abstände für die Strukturen **25** · CHCl_3 ($3,4580(8)$ und $3,4730(8) \text{ \AA}$) und **26** · CHCl_3 ($3,4072(8)$ und $3,4224(7) \text{ \AA}$) sind dahingegen größer als die Summen der entsprechenden VAN-DER-WAALS-Radien (für Platin $3,4 \text{ \AA}^{[9]}$), was einen Einfluss der M-M-Abstände durch das kokristallisierende Lösungsmittel suggeriert.

Weiter auffällig ist der Abstand der Schwefelatome zwischen den einzelnen molekularen, dinuklearen Einheiten. In der solvatfreien Struktur von Komplex **25** liegen die Werte zwischen $3,473(2)$ und $3,609(2) \text{ \AA}$ und weichen maximal um 14 pm untereinander ab. Diese Werte liegen nahe der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für Schwefel mit $3,6 \text{ \AA}^{[9]}$. Für die Strukturen, in denen Chloroform mit kristallisiert, werden kürzere und längere Abstände gefunden. Die kürzeren betragen in Struktur **25** · CHCl_3 $3,568(2)$ bzw. $3,624(2) \text{ \AA}$ und in Struktur **26** · CHCl_3 $3,589(3)$ bzw. $3,527(3) \text{ \AA}$ und sind ähnlich der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Die längeren Abstände betragen zwischen $3,889(3)$ und $4,049(2) \text{ \AA}$ und sind damit mindestens 30 pm länger als die kürzeren Abstände. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch eine Verdrehung der dinuklearen Einheiten zueinander. Die kleineren Torsionswinkel betragen zwischen den dinuklearen Einheiten in der Struktur **25** für S2-Pd2-Pd3-S3 $42,95(6)^\circ$ und für S1-Pd1-Pd4-S4 $41,40(6)^\circ$. Somit liegen die Einheiten auf Lücke und der intermolekulare Abstand der

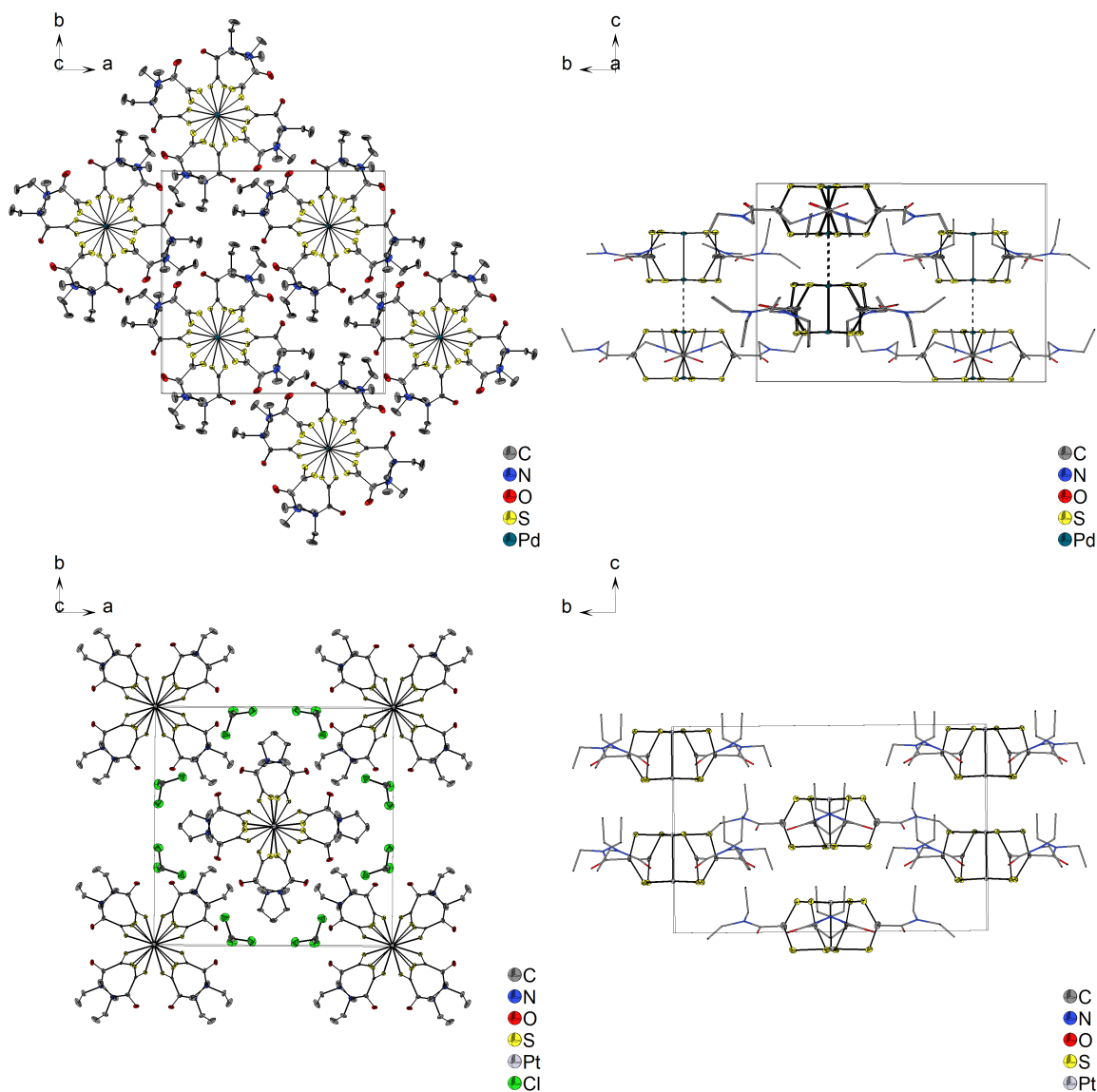


Abbildung 3.21: Kristallstrukturen von Tetrakis{[2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato]dipalladium **25** (oben) und Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin · Chloroform **26** · CHCl_3 (unten). Links: die Zellen mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse, rechts: Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Protonen, fehlgeordnete Gruppen und die Chloroformmoleküle in der Darstellung von Komplex **26** · CHCl_3 (rechts) wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Palladiumatome wird geringer. Für die Struktur **26** · CHCl_3 werden Torsionswinkel für S1-Pt1-Pt2-S2 von $36,47(7)^\circ$ und für S3-Pt3-Pt4-S4 von $31,72(7)^\circ$ gefunden. Diese sind deutlich geringer, wobei die Abstoßung der Schwefelatome zur Folge hat, dass die intermolekularen Metall-Metall-Abstände größer werden. Diese Torsionswinkel werden wiederum durch den Einbau der Chloroformmoleküle in die Zelle verursacht. Für die Struktur des **25** · CHCl_3 sind die entsprechenden Torsionswinkel ähnlich denen von Struktur **26** · CHCl_3 mit $31,13(4)^\circ$ für S1-Pd1-Pd2-S2 und $35,75(4)^\circ$ für S3-Pd3-Pd4-S4.

In ähnlichen Strukturen liegen die intramolekularen Metall-Metall-Abstände in ähnli-

chen Bereichen, wie die in dieser Arbeit beschriebenen, während die intermolekularen zwischen 3,257(1) und 3,4387(5) Å^[291,293] für Palladiumkomplexe und zwischen 3,081(2) und 3,49(1) Å^[292,298,299,302] für Platinkomplexe variieren.

Durch theoretische Rechnungen konnte für Dithiocarbamatokomplexe von Pd²⁺ und Pt²⁺ gezeigt werden, dass durch Wechselwirkung der besetzten 5d_{z²}-Orbitale der Metallionen mit unbesetzten 6s- oder 6p-Orbitalen benachbarter Metallionen Bindungen vorliegen und auf diese Weise polynukleare Metallatomketten entstehen können.^[292,293]

Diese Thiocarboxylatokomplexe oder verwandte Tetracyanidoplatinate, die als KROGMANNSSalze bekannt sind, können durch partielle Oxidation oder Austausch von Metallionen modifiziert werden, sodass sie interessante Eigenschaften als eindimensionale, elektrische Leiter oder Halbleiter aufweisen.^[292,293,298,302,303] Wegen des negativ induktiven Charakters der Amidfunktion im Dithiooxamat könnten diese Effekte ggf. verstärkt werden. Dadurch könnten Kristalle der Komplexe **25** und **26** ohne cokrystallisiertes Lösungsmittel mit geringen intermolekularen Metall-Metall-Abständen interessante Eigenschaften in dieser Hinsicht besitzen.

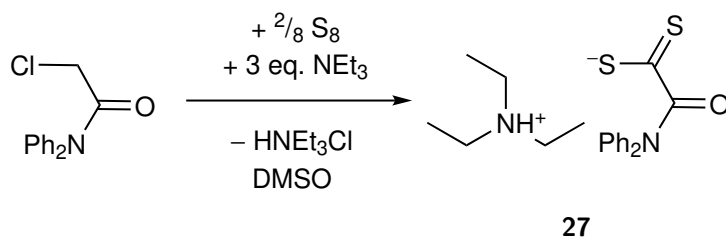
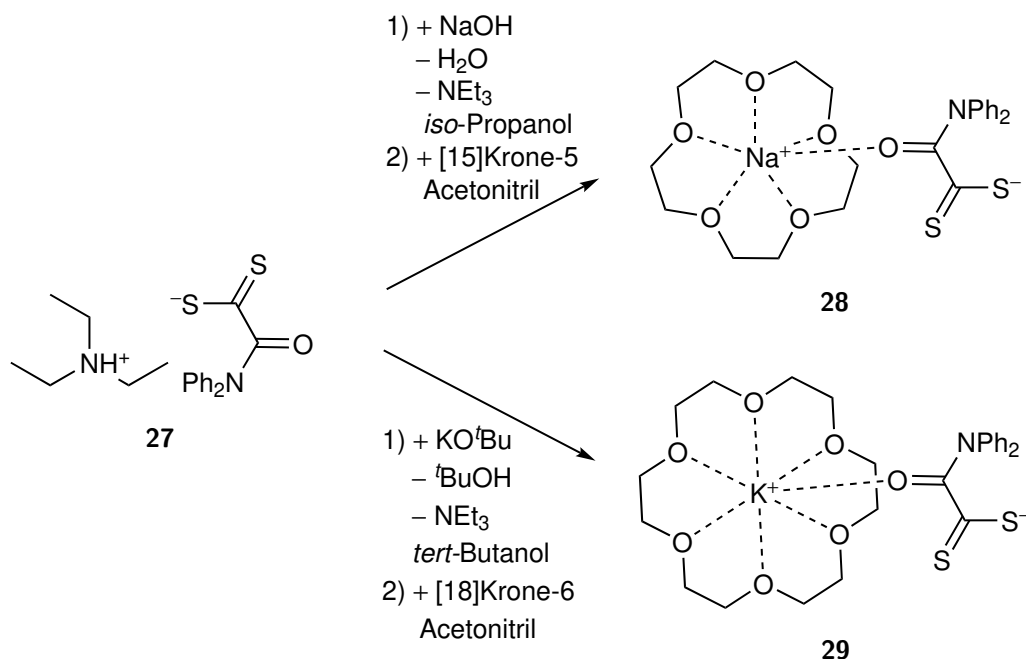
3.2.3 Koordinationschemie des *N,N*-Diorganothiooxamats an Alkalimetallionen

Im Vergleich zu anderen Komplexen von Übergangsmetallen mit Monothiooxamaten oder Oxamaten zeigte sich für die *N,N*-Diethyldithiooxamatokomplexe keine Tendenz zur Planarisierung der Dithiooxamatgruppe. Ein Grund hierfür könnte die bisherige Betrachtung von ausschließlich thiophilen Metallen als Koordinationspartner sein. Andererseits könnte die Planarisierung wegen des größeren sterischen Anspruchs der Schwefelatome im Vergleich zu den Sauerstoffatomen der Oxamat- und Monothiooxamateinheit ungünstig sein. Die stärkeren Abstoßungskräfte zwischen Ethylrest und Schwefelatom könnten die Drehung um die zentrale C-C-Bindung verhindern.

Um das Verhalten der Dithiooxamatgruppe weiter zu untersuchen, wurde die Koordinationschemie der oxophilen Alkalisalze betrachtet. Hierbei wurde auf das *N,N*-Diphenyldithiooxamat als Ligand zurückgegriffen, da Kristallisationsversuche mit dem Natrium-*N,N*-diethyldithiooxamat **19** nicht erfolgreich waren (Abschnitt 3.2.1).

Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat **27** wurde nach der literatubekanntesten Synthese von THIEL und MAYER aus 2-Chlor-*N,N*-diphenylacetamid, Schwefel und Triethylamin dargestellt (Schema 3.19).^[275] Die Analytik wurde um die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-spektroskopischen und elementaranalytischen Daten sowie die der ESI-MS vervollständigt.

Die Verbindung **27** konnte in Alkalimetallsalze überführt werden, indem sie mit basischen Salzen der Metallionen umgesetzt wurde. Unter Protolyse wurde das Ammoniumion in das Amin überführt, das im Vakuum entfernt werden konnte, während


 Schema 3.19: Darstellung von Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat **27** nach THIEL und MAYER.^[275]

 Schema 3.20: Darstellung von $[\text{Na}@[15]\text{Krone-5}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **28** und $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **29** durch Deprotonierung des Triethylammoniumsalzes **27**.

das Alkalimetallkation zurück blieb. So konnten Natrium- und Kaliumsalze dargestellt werden, die mit [15]Krone-5 bzw. [18]Krone-6 kristallisiert wurden (Schema 3.20). Bei der Synthese des Natriumsalzes wurde Natriumhydroxid zur Deprotonierung genutzt. Da das analoge Kaliumhydroxid nur mit einer Reinheit von 85% vorlag und Fremdionen vermieden werden sollten, wurde von KO^tBu ausgegangen.

Die eingesetzten Kronenether ersetzen koordinierende Lösungsmittel und ermöglichen die Isolierung und Kristallisation der Verbindungen $[\text{Na}@[15]\text{Krone-5}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **28** und $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **29** als orangefarbene Feststoffe. Neben der Charakterisierung über Röntgenstrukturanalyse konnten die Ionen massenspektrometrisch nachgewiesen und die Reinheit der Verbindungen durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik bestätigt werden. Darüber hinaus wurden IR-Spektren der Verbindungen aufgenommen.

Die Molekülstrukturen des Natrium- **28** und Kaliumsalzes **29** sowie des Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamats **27** sind in Abbildung 3.22 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.4 aufgelistet.

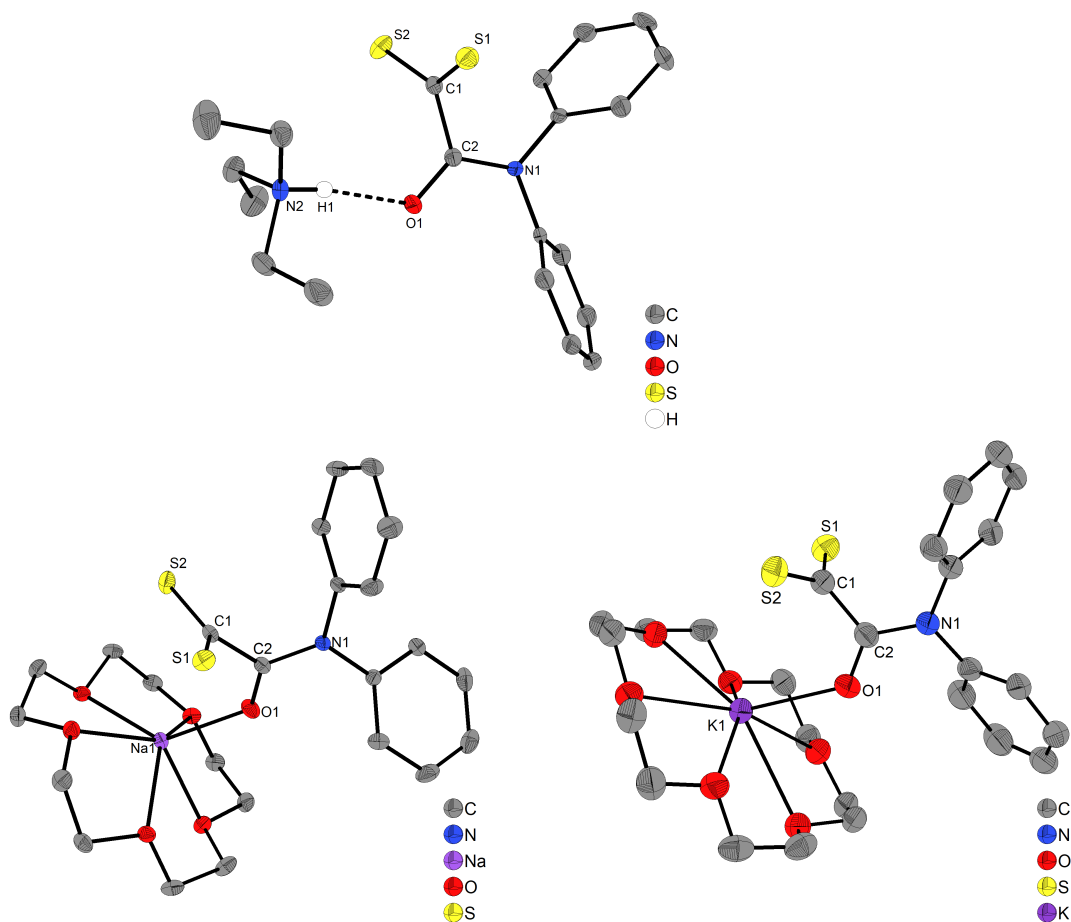


Abbildung 3.22: Molekülstrukturen von Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat **27** (oben), [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** (unten links) und [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** (unten rechts) im Kristall. Kohlenstoffgebundene Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat **27**, [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** und [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** im Kristall.

Bindung	Länge in 27 /Å	Länge in 28 /Å	Länge in 29 /Å
M1/H1-O1	1,85(3)	2,2619(9)	2,6418(17)
M1/H1-S1	3,84(3)	4,4297(6)	4,1889(7)
M1/H1-S2	3,37(3)	3,7611(6)	3,9781(8)
M1-C1	2,98(3)	3,5044(13)	3,598(3)
C1-C2	1,507(4)	1,5078(13)	1,518(4)
C1-S1	1,673(3)	1,6744(13)	1,673(3)
C1-S2	1,672(3)	1,6733(12)	1,675(3)
C2-O1	1,240(4)	1,2292(15)	1,229(3)
C2-N1	1,356(3)	1,3697(13)	1,377(3)
Bindung	Winkel in 27 /°	Winkel in 28 /°	Winkel in 29 /°
N2-H1-O1	169(3)	-	-
C2-O1-M1/H1	121,7(10)	129,95(8)	124,7(2)
C1-S2-M1/H1	62,1(5)	68,25(4)	64,75(9)

Die beiden Salze [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** und Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat **27** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, während [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Für alle drei Salze wird eine Koordination der Metallatome bzw. eine Wasserstoffbrückenbindung vom stickstoffgebundenen Proton des Triethylammoniumions zum Sauerstoffatom des Anions beobachtet. Die Wasserstoffbrückenbindung besitzt eine Länge von 1,85(3) Å und weist einen N2-H1-O1-Bindungswinkel von 169(3)° sowie einen N2-O1-Abstand von 2,755(3) Å auf, was typisch für diese Art von Wechselwirkung ist.^[304,305] Dabei ist zu beachten, dass die Güte der Position des Protons wegen der verwendeten Röntgenstrahlung nur mit einer gewissen Unsicherheit bestimmt werden kann und der N-O-Abstand stärker gewichtet werden muss. Der Winkel C2-O1-H1 von 121,7(10)° entspricht dem erwarteten für formale sp^2 -Hybridisierung am Sauerstoffatom. Der Abstand des Stickstoffatoms zum Schwefelatom kann keiner attraktiven Wechselwirkung zugeordnet werden, da die Abstände mit 4,382(3) Å und 3,8895(18) Å signifikant größer sind als typische Wert von NH-S-Wasserstoffbrückenbindungen (ca. 3,39(12) Å).^[304,305]

Die M-O-Bindungslängen in [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** und [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** betragen 2,2619(9) bzw. 2,6418(17) Å und entsprechen somit den typischen M-O-Bindungslängen. Beispielsweise werden für die Na-O-Bindungslängen zu verbrückenden Alkoholaten Werte zwischen 2,298(7) und 2,330(8) Å,^[306] zu Amid-sauerstoffatomen Werte zwischen 2,186(9) und 2,198(9) Å^[306] jeweils mit Koordinationszahl vier oder zu Dimethylformamid-sauerstoffatomen mit Koordinationszahl fünf und sechs Werten zwischen 2,24(1) und 2,44(1) Å^[307] gemessen. Die Sauerstoffatome des Kronenethers mit formaler sp^3 -Hybridisierung in Verbindung **28** sind im Mittel 2,40 Å und somit etwas weiter vom Natriumatom entfernt als das Sauerstoffatom der Amidfunktion. Das Natriumion ist durch die Koordination zu O1 um 73,34(5) pm aus der mittleren Ebene der Sauerstoffatome des Kronenethers herausgerückt. Der Winkel der Na1-O1-Bindung zu dieser Ebene beträgt 70,67(3)°.

Für vergleichbare K-O-Bindungen in Dimethylformamidkomplexen werden in der Literatur Längen von 2,59(1) bis 2,79(2) Å angegeben.^[308,309] Der Abstand des Kaliumions in Verbindung **29** zu der gemittelten Ebene durch die Sauerstoffatome des Kronenethers beträgt 59,72(4) pm, der Winkel der Ebene zur K1-O1-Bindung 59,26(5)° und der mittlere Abstand des Kaliumatoms zu den Kronenethersauerstoffatomen 2,85 Å.

Dagegen ist der Abstand der Metallionen Na⁺ und K⁺ zu den Schwefelatomen länger als in bekannten Verbindungen mit M-S-Koordination, in denen Abstände von 2,770(1) bis 2,918(2) Å für Natrium- und 3,072(7) bis 3,324(6) Å für Kaliumkomplexe zu aromatisch substituierten Thiolaten gemessen wurden.^[310,311] Ein anderes Beispiel mit Na-S-Koordination ist ein Octathio[24]Krone-8-Komplex, wobei das Natriumatom

von ungeladenen Schwefelatomen mit Abständen von 2,956(2) bis 3,052(2) Å umgeben ist.^[312]

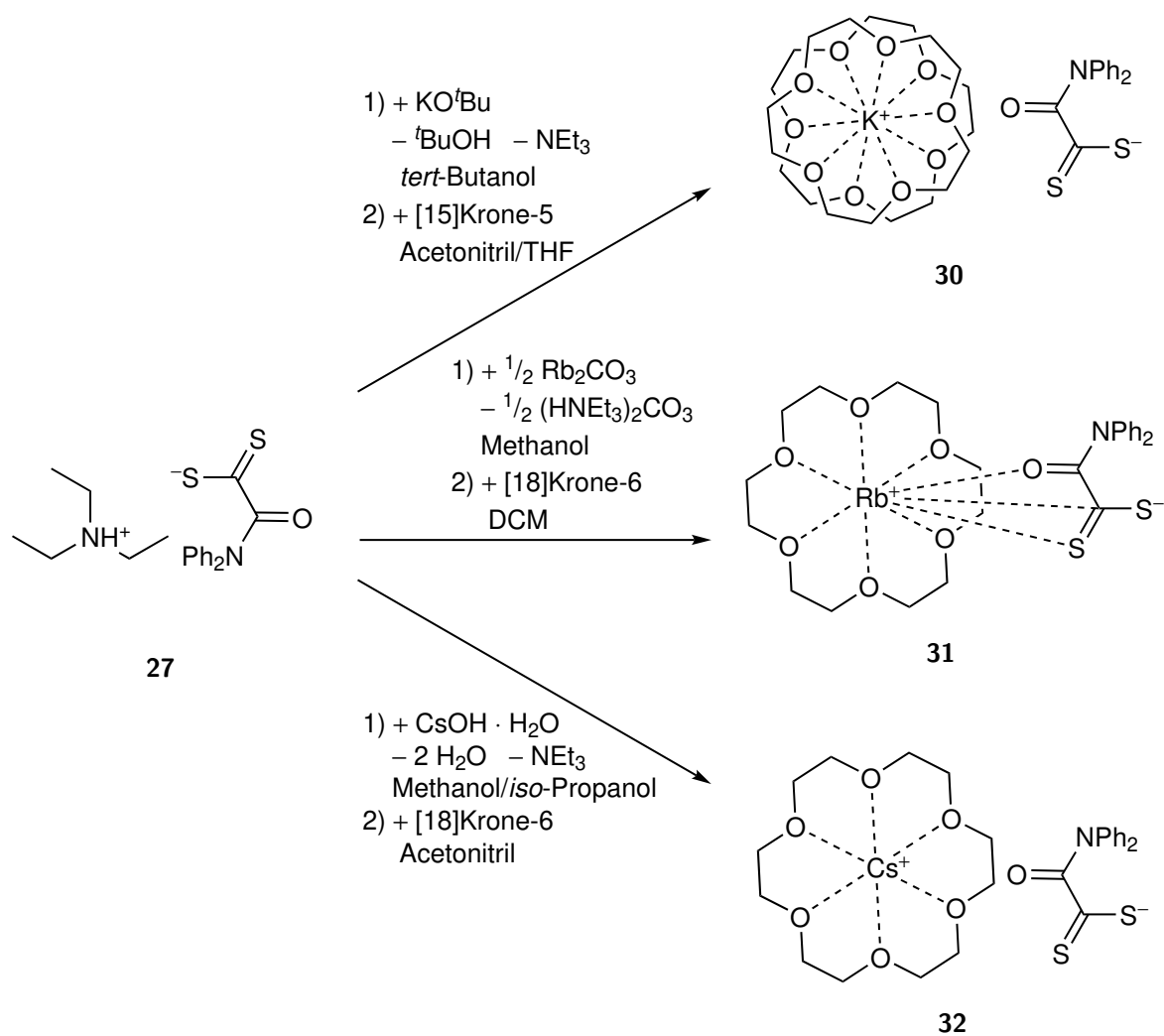
Dies zeigt, dass die harten Kationen gemäß dem HSAB-Konzept fast ausschließlich mit den harten Sauerstoffatomen wechselwirken und keine relevante Bindung des positiven Ions zur negativ geladenen Dithiocarboxylatgruppe ausgebildet wird.

Die Bindungslängen für C2-O1 liegen bei 1,240(4) Å in Salz **27** bzw. jeweils 1,229(3) Å in den Komplexen **28** und **29**, für C2-N1 bei 1,356(3), 1,3697(13) bzw. 1,377(3) Å. Letztere sind im Vergleich zu den zuvor diskutierten Amidbindungen der Strukturen dieser Arbeit länger, was sich durch die stickstoffgebundenen Phenylgruppen im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Ethylsubstituenten erklären lässt. Ähnliche Bindungslängen werden ebenfalls bei Diphenylamiden beobachtet, die unkoordiniert vorliegen.^[313-315]

Die C1-C2-Bindungslängen liegen im typischen Bereich für C-C-Einfachbindungen, sind aber mit 1,507(4) Å für das Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat **27**, 1,5078(13) Å für [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** und 1,518(4) Å für [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** im Vergleich zu denen in den Oxamaten oder Monothiooxamaten etwas geringer. So beträgt der C-C-Abstand zwischen den funktionellen Gruppen im Gold(I)komplex **24** 1,545(3) Å (Abschnitt 3.2.2.1). Dies weist möglicherweise auf eine geringere Abstoßung der Gruppen oder auf attraktive Wechselwirkungen von bindenden und nichtbindenden Orbitalen durch Hyperkonjugation im Dithiooxamat hin, was für das strukturell ähnliche B₂Cl₄ durch theoretische Rechnungen bereits gezeigt wurde.^[101]

Da die Ionen Na⁺ und K⁺ in den Komplexen **28** und **29** im Kristall fast ausschließlich entsprechend dem HSAB-Konzept über das Sauerstoffatom mit dem Anion wechselwirken, wurden für weitere K⁺-, Rb⁺- sowie Cs⁺-Salze Kronenether eingesetzt, die formal eine zu kleine Kavität für eine optimale Koordination des Zentralatoms aufweisen. Dadurch sollen nicht alle Koordinationsstellen besetzt und eine weitere Koordination des Alkalimetallatoms zum Liganden ermöglicht werden. Die Alkalimetallsalze wurden analog wie für [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** und [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** mit KO^tBu, Rb₂CO₃ und CsOH dargestellt und mithilfe von Kronenethern isoliert. Die Synthesen sind in Schema 3.21 zusammengefasst.

Bei der Umsetzung von **27** KO^tBu wurde bei der Verwendung von [15]Krone-5 nicht der Komplex kristallisiert, bei dem der *N,N*-Diphenyldithiooxamatoligand das Metallatom koordiniert. Stattdessen wurde aus dem koordinierenden Lösungsmittel THF [K@[15]Krone-5]₂S₂CCONPh₂ **30** kristallisiert. Das Metallion ist von zwei [15]Krone-5-Liganden koordiniert, weitere Kaliumionen im Reaktionsgemisch werden wahrscheinlich durch thf-Liganden abgesättigt. Die gezielte Darstellung des Komplexes **30** war durch Einsatz von zwei Äquivalenten [15]Krone-5 möglich. Für die Ionen Rb⁺ und Cs⁺ konnten Verbindungen erhalten werden, in denen durch [18]Krone-6



Schema 3.21: Darstellung von [K@([15]Krone-5)₂]S₂CCONPh₂ **30**, [Rb@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **31** und [Cs@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **32** durch Deprotonierung des Triethylammoniumsalzes **27**.

koordinierte Metallionen und *N,N*-Diphenyldithiooxamatoliganden im Verhältnis eins zu eins vorliegen.

Die dargestellten Salze wurde über NMR- und IR-Spektroskopie sowie ESI-HRMS und Elementaranalytik charakterisiert.

Die NMR-Spektren, vermessen in Acetonitril-*d*₃, unterscheiden sich nicht signifikant untereinander, was auf solvensgetrennte Ionen in der Probenlösung hindeutet.

Kristalle von [K@([15]Krone-5)₂]S₂CCONPh₂ **30** und [Rb@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **31** konnten per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die Strukturen der Moleküle sind in Abbildung 3.23 veranschaulicht, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind aus Tabelle 3.5 entnehmbar. Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit je einem Anion und Kation pro asymmetrischer Einheit.

Im Vergleich zu den zuvor betrachteten Komplexen wird in der Struktur von [K@([15]Krone-5)₂]S₂CCONPh₂ **30** keine Bindung zwischen Anion und Kation beobachtet. Dies wird anhand der Abstände von K1-O1, K1-S1 und K1-S2 mit 4,982(3),

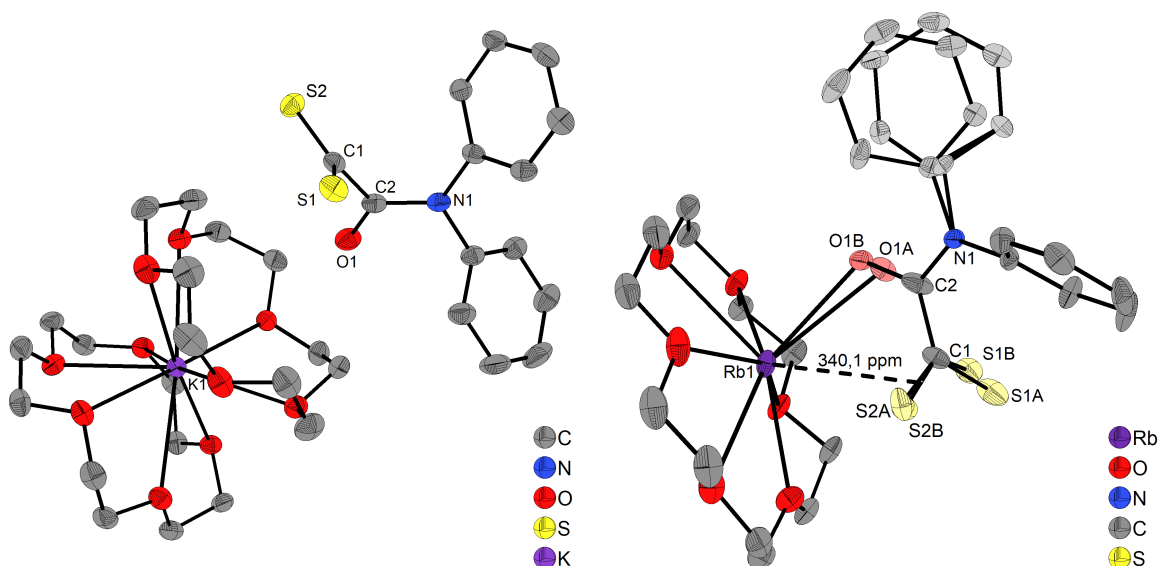


Abbildung 3.23: Molekülstrukturen von $[\text{K}@([15]\text{Krone-5})_2]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **30** (links) und $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **31** (rechts) im Kristall. Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{K}@([15]\text{Krone-5})_2]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **30** und $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **31** im Vergleich zu $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **29** im Kristall. Für die Verbindung $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **31** sind teilweise zwei Werte angegeben, bedingt durch eine Fehlordnung (ca. 55/45) des Anions. Die Werte der kleineren Domäne sind in eckigen Klammern angegeben.

Bindung	Länge in Salz 30 /Å	Länge in Komplex 31 /Å	Länge in Komplex 29 /Å
M1-O1	4,982(3)	2,832(3)[3,015(4)]	2,6418(17)
M1-S1	7,0143(9)	4,125(2)[4,572(2)]	4,1889(7)
M1-S2	6,7339(9)	3,515(6)[3,483(5)]	3,9781(8)
M1-C1	6,481(3)	3,485(2)	3,598(3)
C1-C2	1,513(4)	1,504(2)	1,518(4)
C1-S1	1,674(3)	1,663(2)[1,743(3)]	1,673(3)
C1-S2	1,676(3)	1,647(3)[1,675(3)]	1,675(3)
C2-O1	1,226(3)	1,306(6)[1,209(7)]	1,229(3)
C2-N1	1,376(4)	1,372(2)	1,377(3)
Bindung	Winkel in Komplex 30 /°	Winkel in Komplex 31 /°	Winkel in Komplex 29 /°
C2-O1-M1	-	110,6(2)[104,1(3)]	124,7(2)
C1-S2-M1	-	75,3(2)[76,1(2)]	64,75(9)

7,0143(9) bzw. 6,7339(9) Å ersichtlich. Die weiteren Bindungslängen und -winkel zeigen keine großen Unterschiede zu den metallkoordinierten Verbindungen. So ist der S1-S2-Abstand der Dithiocarboxylatfunktion mit 3,0303(11) Å ähnlich wie in den Edelmetallkomplexen (Abschnitt 3.2.2) oder den Alkalimetallkomplexen **28** und **29**, jedoch etwas größer als in unkoordinierten Dithiocarboxylaten, die nicht einer Oxamat- oder Oxalatgruppe zugehörig sind. Beispielhaft wurden für das 4-Methylphenylendithiocarboxylat oder ein Phosphoniumdithiocarboxylat-Zwitterion Abstände von 2,964(4) und 2,974(3) bzw. 2,9400(6) Å beobachtet.^[316,317] Nicht signifikant unterschiedliche Werte werden für das Imidazoliumdithiocarboxylat-Addukt

gefunden, in dem die Dithiocarboxylat- orthogonal zur Imidazoliumgruppe steht.^[318] Im Kaliumtetrathiooxalat beträgt der Abstand 3,007(2) Å und die Verdrehung der Ebenen beider Dithiocarboxylatgruppen 83,8(2)°.^[319] Dagegen sind die Ebenen der funktionellen Dithiocarboxylat- und Amideinheit im [K@([15]Krone-5)₂]S₂CCONPh₂ **30** um 71,3(2)° verdreht. Dieser Wert ähnelt denen, die in Alkalimetallkomplexen **28** und **29** gefunden wurden.

Das Anion von [Rb@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **31** liegt in der Struktur teilweise fehlgeordnet im Verhältnis von 55/45 vor, wodurch erhebliche Unterschiede der Bindungslängen und -winkel verursacht werden. In dieser Struktur ist das Zentralatom Rubidium vom Kronenether über sechs Sauerstoffatome koordiniert. Zusätzlich findet eine Koordination zu dem Sauerstoffatom der Amideinheit und eine *side-on*-Koordination zu einer S-C-Bindung statt.

Rb1 liegt 87,97(3) pm außerhalb der mittleren Ebene der Sauerstoffatome des Kronenethers, was weiter ist als für die Komplexe [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** und [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29**. Dies ist begründet in dem verhältnismäßig kleineren Kronenether und der zusätzlichen Koordination zur Dithiocarboxylatfunktion. Der Winkel zwischen der Ebene und der Rb1-O1-Bindung beträgt 61,6(2)° bzw. 63,6(2)°. Die funktionellen Gruppen der Dithiooxamateinheit liegen mit 77,1(2)° bzw. 84,1(3)° zueinander verdreht vor. Zwischen Rb1 und O1A bzw. O1B werden Abstände von 3,015(4) und 2,832(3) Å gemessen. Ähnliche Rb-O-Abstände werden für literaturbekannte Dimethylformamidkomplexe des Rubidiums gefunden.^[320]

Der Abstand zwischen Rb1 und S2A bzw. S2B beträgt 3,483(5) bzw. 3,515(6) Å, entspricht etwa dem Abstand Rb1-C1 mit 3,485(2) Å und liegt damit im Bereich der Summe der Ionenradien von Rb⁺ und S²⁻ mit 3,47 Å.^[9,321] Damit ist der Abstand kleiner als der von K1-S2 in Komplexe **29**, obwohl das Rubidiumion den größeren Ionenradius besitzt. Die Bindungslänge ist ähnlich den Rb-S-Abständen in den Festkörperstrukturen der Rubidiumsalze mit den Anionen 4-Methylbenzoecarbodithiolat oder 2-Methoxybenzoecarbodithiolat, in denen Abstände zwischen 3,366(2) und 3,572(2) Å gefunden werden.^[316,322] Der Abstand von Rb1 zu S1A und S1B ist mit 4,572(2) bzw. 4,125(2) Å deutlich größer und zeigt wesentlich geringere Wechselwirkungen zwischen Metallatom und C1-S1-Bindung an.

Zusätzlich ist der Winkel C2-O1-M1 von Komplex **31** mit 110,6(2)° bzw. 104,1(3)° kleiner als in Komplex **29** (124,7(2)°) wohingegen der für C1-S2-M1 größer ist.

Diese Eigenschaften weisen eindeutig auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen Metallion und der C1-S2-Bindung hin. Die Koordination vom Liganden zum Metallatom im Festkörper erfolgt sowohl über das Sauerstoffatom der Amidgruppe als auch über die Dithiocarboxylatfunktion, wobei der Ligand seine Verdrehung zwischen diesen beiden Gruppe beibehält.

Die weiteren Bindungslängen des Liganden werden wegen des Einflusses der Fehlordnung nicht diskutiert.

3.2.4 ^{13}C -NMR-Spektren der Dithiooxamate und deren Komplexe

Die Dithiooxamate zeigen wegen der Amidgruppe ein ähnliches Aufspaltungsmuster der Ethyl- bzw. Phenylgruppen in NMR-Spektren wie die Oxamate, die in Abschnitt 3.1.5 diskutiert wurden. Für die *N,N*-Diphenyldithiooxamate ist die Rigidität des Systems deutlich geringer, sodass die Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren deutlich verbreitert sind. Dieses ist an den Beispielen des Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamats **27** und des $[\text{Na}@[15]\text{Krone-5}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **28** in Abbildung 3.24 gezeigt.

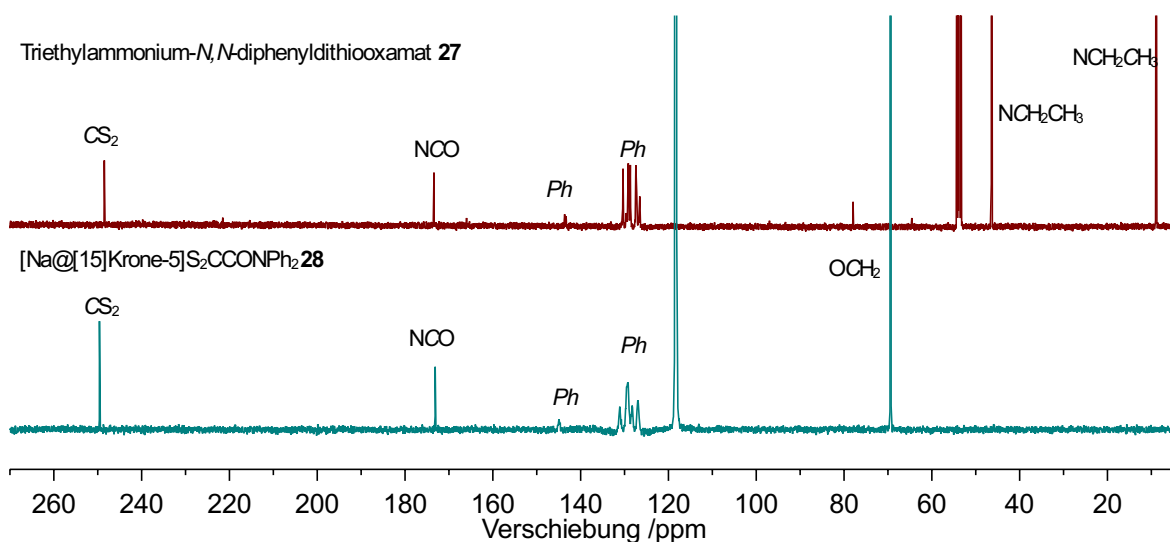


Abbildung 3.24: ^{13}C -NMR-Spektren von Triethylammonium-*N,N*-diphenyldithiooxamat **27** in CD_2Cl_2 (oben) und $[\text{Na}@[15]\text{Krone-5}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **28** in Acetonitril- d_3 (unten) bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 125,8 MHz.

Zudem fällt auf, dass die Verschiebung der NMR-Signale des *N,N*-Diphenyldithiooxamats der unterschiedlichen Salze untereinander gering und der Einfluss des Kations klein ist.

Des Weiteren ist das Signal der CS_2 -Gruppe sehr stark ins Tieffeld zu 248,4 ppm für das Triethylammoniumsalz **27** und 249,6 ppm für das Natriumsalz **28** verschoben. Diese ausgeprägte Tieffeldverschiebung ist ungewöhnlich für diamagnetische Verbindungen und ist bedingt durch die Bindung des Kohlenstoffatoms zu den Schwefelatomen. Es wurden ähnliche Werte bei Tetrathiooxalaten oder aromatisch substituierten Dithiocarboxylaten beobachtet, wobei ersteres eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zeigt (248,5-269,8 ppm).^[316,319,323] Die beobachtete Verschiebung ist aber im Vergleich zu einem $\text{NHC}-\text{CS}_2$ -Addukt mit 224,7 ppm^[324] deutlich größer. Ebenfalls ist eine solche deutliche Tieffeldverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum des

Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethyldithiooxamats **21** für die CS_2 -Gruppe zu beobachten (253,1 ppm), wie in Abbildung 3.25 gezeigt. Das Signal ist im Vergleich zu dem des Methylesters **16** deutlich tieffeldverschoben. Durch Koordination mit Palladium erfährt das Signal eine Hochfeldverschiebung zu 241,8 ppm. Das NMR-Signal der CS_2 -Gruppe von $[Pd_2(S_2CCONEt_2)_4]$ **25** liegt damit verglichen mit einem mononuklearen Dithiocarboxylatokomplex an Pd^{2+} mit einer chemischen Verschiebung von 225,8 ppm im Tieffeld. Bei diesem literaturbekannten Palladiumkomplex wird eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Lithiumsalz des Liganden beobachtet.^[295]

Dieser Trend der Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals der CS_2 -Gruppe vom freien zum koordinierten Dithiooxamat wird auch für das Aurat **24** zum freien Salz des Monothioacetats **20** sowie für die Gruppe 13 Metallkomplexe mit Aluminium **10**, Gallium **13** und Indium **12** zum unkoordinierten Imidazoliumsalz des *N,N*-Diethyloxamats^[22] beobachtet. Allerdings wurden in diesen Beispielen die Spektren des Aurats sowie die der Gruppe 13 Metallkomplexe in $DCM-d_2$ und die der Salze der Anionen in Acetonitril- d_3 vermessen.

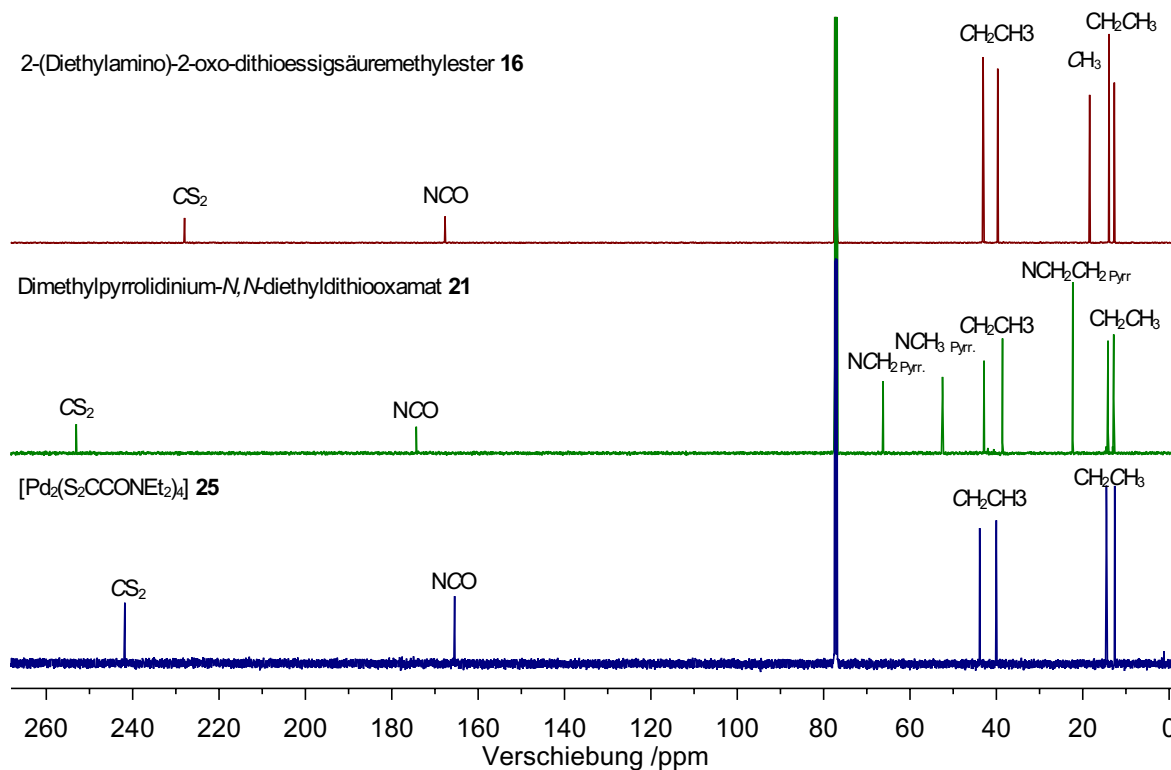


Abbildung 3.25: ^{13}C -NMR-Spektren von 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16** (oben), Dimethylpyrrolidinium-*N,N*-diethyldithiooxamat **21** (mitte) und $[Pd_2(S_2CCONEt_2)_4]$ **25** (unten) in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 125,8 MHz.

4 Neue Additive für elektrochemische Zellen

4.1 Funktionale Lithiumsalze für die potentielle Anwendung in Energiespeichersystemen

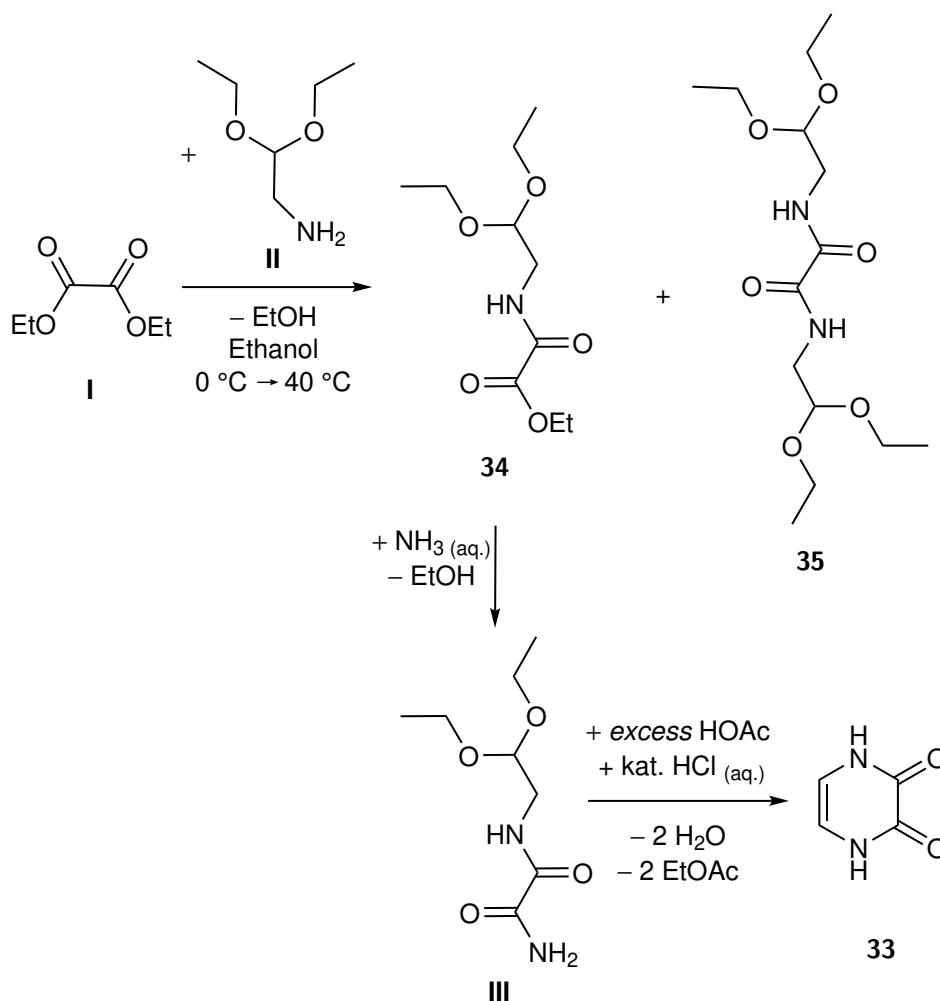
4.1.1 Synthese neuer Lithiumsalze mit Boratanionen

Die Ergebnisse der folgenden drei Abschnitte wurden bereits publiziert.^[325]

Für die Ausbildung einer SEI in Batterien werden unterschiedliche Verbindungen eingesetzt. Zum einen wird den Lithiumsalzen von Boraten,^[189] insbesondere dem LiBOB,^[187,190–193] viel Aufmerksamkeit gewidmet. Zum anderen wurden zur Erhöhung der Stabilität von elektrochemischen Energiespeichersystemen Diaminomaleonitrile, wie z.B. das 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril, das in seiner Funktion als SEI-*builder* patentiert wurde, eingesetzt.^[199] Eine Kombination dieser beiden Systeme sollen die in diesem Abschnitt untersuchten Lithiumsalze der Bis(pyrazindiolato)borate darstellen. Zur Synthese eines solchen Anions wurde zunächst 2,3-Dihydroxypyrazin **33** nach PALAMIDESSI *et. al.* und DENNIN *et al.* synthetisiert (Schema 4.1).^[326,327]

Zunächst wurde Diethyloxalat **I** mit Aminoacetaldehyddiethylacetal **II** im Verhältnis eins zu eins in einer Aminolyse umgesetzt. Nach destillativer Reinigung wurde *N*-(Diethoxyethyl)-*O*-ethyloxamat **34** mit einer Ausbeute von 83% erhalten. Nicht umgesetztes Diethyloxalat **I** und Aminoacetaldehyddiethylacetal **II** konnten bei der Destillation teilweise wieder zurückgewonnen werden. Durch Umkristallisation des Destillationsrückstandes aus DCM konnte zudem die bisher nicht beschriebene Verbindung *N,N'*-Bis(diethoxyethyl)oxamid **35** erhalten werden. Verbindung **35** konnte über NMR-Spektroskopie, ESI-MS, Elementaranalytik und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden und könnte als Chelatligand zur Darstellung von Oxamidkomplexen genutzt werden, die durch ihre Koordinationsfähigkeit MOFs ausbilden.

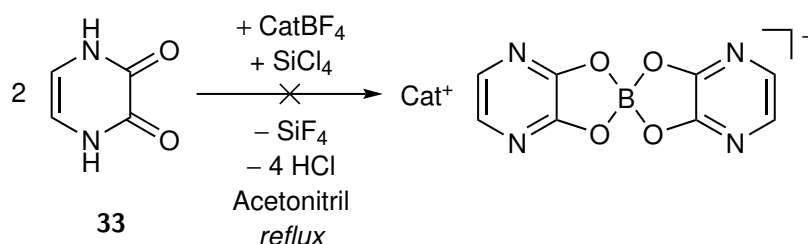
Durch Ammonolyse des *N*-(Diethoxyethyl)-*O*-ethyloxamats **34** wurde die zweite Ethoxygruppe substituiert und nach Waschen mit Wasser wird das Zwischenprodukt **III** in Eisessig und Gegenwart katalytischer Mengen Salzsäure umgesetzt. Durch Etherspaltung wird *in situ* ein Aldehyd generiert, welches eine SCHIFF'sche Base bildet, die wiederum zum 2,3-Dihydroxypyrazin **33** reagiert. Dieses wurde als blass-



Schema 4.1: Darstellung von 2,3-Dihydroxypyrazin **33**.^[326,327]

gelbes Pulver erhalten. Bei der Synthese ist wichtig, dass das Zwischenprodukt nach Ammonolyse möglichst trocken und ammoniakfrei ist. Andernfalls werden Proben des 2,3-Dihydroxypyrazins **33** erhalten, die deutlich dunkelbraun verfärbt sind. Die Verunreinigungen konnten NMR-spektroskopisch und mittels Elementaranalyse nicht nachgewiesen werden, jedoch wurden bei Folgereaktionen mit diesen Proben deutlich schlechtere Ausbeuten erzielt. Eine weitere Reinigung des Produkts durch Kristallisation ist nicht empfehlenswert, da die Löslichkeit sehr gering ist und hohe Ausbeuteverluste zu verzeichnen waren. Aus Wasser konnten Einkristalle des 2,3-Dihydroxypyrazins **33** gewonnen werden, die einer röntgenkristallographischen Untersuchung unterzogen wurden.

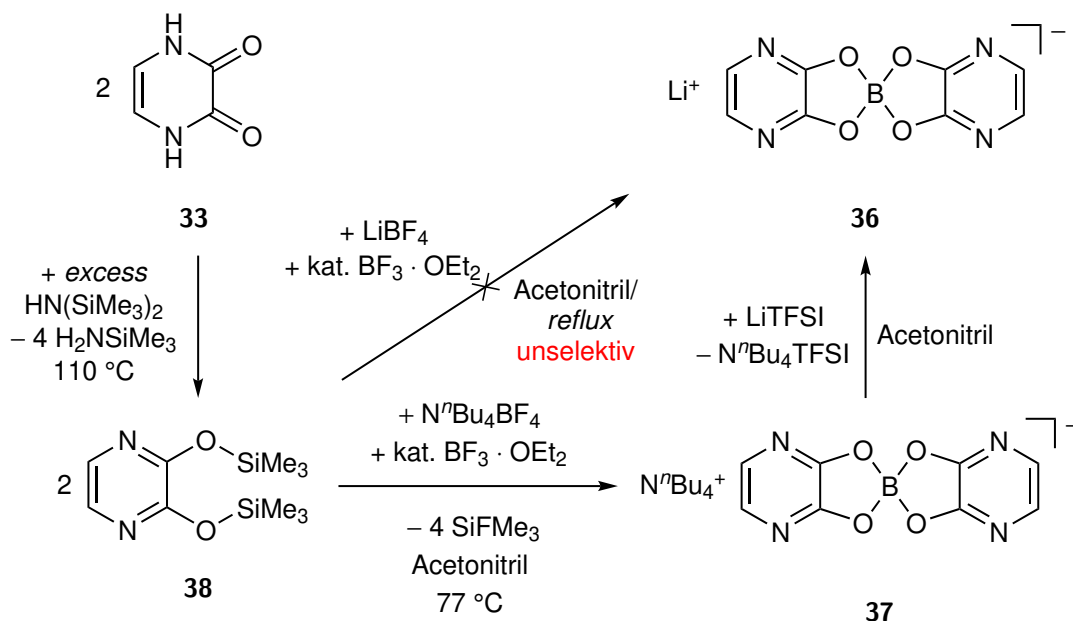
Um das Anion Bis(2,3-oxypyrazin)borat zu erhalten wurde in Analogie zu der Darstellung von Boratkomplexen mit Catecholen^[328-330] die Kondensation des 2,3-Dihydroxypyrazins **33** mit Tetrafluorboratsalzen untersucht. Die Umsetzungen mit LiBF_4 oder $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{BF}_4$ in Gegenwart von SiCl_4 als Promotor in siedendem Acetonitril unter Abspaltung von SiF_4 waren für die Reindarstellung nicht erfolgreich (Schema 4.2). Die Bildung des Anions konnte durch ESI-HRMS nachgewiesen werden, jedoch ließen



Schema 4.2: Versuchte Darstellungen von Bis(2,3-oxypyrazin)boraten aus 2,3-Dihydroxypyrazin **33** mit SiCl_4 als Promotor. Cat = Li **36** und N^nBu_4 **37**.

sich die Produkte aufgrund deren Löslichkeiten und einer unselektiven Reaktion nicht isolieren. Zusätzlich scheint die Löslichkeit des 2,3-Dihydroxypyrazins **33** zu gering zu sein, sodass Nebenreaktionen stattfanden.

Um die Löslichkeit des 2,3-Dihydroxypyrazins **33** zu erhöhen, wurde dieses nach Schema 4.3 mit Hexamethyldisilazan silyliert und das Zwischenprodukt 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38** destillativ isoliert. Die Synthese des 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazins **38** ist bereits beschrieben, das Produkt aber nicht charakterisiert worden.^[331] Dies gelang erstmals mittels ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Durch Sublimation der Verbindung konnten außerdem farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



Schema 4.3: Darstellung von Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borat **36** durch Silylierung von 2,3-Dihydroxypyrazin **33**, Desilylierung mit $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{BF}_4$ zum Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37** und Salzmetathese.

Im ^1H -NMR-Spektrum verschiebt sich das Signal der CH -Gruppe des Pyrazinrings von 6,24 ppm für Verbindung **33** zu 7,39 ppm für Verbindung **38**. Diese Verschiebung in den Bereich, in dem aromatische Signale detektiert werden, lässt darauf schließen, dass der aromatische Charakter von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38** höher ist als für das 2,3-Dihydroxypyrazin **33**. Letzteres kann durch eine Lokalisation der Protonen an den

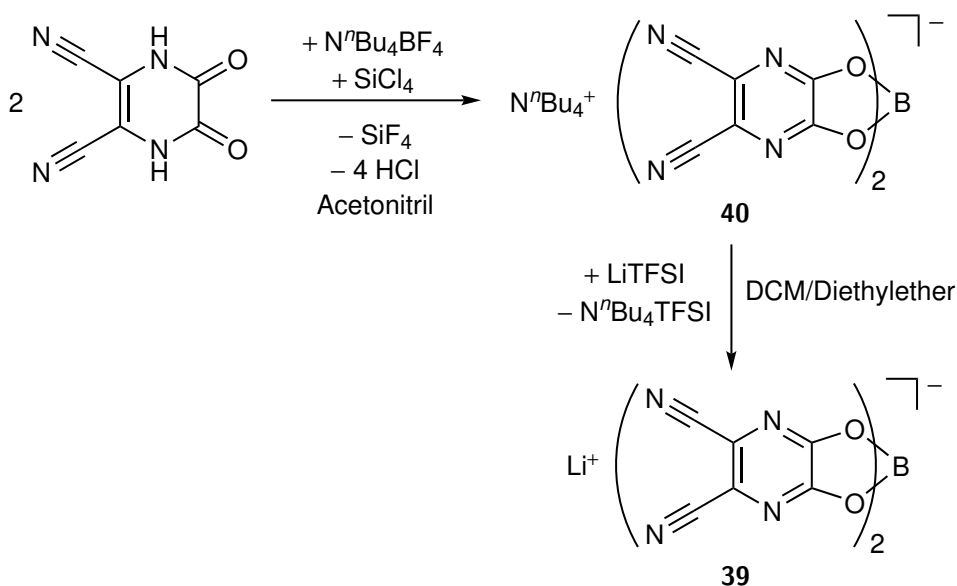
Stickstoffatomen in Verbindung **33** erklärt werden. In dieser tautomeren Form liegen zwei Ketogruppen vor und kein aromatisches System in dem Pyrazinring. Werden die Sauerstoffatome mit Trimethylsilylgruppen funktionalisiert und das Pyrazin deprotoniert, bildet sich ein aromatisches System aus und das ^1H -NMR-Signal verschiebt sich dementsprechend. Dieses Verhalten kann durch die erhaltenen Kristallstrukturen bestätigt werden, wie in Abschnitt 4.1.1.1 erläutert.

Eine Reaktion des 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazins **38** mit LiBF_4 in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Katalysators war wegen der geringen Löslichkeit des Lithiumpräkursors nicht selektiv. Da das Produkt ebenfalls eine sehr geringe Löslichkeit aufweist, war die Separation nicht erfolgreich. Dagegen war die Reaktion mit $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{BF}_4$ in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ unter Freisetzung von Me_3SiF erfolgreich. Alle Edukte lösten sich und das Produkt Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37** konnte durch Kristallisation isoliert werden. Dabei wurde der Reaktionsfortschritt mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie beobachtet. Sollte die Reaktion zum Erliegen kommen, kann durch Zugabe von zusätzlichen Mengen des Katalysators ein weiterer Umsatz induziert werden.

Die geringe Löslichkeit des Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borats **36** wurde anschließend für die Reaktion zu diesem Lithiumsalz per Salzmetathese ausgenutzt. Während sich LiTFSI und Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37** in Acetonitril lösen, fällt beim Mischen dieser beiden Lösungen das Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borat **36** als weißes Pulver aus. Der Reaktionsweg zum Produkt ist in Schema 4.3 zusammengefasst.

Für die Darstellung des ähnlichen Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borats **39** ist eine direkte Umsetzung von 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril mit LiBF_4 und SiCl_4 auch nicht zielführend. Allerdings konnte aus dem 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril durch Umsetzen mit $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{BF}_4$, analog zu der von FINGER^[85] beschriebenen Darstellung anderer Salze dieses Anions, das Tetrabutylammoniumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **40** in Acetonitril und Gegenwart von SiCl_4 synthetisiert werden. Als Nebenprodukt wird flüchtiges SiF_4 generiert. Durch Umkristallisation kann das Produkt **40** gereinigt und isoliert werden. Das Lithiumsalz dieses Anions **39** kann wiederum durch Austausch des Gegenions mit LiTFSI erhalten werden und fällt aus einem Gemisch von DCM und Diethylether aus. Hierzu wurde das Tetrabutylammoniumsalz und nicht die bekannten Imidazolium- oder Dimethylpyrrolidiniumsalze des Bis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borats^[85] verwendet, da deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln schlechter ist. Die Synthese ist in Schema 4.4 gezeigt.

Eine Synthese über ein disilyliertes 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril war nicht zielführend, da wegen der elektronenziehenden Gruppen die Reaktion nicht vollständig abläuft. Das ^{19}F -NMR-Signal des entstehenden Produktes bei $-143,7$ ppm kann weder



Schema 4.4: Darstellung von Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39** durch Reaktion von 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril mit $N^n\text{Bu}_4\text{BF}_4$ und anschließendem Kationenaustausch mit LiTFSI.

dem Tetrafluoroboratanion noch dem Nebenprodukt Me_3SiF zugeordnet werden und weist auf eine Substitution von nur zwei Fluoridoliganden des BF_4 -Salzes hin. Die weitere Substitution zum Bis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)boratanion fand nur in geringsten Mengen statt, wie über NMR-Spektroskopie beobachtet wurde.

Die erhaltenen Lithiumsalze **36** und **39** sind sehr hydrolyseempfindlich und zersetzen sich in Gegenwart von Wasser zu den 2,3-Dihydroxypyrazinen. Die erhaltenen Komplexe wurden über ^1H -, ^7Li -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR, IR-Spektroskopie, ESI-HRMS und Elementaranalytik charakterisiert. In den ^{11}B -NMR-Spektren der Komplexe **36**, **37**, **39** und **40** zeigt sich jeweils ein Resonanzsignal bei ca. 13 ppm, was im typischen Verschiebungsbereich von (Oxalato)boraten und verwandten Anion liegt.^[332]

Für das Tributylammoniumsalz **37** konnten Einkristalle aus Acetonitril für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, wie auch für das Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39** das aus Dimethoxyethan (DME) als Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumsalz **39**·DME kristallisierte.

4.1.1.1 Molekülstrukturen der Zwischenprodukte aus der Synthese der Boratsalze

Die Molekülstruktur des Nebenproduktes *N,N'*-Bis(diethoxyethyl)oxamid **35** ist in Abbildung 4.1 visualisiert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem halben Molekülfragment in der asymmetrischen Einheit.

Die Bindungslängen der Amidfunktion entsprechen mit Längen von C1-O1 1,2327(18) Å und C1-N1 1,3225(17) Å denen, die auch für unkoordinierte Amidgruppen in den

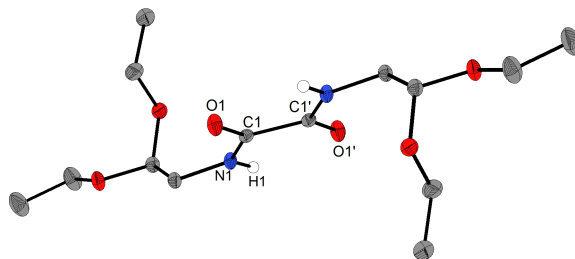


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von *N,N'*-Bis(diethoxyethyl)oxamid **35** im Kristall. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die stickstoffgebundenen Protonen wurden in der Fourier-Karte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. °: C1-O1 1,2327(18), C1-N1 1,3225(17), C1-C1' 1,5385(18), N1-O1' 2,7091(15), O1'-H1 2,352(17), N1-H1-O1' 107,8(13), C1'-O1'-H1 78,8(5).

Oxamatokomplexen beobachtet werden (Abschnitt 3.1). Zwischen den beiden Amidgruppen liegt eine Einzelbindung vor, wobei der Torsionswinkel zwischen den Ebenen der beiden unabhängigen Funktionen symmetriebedingt 0° beträgt. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O1' und H1 liegen die Amidgruppen in einer Ebene. Hierbei ist der Abstand zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom in einem typischen Bereich für Wasserstoffbrückenbindungen.^[304,305]

Die Molekülstrukturen von 2,3-Dihydroxypyrazin **33** und 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38** sind in Abbildung 4.2 gezeigt.

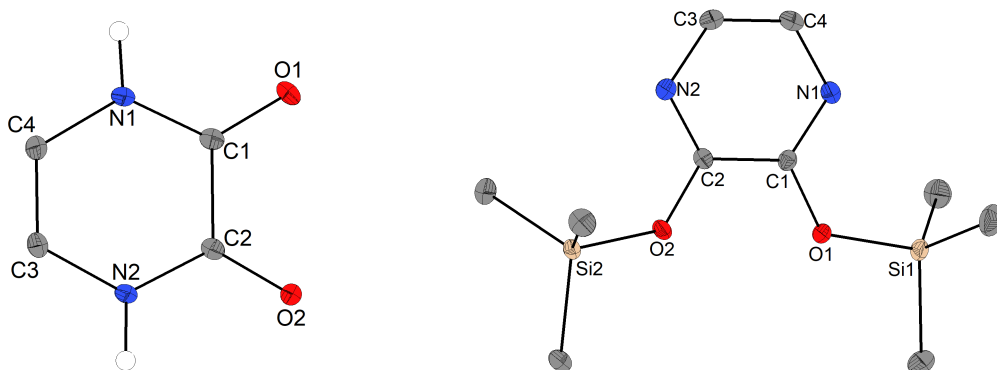


Abbildung 4.2: Molekülstrukturen von 2,3-Dihydroxypyrazin **33** (links) und 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38** (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die stickstoffgebundenen Protonen wurden in der Fourier-Karte gefunden. Ausgewählte Bindungslängen in Å für 2,3-Dihydroxypyrazin **33**: C1-O1 1,227(2), C1-C2 1,512(2), C1-N1 1,356(2), N1-C4 1,387(2), C3-C4 1,336(2), C3-N2 1,386(2), N2-C2 1,346(2), C2-O2 1,240(2); für 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38**: C1-O1 1,340(2), C1-C2 1,424(2), C1-N1 1,314(2), N1-C4 1,357(2), C3-C4 1,363(2), C3-N2 1,356(2), N2-C2 1,311(2), C2-O2 1,341(2), O1-Si1 1,6892(8), O2-Si2 1,6852(9).

2,3-Dihydroxypyrazin **33** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Protonen in der Struktur sind eindeutig an den Stickstoffatomen lokalisiert und wurden in der Fourier-Karte gefunden. Außerdem wird die nicht aromatische tautomere Form von **33** durch die Bindungslängen im festen Zustand bestätigt. Die C-O-Bindungslängen mit 1,227(2) bzw. 1,240(2) Å entsprechen denen von C-O-

Doppelbindungen und auch die benachbarten C-N-Bindungslängen (1,356(2) und 1,346(2) Å) liegen im Bereich des literaturbekannten monoprotinierten Anions des 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitrils.^[333] Der nicht aromatische Charakter des Pyrazinrings wird durch die C1-C2-Bindungslänge mit 1,512(2) Å - einem typischen Einfachbindungsabstand - sowie die C3-C4-Bindungslänge mit 1,336(2) Å - einem C-C-Doppelbindungsabstand - bestätigt.

Im Gegensatz dazu zeigt 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38**, welches in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* kristallisiert, verlängerte C-O-Bindungen mit Längen von 1,340(2) bzw. 1,341(2) Å und verkürzte C1-N1- und C2-N2-Bindungen mit Längen von 1,312(2) bzw. 1,311(2) Å. Aufgrund der zusätzlich verkürzten C1-C2-Bindung mit 1,421(2) Å und der Verlängerung der C3-C4-Bindung (1,363(2) Å) sowie der planaren Anordnung des Rings kann eine aromatische Elektronendelokalisation innerhalb des Pyrazinrings angenommen werden.

4.1.1.2 Molekülstrukturen der Boratsalze

Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das zentrale Boratom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen zweier Liganden umgeben, die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

Die B-O-Abstände betragen zwischen 1,477(2) und 1,485(2) Å. Diese Bindungslängen und die -winkel O-B-O innerhalb eines Liganden mit 105° und zwischen den Liganden mit 111 bis 112° stimmen sehr gut mit den Daten überein, die für Oxalato- und Catecholatorborate beobachtet wurden.^[334,335] Die Bindungslängen des koordinierenden Liganden unterscheiden sich wiederum stark von denen des protonierten Liganden **33**, bei dem die NH tautomere Form vorherrscht, und ähneln denen des 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazins **38** (Abschnitt 4.1.1.1). Die negative Ladung ist an den Sauerstoffatomen lokalisiert, die die Bindungen zum Boratom ausbilden. Somit liegen mit C-O-Bindungslängen von ca. 1,34 Å ebenfalls verlängerte C-O-Bindungen im Vergleich zum 2,3-Dihydroxypyrazin **33** vor, während die benachbarten C-N-Bindungen mit 1,303(2) bzw. 1,298(2) Å verkürzt sind. Darüber hinaus ist die C-C-Bindung zwischen den C-O-Einheiten mit 1,417(2) Å signifikant verkürzt und vermittelt einen erhöhten Doppelbindungscharakter.

Das Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39** · DME kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit zwei unabhängigen halben Formeleinheiten des Anions und einem Kationenkomplex pro asymmetrischer Einheit. Die Bindungslängen der Anioneneinheiten unterscheiden sich nicht signifikant bezüglich des 2σ -Niveaus voneinander und auch nicht zu den Imidazolium- oder Pyrrolidiniumsalzen des Anions.^[85,325] Die C-O-Bindungen sind mit ca. 1,32 Å im Vergleich zum Komplex **37** geringfügig verkürzt, wohingegen die Bindungen C1-C2 und

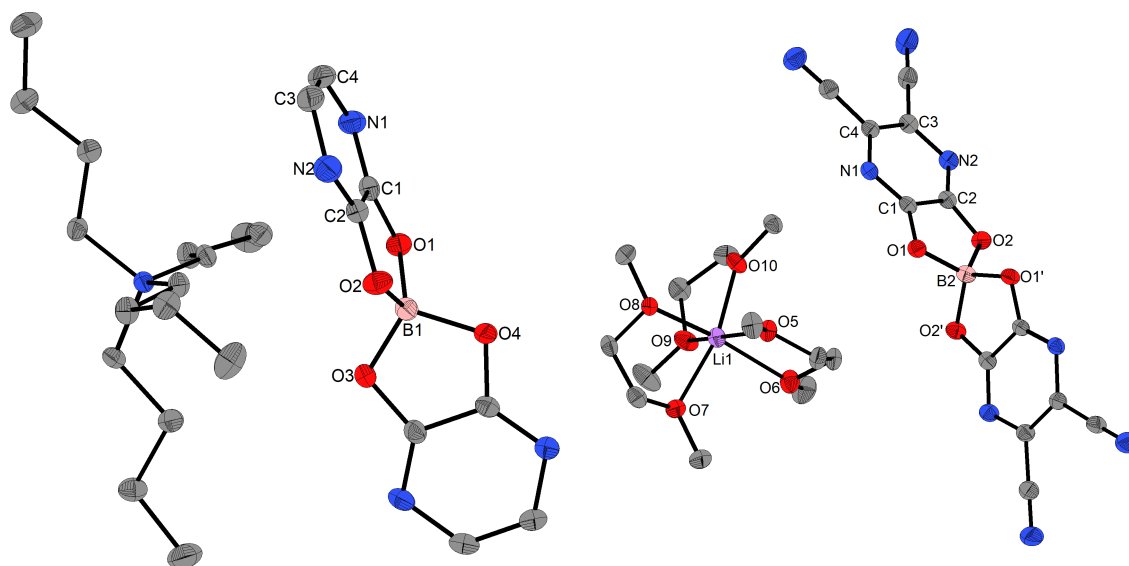


Abbildung 4.3: Molekülstrukturen von Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37** (links) und Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39**·**DME** (rechts). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° für Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37**: C1-O1 1,343(2), C1-C2 1,417(2), C1-N1 1,303(2), N1-C4 1,370(2), C3-C4 1,364(2), C3-N2 1,372(3), N2-C2 1,298(2), C2-O2 1,343(2), O1-B1 1,485(2), O2-B1 1,477(2), O3-B1 1,485(2), O4-B1 1,484(2), O1-B1-O2 105,4(2), O1-B1-O4 111,3(2), O1-B1-O3 112,0(2), O2-B1-O3 112,0(2), O2-B1-O4 111,3(2), O3-B1-O4 105,0(2); für Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39**·**DME**: C1-O1 1,320(2), C1-C2 1,437(2), C1-N1 1,299(2), N1-C4 1,370(2), C3-C4 1,384(2), C3-N2 1,371(2), N2-C2 1,300(2), C2-O2 1,321(2), O1-B1 1,485(2), O2-B1 1,484(2), Li1-O5 2,109(3), Li1-O6 2,214(3), Li1-O7 2,135(3), Li1-O8 2,122(3), Li1-O9 2,120(3), Li1-O10 2,081(3), O1-B2-O2' 104,8(1), O1-B2-O2' 111,1(1).

C3-C4 verlängert sind. Im Vergleich zum monoprotonierten Anion des 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitrils (1,513 Å)^[333] ist die C1-C2-Bindung allerdings deutlich verkürzt, was auf eine aromatische Elektronendelokalisation über den Ring schließen lässt. Für Übergangsmetallkomplexe mit diesem Liganden werden für diese Bindung Werte zwischen dem Boratkomplex und dem Ligandenanion beobachtet, wobei die Metallzentren neben einer Koordination zum Sauerstoffatom ebenfalls an das Stickstoffatom binden oder eine Wasserstoffbrückenbindung von einem Protonendonator zum Stickstoffatom vorliegt.^[336–339]

In der Kristallpackung zeichnet sich die Struktur von **39**·**DME** durch ein *parallel-displaced- π -stacking* zwischen zwei Anionen mit Abständen zwischen den Ebenen der Aromaten von 3,114(2) bis 3,364(2) Å aus. Diese Stapelung ist in Abbildung 4.4 visualisiert und wird für andere Salze dieses Anions^[85,325] nicht beobachtet.

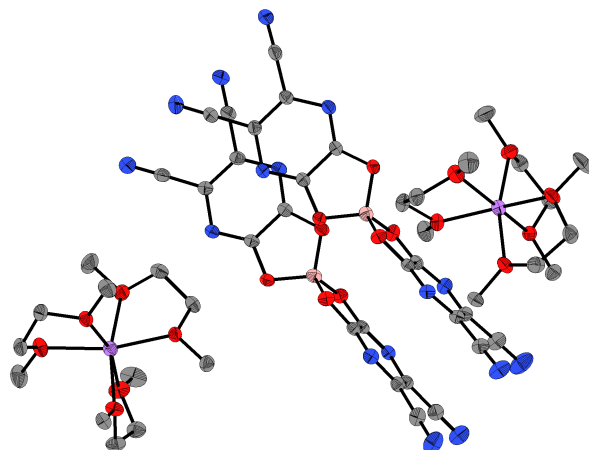
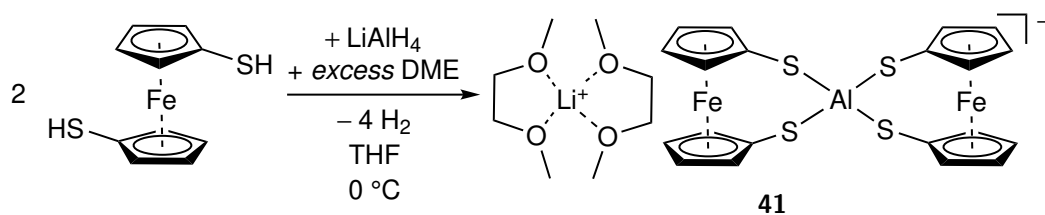


Abbildung 4.4: *Parallel-displaced- π -stacking* in der Kristallstruktur des Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borats **39** · DME.

4.1.2 Darstellung des Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminats **41**

Als zusätzliches Lithiumsalz wurde das Bis(1,2-Dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat **41** dargestellt. Dazu wurde das literaturbekannte 1,1'-Ferrocendithiol^[340] dargestellt und in einem weiteren Schritt mit LiAlH_4 reduziert. Unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff wurde das 1,1'-Ferrocendithiol bei 0°C deprotoniert und das gebildete Lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat aus DME umkristallisiert und als Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat **41** isoliert (Schema 4.5).



Schema 4.5: Darstellung des Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminats **41** durch Deprotonierung von 1,1'-Ferrocendithiol mit LiAlH_4 .

Die Verbindung wurde mittels ^1H -NMR-, ^7Li -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{27}Al -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalytik und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeichnet sich durch ein breites Singulett bei 146,3 ppm aus. In der Röntgenstrukturanalyse wurde die Verbindung als Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumsalz nachgewiesen. Nach Trocknen im Hochvakuum ($\leq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) bleibt, wie über ^1H -NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik bestimmt, eine Zusammensetzung mit zwei dme-Liganden zurück. Die Verbindung ist extrem hydrolyseempfindlich und in THF löslich, dagegen in Diethylether unlöslich. Die asymmetrische Einheit von Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendi-

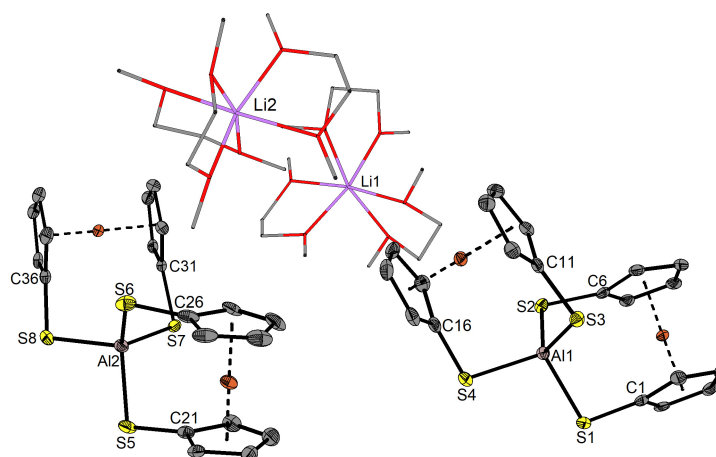


Abbildung 4.5: Asymmetrische Einheit von Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat **41** · **DME**. Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Al1-S1 2,2518(10), Al1-S2 2,2521(10), Al1-S3 2,2524(9), Al1-S4 2,2576(10), Al2-S5 2,2547(11), Al2-S6 2,2498(10), Al2-S7 2,2523(11), Al2-S8 2,2473(11), S1-Al1-S2 109,89(4), S1-Al1-S3 108,52(4), S1-Al1-S4 103,35(4), S2-Al1-S3 115,73(4), S2-Al1-S4 108,71(4), S3-Al1-S4 109,93(4), S5-Al2-S6, 110,70(5), S5-Al2-S7 108,13(4), S5-Al2-S8 103,36(5), S6-Al2-S7 116,42(5), S6-Al2-S8 108,55(5), S7-Al2-S8 108,87(5).

thiolato)aluminat **41** · **DME**, das in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert, ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Dabei befinden sich in dieser asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten des Salzes. Sowohl die Anionen als auch die Kationen liegen als Enantiomerenpaare vor, sodass die Verbindung als Racemat erhalten wurde. Eine DME-Einheit wurde im Verhältnis 66/34 fehlgeordnet verfeinert.

Die Al-S-Bindungslängen entsprechen denen, die auch in anderen Aluminatkomplexen mit vier Thiolatoliganden gefunden werden.^[341,342] Die Schwefelatome umgeben das Aluminiumatom verzerrt tetraedrisch mit S-Al-S-Winkeln zwischen $108,87(5)^\circ$ und $110,70(5)^\circ$ innerhalb eines 1,1'-Ferrocendithiolatoliganden und S-Al-S-Winkeln zwischen $103,35(4)^\circ$ und $116,42(5)^\circ$ zwischen zwei Ligandeneinheiten. Durch diese Koordination liegen die Ferrocenyleneinheiten in einer näherungsweise ekliptischen Konformation mit Torsionswinkeln von $3,7(2)^\circ$ bis $8,7(2)^\circ$ vor. Ähnliche Bindungswinkel, das chirale Verhalten und die Koordination des Liganden wird auch bei den neutralen, bimetalischen Komplexen Bis(1,1'-ferrocenedithiolato)germanium und -zinn beobachtet.^[343]

Der Abstand zwischen den Metallatomen Fe-Al zwischen $3,7519(10)$ und $3,8149(9)$ Å weist auf keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Metallkernen hin, wohingegen für Übergangsmetallkomplexe mit Ni, Pd und Pt solche Bindungen beobachtet wurden, wenn weitere Koordinationsstellen des Metallkerns nicht abgesättigt werden.^[344–347] Im Fall des Komplexes **41** · **DME** sind alle Koordinationsstellen des Aluminiums durch die Koordination der zwei dianionischen Liganden abgesättigt.

Die Gallate und Indate als höhere Homologe des Bis(1,1'-ferrocendithiolato)alumi-

nats sind bisher nicht bekannt und könnten sich als redoxaktive Anionen für den Überladungsschutz in elektrochemischen Zellen bewähren.

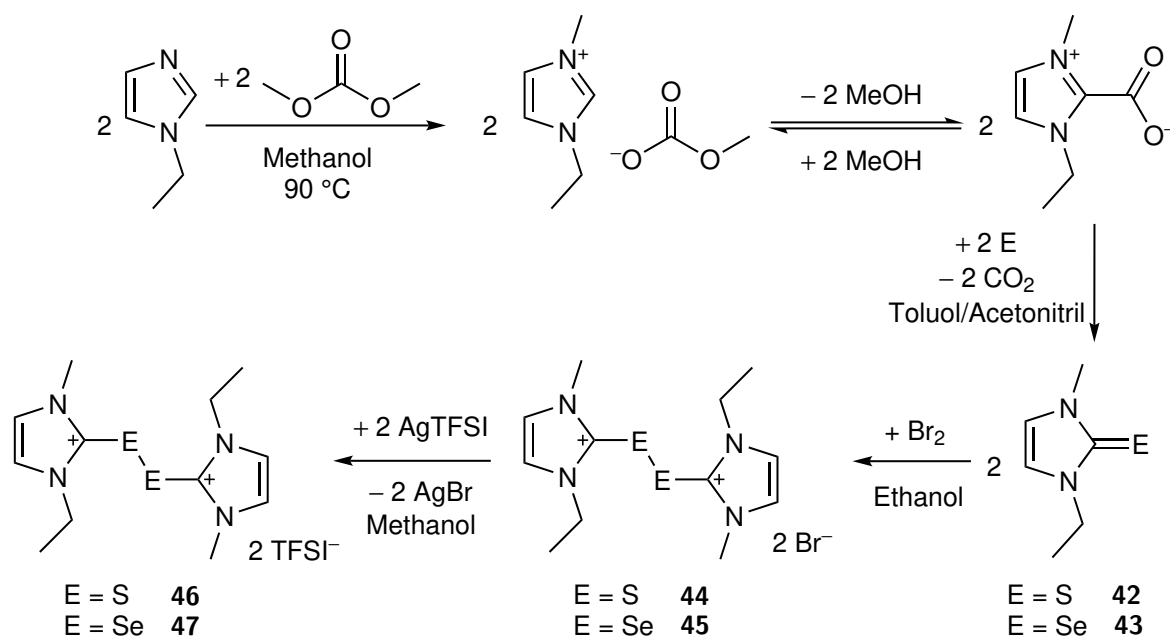
4.2 Redoxmediatoren für elektrochemische Zellen

4.2.1 Redoxverhalten von Dichalkogeno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]- und Dichalkogenobisphosphoniumionen

4.2.1.1 Darstellung von Dichalkogeno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]salzen

In Anlehnung an das von GRÄTZEL und Mitarbeitern vorgestellte Disulfid-Redoxsystem mit Thiolat- bzw. Disulfidfunktion^[218] sollten imidazoliumsubstituierte Dichalkogene dargestellt und mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht werden. Ein einfacher synthetischer Zugang für die Darstellung der Dichalkogene ist durch die Oxidation von 2*H*-Imidazol-2-thionen nach ARDUENGO *et al.* und von 2*H*-Imidazol-2-selonen nach BIGOLI *et al.*, die die Reaktion der 2*H*-Imidazol-2-selone mit Brom via Konduktometrie untersuchten, gegeben.^[348,349] In diesen beiden Arbeiten wurden 1,3-Dimethyl-2*H*-imidazol-2-chalkogenone untersucht,^[348,349] wohingegen in dieser Arbeit 1-Ethyl-3-methyl substituierte Imidazol-2-chalkogenone oxidiert wurden.

Zur Darstellung der Edukte - den 2*H*-Imidazolium-2-chalkogenonen - wurde die Synthese von FINGER herangezogen.^[85] Hierbei wird, gemäß Schema 4.6, zunächst 1-Ethyl-2*H*-imidazol mit Dimethylcarbonat in Methanol bei 130 °C methyliert und zum 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazolium-2-carboxylat umgesetzt, das anschließend in Acetonitril oder Toluol mit den elementaren Chalkogenen zum entsprechenden 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-chalkogenon reagiert.^[85] Durch anschließende Oxidation mit Brom in Ethanol wurden ausgehend vom Thion **42** und Selon **43** Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **44** bzw. Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **45** dargestellt.



Schema 4.6: Darstellung von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46** und Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47**.

ium)]dibromid **45** als neue Verbindungen erhalten, die aus der Reaktionslösung als farbloses bzw. hellgelbes Pulver ausfallen.

Beide Verbindungen wurden über $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalytik charakterisiert. Die Struktur des farblosen Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromids **44** konnte zusätzlich über eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 4.6). Das Salz **44** kristallisiert in der Raumgruppe

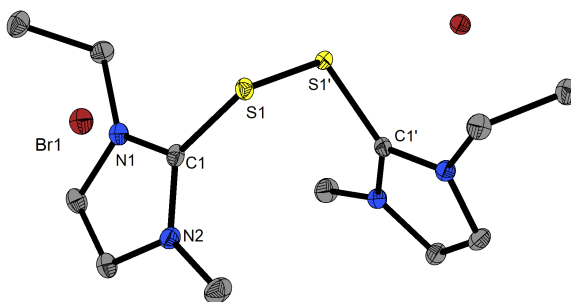


Abbildung 4.6: Molekülstruktur von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **44** im Kristall. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in $^\circ$: Br1-S1 3,2181(6), S1-S1' 2,1108(6), S1-C1 1,7375(18), C1-N1 1,341(2), C1-N2 1,345(3), C1-S1-S1' 101,38(6), C1-S1-Br1 73,28(6), Br1-S1-S1' 169,10(3), C1-S1-S1'-C1' 77,78(9).

$C2/c$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Die Imidazolumeinheiten weisen zueinander eine *gauche*-Konformation mit einem C1-S1-S1'-C1' Torsionswinkel von $77,78(9)^\circ$ auf. Zwischen S1 und Br1 beträgt der kürzeste Abstand $3,2181(6)$ Å, wobei die Schwefel- und Bromatome (S1, S1', Br1, Br1') in erster Näherung auf einer Linie liegen. Für die Abstände der Anionen und Kationen ähnlicher Diseleno[di(1,3-diorganylimidazolium)]salze werden oftmals derart kurze Kontakte gefunden.^[350–352] Die Bindungslängen und -winkel des Dikations in Verbindung **44** liegen im Bereich bekannter Dithiobis(1,3-dialkylimidazolium)salze,^[351,353] wobei eines mit Methylsubstituenten ebenfalls eine *gauche*-,^[353] eines mit sterisch anspruchsvollen, aromatischen Substituenten eine *anti*-Konformation aufweist.^[351]

Um bei elektrochemischen Messungen unerwünschte Reaktionen der Bromidionen zu vermeiden, wurden diese mittels Salzmetathese mit AgTFSI durch das nicht koordinierende TFSI ersetzt (Schema 4.6). Die Salze Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46** und Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47** wurden ebenfalls mittels $^1\text{H-NMR}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalytik charakterisiert. Das Anion konnte über $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden. Zusätzlich wurde das Diselendikation **47** mittels $^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektroskopie untersucht und es konnte via ESI-HRMS als ein Aggregat eines zweifach positiv geladenen Kations mit einem TFSI-Anion bei m/z 659,9190 (berechnet m/z 659,9186) detektiert werden. Allerdings wird ebenfalls ein Fragment gefunden, welches der Zusammensetzung eines einfach positiv geladenen halben Kations entspricht, wobei die einfache positive Ladung über das Isotopenmuster bestimmt wurde. Die HRMS kann in diesem Fall nicht

1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-selon **43**

Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **45**

Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47**

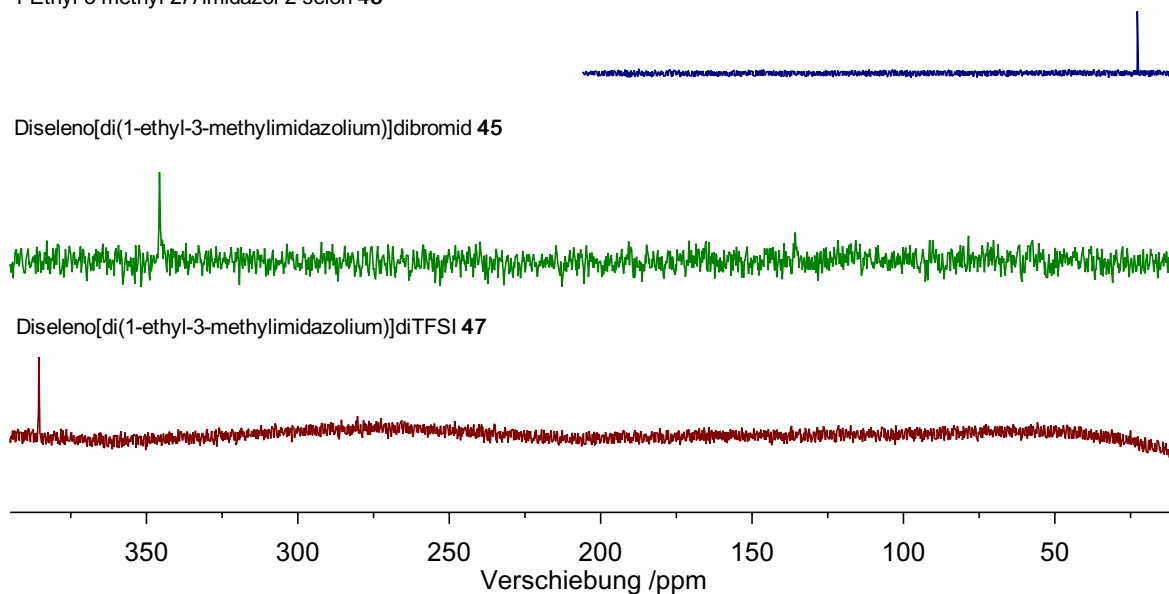
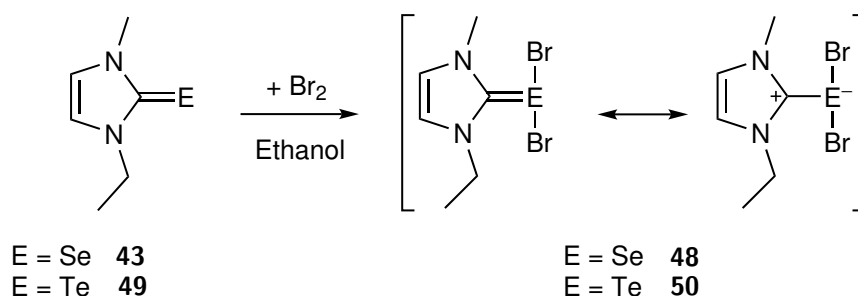


Abbildung 4.7: ^{77}Se -NMR von 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-selon **43** (oben, $\text{DMSO-}d_6$, 57,2 MHz), Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **45** (mitte, $\text{Methanol-}d_4$, 75,5 MHz) und Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47** (unten, in $\text{Acetonitril-}d_3$, 95,4 MHz) bei Raumtemperatur.

eindeutig nachweisen, dass das Kation vom Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]-diTFSI **47** als dimeres Dikation oder als getrenntes Monokation vorliegt, welches durch Aggregation ebenfalls das Massensignal bei m/z 659,9190 verursachen kann.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen keine signifikanten Unterschiede in den Verschiebungen der Bromide **44** und **45** zu den TFSI-Salzen **46** und **47**, wobei darauf hingewiesen werden muss, dass die C2-Kohlenstoffsignale (chalkogengebundener Kohlenstoff) wegen zu geringer Intensität zumeist nicht detektiert werden konnten. Der größte Unterschied der chemischen Verschiebung ist in den ^{77}Se -NMR-Spektren der Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]salze **45** bzw. **47** von $\delta = 345,7$ ppm nach $\delta = 385,5$ ppm zu beobachten. Die Lage der Signale ist in Einklang mit einem literaturbekannten Diselenodiimidazoliumion bei 436,1 ppm.^[354] Der Unterschied der Verschiebung kann einerseits durch unterschiedliche Lösungsmittel bei der Messung oder von dem koordinierenden Anion verursacht werden. So ist, wie in der Festkörperstruktur des Dithiodikations **44** beobachtet (s.o.), für ähnliche Diselenodikationen bekannt,^[350–352] dass das Gegenion direkt mit dem Selenatomen im Festkörper wechselwirkt. Ein Austausch des Gegenions sollte somit einen deutlicheren Einfluss auf die Verschiebung des ^{77}Se -NMR-Signals haben, als für Verbindungen mit vollständig getrennten Ionen. Die ^{77}Se -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Bei der Synthese des Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromids **45** wurden aus dem Filtrat nach Oxidation mit Brom Einkristalle erhalten. Dabei wurde ein Nebenprodukt kristallisiert, das als 2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolyliden **48** identifiziert wurde. Die Bildung dieses Nebenproduktes kann auf lokale Bromüber-

schüsse in der Reaktionslösung zurückgeführt werden (Schema 4.7). BIGOLI *et al.* beobachteten diese weitere Oxidation bereits für 1,3-Dimethyl-2*H*-imidazol-2-selen bei Zugabe eines Überschusses Brom oder Iod.^[349,350,352,355]



Schema 4.7: Überoxidation des Selons **43** und des Tellons **49** mit elementarem Brom.

Eine analoge Nebenreaktion wurde bei dem Versuch der Oxidation von 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-tellon **49** mit Brom beobachtet. Es konnte kein Produkt mit einer Te-Te-Bindung isoliert werden. Da sich bei der Synthese immer wieder Metallspiegel an der Wand des Reaktionsgefäßes bildeten, kann auf eine hohe Instabilität des Reaktionsproduktes geschlossen werden. Als ein Produkt dieser Reaktion kristallisierte 2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolylden **50** aus der Lösung, dass über Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde.

Die Molekülstrukturen von 2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolylden **48** und 2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolylden **50** sind in Abbildung 4.8 gezeigt.

Die Verbindung **48** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Moleküleinheiten pro Elementarzelle, wobei das Selenatom gemäß des VSEPR-Modells (VSEPR = *valence shell electron pair repulsion*) eines AX_3E_2 -Systems T-förmig umgeben ist. Alle Bindungslängen und -winkel befinden sich in Einklang mit anderen 2-(Dibromseleno)-1,3-dialkylimidazolylden mit C1-Se1/C7-Se2-Bindungslängen im Bereich leicht verkürzter Einfachbindungen.^[356,357] Dies deutet darauf hin, dass die reale Bindungssituation zwischen den in Schema 4.7 gezeigten mesomeren Grenzformeln liegt.

Das analoge 2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolylden **50** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, wobei die $TeBr_2$ -Gruppe im Verhältnis 90/10 fehlgeordnet verfeinert wurde. Im Folgenden wird nur auf die Bindungslängen der großen Domäne eingegangen, da die Standardabweichungen der kleinen sehr groß sind. Das Molekül weist dieselbe T-förmige Struktur wie das Selenanalogon **48** oder andere 2-(Dihalogenelluro)imidazolydene auf.^[358-360] Dabei sind die Te1-Br-Bindungen mit 2,722(3) bzw. 2,726(4) Å und die C1-Te1-Bindung mit 2,107(4) Å entsprechend dem Chalkogen mit größerem Atomradius länger als in Verbindung **48**. Die Winkel um das T-förmig koordinierte Telluratome sind ähnlich denen von Verbindung **48** oder einem literaturbekanntem 2-(Dibromtelluro)-1,3-dibu-

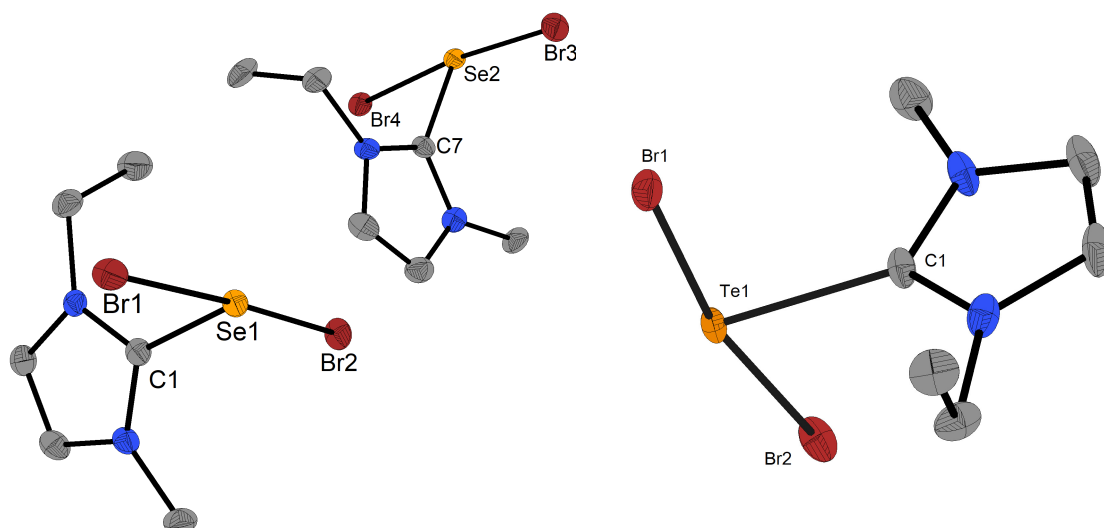


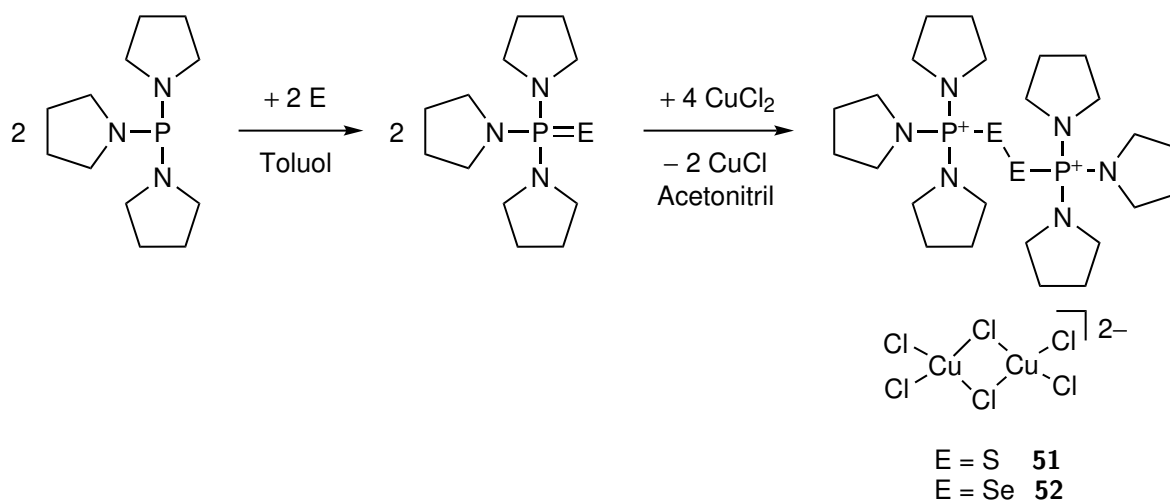
Abbildung 4.8: Molekülstrukturen von 2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolyli- den **48** (links) und 2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolyli- den **50** (rechts) im Kristall. Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° für Verbindung **48**: C1-Se1 1,886(5), Se1-Br1 2,5744(7), Se1-Br2 2,5673(7), C7-Se2 1,885(5), Se2-Br3 2,5498(6), Se2-Br4 2,6190(6), C1-Se1-Br1 89,9(2), C1-Se1-Br2 86,9(2), Br1-Se1-Br2 176,78(3), C7-Se2-Br3 86,0(2), C7-Se2-Br4 87,3(2), Br3-Se2-Br4 173,01(3); für Verbindung **50**: C1-Te1 2,107(4), Te1-Br1 2,722(3), Te1-Br2 2,726(4), C1-Te1-Br1 86,3(2), C1-Te1-Br2 84,5(2), Br1-Te1-Br2 170,5(2).

tylbenzoimidazolyli- den.^[360]

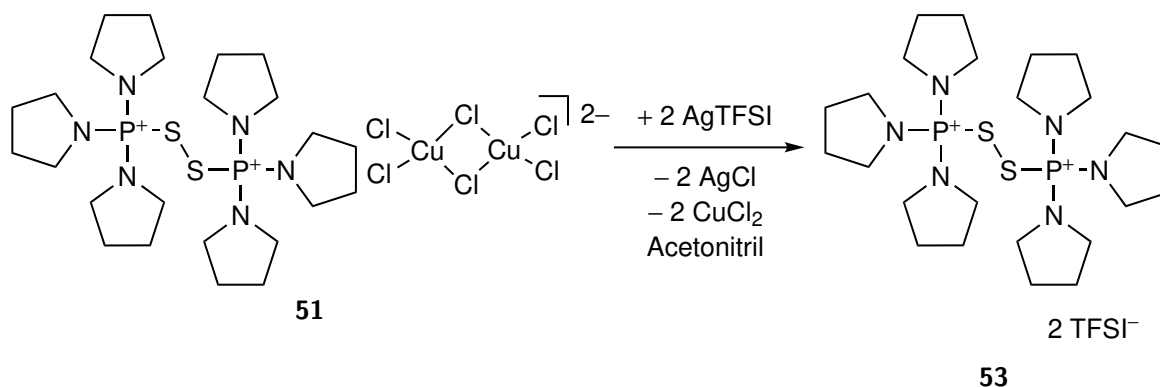
Da die 2-(Dibromchalkogeno)-1,3-dialkyli- midazolyli- dene für anderen *N*-Substituenten bereits bekannt sind, wurde auf eine Reindarstellung und Isolierung dieser Verbindun- gen verzichtet.

4.2.1.2 Oxidation von Tripyrrolidinylphosphinchalkogeniden

Weitere potentielle Redoxsysteme, die betrachtet wurden, stellen die Dichalkoge- no[bis(tri- pyrrolidiny- l)phosphonium]ionen dar. Dazu wurden Tri- pyrrolidiny- lphosphin- sulfid und Tri- pyrrolidiny- lphosphin- selenid nach Literaturvorschriften durch Oxidation von Tri- pyrrolidiny- lphosphin mit den Chalkogenen dargestellt.^[361–363] Nachfolgend wurden die Phosphinchalkogenide mit CuCl₂ analog zur Oxidation von dimethylami- nosubstituierten Phosphinsulfiden oxidiert.^[364,365] Freiwerdende Chloridionen bilden mit weiteren Äquivalenten Kupferdichlorid das Hexachloridodicuprat- anion, das mit dem Dichalkogeno[bis(tri- pyrrolidiny- l)phosphonium]kationen ausfällt, wie in Schema 4.8 gezeigt. Die Hexachloridodicuprate **51** und **52** wurden mithilfe von ¹H-NMR-, ³¹P-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert, wobei der Paramagnetismus des Anions zu einer starken Signalverbreiterung in den NMR-Spektren führte. Zusätzlich wurde die Reinheit mittels Elementaranalytik bestätigt und die Struktur des Diseleno[bis(tri- pyrrolidiny- lphosphonium)]hexachloridodicuprats **52** mit der Methode der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.



Schema 4.8: Darstellung der Dichalkogeno[bis(tri-pyrrolidiny)phosphonium]salze.

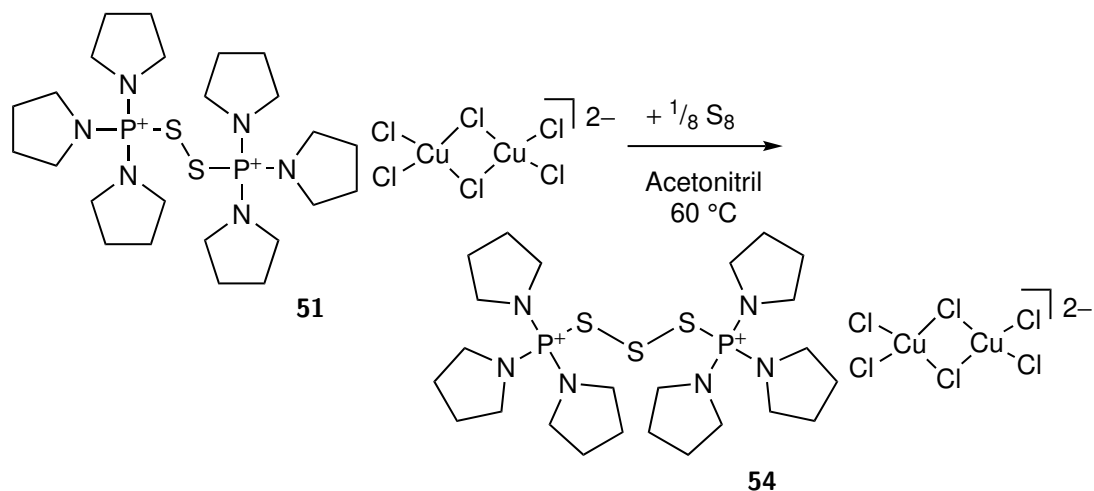

 Schema 4.9: Darstellung von Dithio[bis(tri-pyrrolidiny)phosphonium]diTFSI **53** durch Anionenaustausch.

Im Falle des Dithio[bis(tri-pyrrolidiny)phosphonium]hexachloridodicuprats **51** konnte das Gegenion durch Reaktion mit zwei Äquivalenten AgTFSI ausgetauscht werden, wobei das Anion zu Kupferdichlorid zerfällt. Dithio[bis(tri-pyrrolidiny)phosphonium]diTFSI **53** wurde aus dem Rohprodukt mit DCM extrahiert (Schema 4.9).

Die analoge Reaktion ausgehend von der Selenverbindung **52** war nicht erfolgreich, da die Reaktion bei Raumtemperatur in Acetonitril nicht selektiv verlief und mehrere Nebenprodukte über ^{31}P -NMR-Spektroskopie detektiert wurden. Darüber hinaus zeigte sich auch bei Lagerung unter Stickstoffatmosphäre eine langsame Zersetzung des Diseleno[bis(tri-pyrrolidiny)phosphonium]hexachloridodicuprats **52** unter Grünfärbung der zunächst roten Kristalle.

Als ein weiteres Nebenprodukt bei der Synthese des Dithio[bis(tri-pyrrolidiny)phosphonium]hexachloridodicuprats **51** konnte aus dem Reaktionsgemisch - nach Abfiltrieren des Hauptprodukts - Trithio[bis(tri-pyrrolidiny)phosphonium]hexachloridodicuprat **54** erhalten werden, das mithilfe der Kristallstrukturanalytik identifiziert wurde. Ein verwandtes, literaturbekanntes Trithiophosphoniumion ($\{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PS}\}_2\text{S}[\text{Br}_3]_2$) wurde durch die Oxidation des entsprechenden Phosphinsulfids mit Brom beobachtet,

wobei die Vermutung aufgestellt wurde, dass das Dithiophosphoniumion Schwefel aus zerfallenden Edukten oder Produkten addiert.^[366] Für die Oxidation aromatisch substituierter Phosphinsulfide mit Brom konnte diese Bildung von elementarem Schwefel nachgewiesen werden.^[366] Die Autoren spekulierten, dass die Addition über die Bildung von SBr_2 aus dem Schwefel und nicht abreagiertem Brom erfolgt, ein Nachweis hierfür wurde aber nicht erbracht.^[366] Um diese Reaktion nachzuvollziehen, wurde Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **51** bei 60°C in Acetonitril mit elementarem Schwefel umgesetzt (Schema 4.10).



Schema 4.10: Addition von Schwefel in die Dithiobrücke des Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprats **51**.

Die Ergebnisse der Elementaranalytik sprechen für die Addition des Schwefels in das aus der Reaktionslösung kristallisierende Produkt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts erwies sich wegen des paramagnetischen Anions als nicht aussagekräftig, wie auch IR-spektroskopische Untersuchungen. Beim Versuch, das Kation Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)] durch die direkte Oxidation von Tripyrrolidinylphosphinsulfid mit Schwefeldichlorid herzustellen, fiel aus Diethylether sofort ein farbloser Feststoff aus. ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigten ein verbreitertes Signal im Bereich des Eduktes und ein Signal bei 39,9 ppm, das auf die Bildung von Chlortripyrrolidinylphosphoniumionen hindeutet.^[367]

Bei Versuchen, das ausgefallene farblose Pulver zu kristallisieren, konnten aus einem THF/Diethylether-Gemisch Einkristalle erhalten werden, die das Kation Chlortripyrrolidinylphosphonium als Hydrogendichlorid **55** bestätigen. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass zwischen Schwefel- und Chloratomen in der Kristallstrukturanalytik nur bedingt unterschieden werden kann. Die in Abbildung 4.9 abgebildete Struktur zeigt die besten Fehlerwerte für den erhaltenen Datensatz und Ladungsplausibilität. Da sowohl Anion als auch Kation in anderen Salzen bekannt sind,^[367-369] wurde auf eine Reindarstellung der Verbindung verzichtet. Diese Reaktion bestätigt

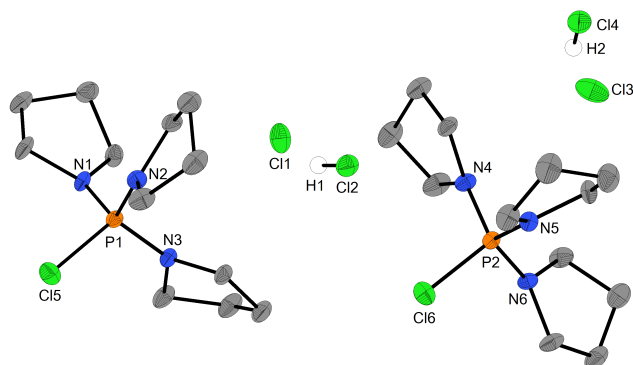


Abbildung 4.9: Molekülstruktur von Chlortripyrrolidinylphosphoniumhydrogendichlorid **55** im Kristall. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Fehlorderungen der Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å: P1-Cl15 2,0181(9), P2-Cl16 2,0167(9), P1-N1 1,604(3), P1-N2 1,605(3), P1-N3 1,600(3), P1-N4 1,603(3), P1-N5 1,599(3), P1-N6 1,608(3), Cl1-C12 3,1223(11), Cl3-Cl4 3,1277(11).

den Zerfall des Phosphinsulfids unter Abspaltung des Schwefelatoms in Gegenwart von Chloridionen oder Schwefeldichlorid, kann aber die Bildung des Trithiofragments über diesen Reaktionsweg nicht nachweisen, als ein weiteres Produkt aber auch nicht ausschließen. Eine weitere Aufklärung des Mechanismus könnte unter Zuhilfenahme des TFSI-Salzes **53** erfolgen, da dadurch der Einfluss möglicher Halogenidionen zur Aktivierung des Schwefels ausgeschlossen werden kann.

Die Verbindung Chlortripyrrolidinylphosphoniumhydrogendichlorid **55** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Formeleinheiten des Salzes in der asymmetrischen Einheit. Die Phosphoratome sind von je drei Pyrrolidinylfragmenten und je einem Chloratom verzerrt tetraedrisch umgeben und bilden die Kationen. Die Bindungslängen zwischen den Phosphoratomen und koordinierten Chloratomen betragen 2,0181(9) bzw. 2,0167(9) Å und sind, wie die P-N-Bindungen mit Abständen zwischen 1,599(3) und 1,608(3) Å im Einklang mit literaturbekannten Chlortris(dialkylamino)phosphoniumionen.^[370,371] Es wird keine direkte Wechselwirkung des Phosphoratoms mit den Anionen in der Struktur beobachtet, wie es für ein deformiertes Dichlorphosphorantriamid bekannt ist.^[372] Die Hydrogendichloridanionen zeigen fehlgeordnete Wasserstoffatome zwischen den Chloratomen auf, deren genaue Position nicht diskutiert wird, da die Elektronendichte keine genaue Lokalisation zulässt. Der Abstand der beiden Chloratome zueinander ist mit 3,1277(11) bzw. 3,1223(11) Å im Bereich bekannter Hydrogendichloride.^[368,369,373,374]

4.2.1.3 Molekülstrukturen von Diseleno[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridocuprat **52** und Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridocuprat **54**

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **52** und **54** sind in Abbildung 4.10 gezeigt, relevante Bindungslängen und -winkel in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Die Verbindung **52** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit je einem halben Anion- bzw. Kationenfragment, die über die kristallographischen Symmetrieoperationen vervollständigt werden. Eine Pyrrolidinyleinheit wurde fehlgeordnet verfeinert.

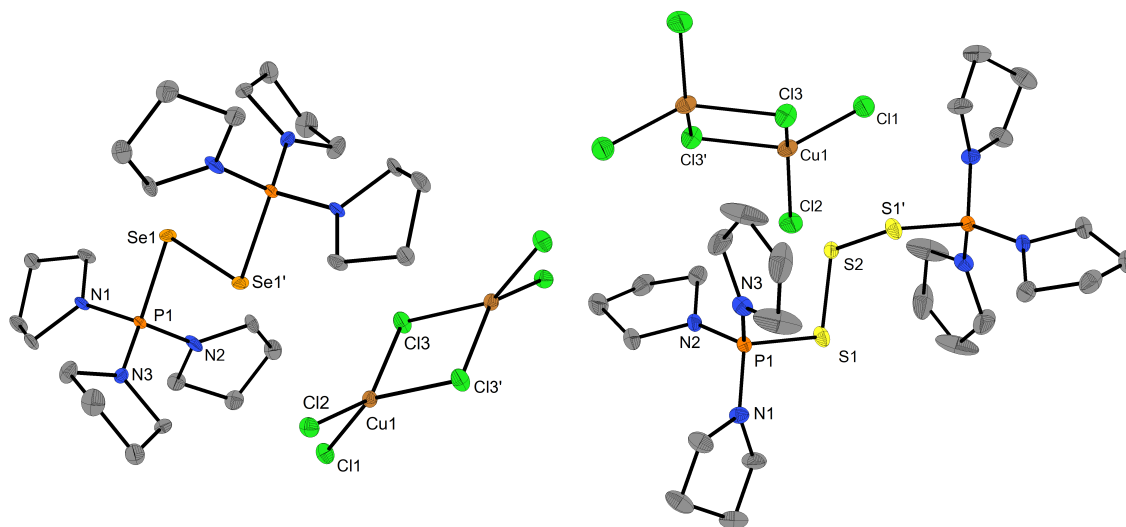


Abbildung 4.10: Molekülstrukturen von Diseleno[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridocuprat **52** (links) und Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridocuprat **54** (rechts) im Kristall. Wasserstoffatome und Fehlordnungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen in den Salzen Diseleno[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridocuprat **52** (E = Se) und Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridocuprat **54** (E = S).

Bindung	Länge in 52 /Å	Länge in 54 /Å
P1-E1	2,2452(6)	2,1076(9)
E1-E1'/E2	2,3839(3)	1,9970(12)
P1-N1	1,6139(12)	1,6153(18)
P1-N2	1,6116(15)	1,617(3)
P1-N3	1,6125(15)	1,608(3)
Cu1-Cl1	2,2115(6)	2,2039(9)
Cu1-Cl2	2,2088(5)	2,1939(8)
Cu1-Cl3	2,3080(6)	2,3120(9)
Bindung	Winkel in 52 /°	Winkel in 54 /°
P1-E1-E2	93,09(2)	98,77(5)
E1-E2-E1'		108,29(8)
Cl1-Cu1-Cl2	97,60(2)	101,37(4)
Cl1-Cu1-Cl3	97,86(3)	97,47(4)
Cl2-Cu1-Cl3	146,97(2)	142,44(4)

Zwei Tripyrrolidinylphosphoniumgruppen stabilisieren eine Se₂-Einheit, wodurch das Dikation gebildet wird. Die P1-Se1-Bindungslänge ist mit 2,2452(6) Å gegenüber dem Edukt Tripyrrolidinylphosphinselenid mit 2,105(2) Å^[375] um 14 pm deutlich verlängert, was auf den reduzierten Doppelbindungscharakter der Bindung zurückgeführt werden kann. Dagegen verkürzen sich die P-N-Bindungen, sodass Werte zwischen 1,6116(15) und 1,6139(12) Å gemessen werden, was wiederum auf einen höheren Doppelbindungscharakter hindeutet. Dieser Doppelbindungscharakter wird durch die Winkelsummen an den Stickstoffatomen mit Werten zwischen 356,1 und 358,9°, die eine formale sp²-Hybridisierung anzeigen, bestätigt. Die Stickstoffatome donieren Elektronendichte in Richtung Phosphoratom, wodurch die positive Ladung stabilisiert wird. Der Se1-Se1'-Abstand von 2,3839(3) Å deutet auf eine Einfachbindung zwischen den beiden Chalkogenatomen hin.^[376] Dieser Abstand ist etwas länger als im dimethylaminosubstituierten PSeSeP²⁺-Ion mit 2,309(5) Å,^[376] stimmt aber mit einem anderen aminosubstituierten PSeSeP²⁺-Ion überein.^[377] Die Selenatome sind gewinkelt mit einem P1-Se1-Se1'-Winkel von 93,09(2)° koordiniert.

Verbindung **54** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit je einem halben Anion- und Kationenfragment in der asymmetrischen Einheit. Die Ionen werden über die kristallographischen Symmetrioperationen vervollständigt, wobei das Atom S2 über ein kristallographisches Inversionszentrum zwischen den Atomen S1 und S1' fehlgeordnet ist. Die S₃-Einheit wird wiederum durch die Tripyrrolidinylphosphoniumgruppen stabilisiert, was zu einer Verlängerung der P-S-Bindung im Vergleich zum eduktähnlichen Tri(dimethylamino)phosphinsulfid um 15 pm führt.^[378] Dementsprechend sind die P-N-Bindungen verkürzt. Der S1-S2-Abstand beträgt 1,9970(12) Å, ist somit im Mittel 7 pm kürzer als der eines entsprechenden dimethylaminosubstituierten PS₃P²⁺-Ions (Gemessen bei 203 K im Vergleich zu 100 K für Verbindung **54**).^[366] In beiden Strukturen bilden zwei Cu(II)-Ionen mit sechs Chloridoliganden ein Dianion. Die Kupfertatome sind näherungsweise, stark verzerrt tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben, wobei zwei Chloratome die Kupferzentren verbrücken. Die Ebene der Atome Cl3-Cu1-Cl3' weist eine Torsion zu der Ebene Cl1-Cu1-Cl2 von 45,56(2)° in Verbindung **52** und 51,79(3)° in Verbindung **54** auf. Durch die verbrückenden Bindungen ist die Länge der Cu1-Cl3-Bindung mit 2,31 Å im Vergleich zu den terminalen Bindungen mit 2,1939(8) bis 2,2115(6) Å verlängert. Diese Geometrien des Cu₂Cl₆²⁻-Anions wurde bereits in anderen Salzen beobachtet.^[379,380]

4.2.1.4 Elektrochemisches Verhalten der Dichalkogenide

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens und der potentiellen Anwendung als Redoxmediator wurden cyclovoltammetrische Messungen an den dargestellten Dichalkogeniden vorgenommen. In Abbildung 4.11 ist das CV-Spektrum von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46** abgebildet. Bei diesen Messungen und den Messungen der

Verbindungen **47** und **53** in DMSO muss darauf hingewiesen werden, dass zwischen zwei Kalibrationsmessungen vor und nach der Probenmessung ein großer Drift der Ag/Ag₂S-Referenzelektrode beobachtet wurde. Deshalb können die Potentiale der Prozesse nur mit einer sehr geringen Genauigkeit angegeben und die Cyclovoltammogramme nur phänomenologisch diskutiert werden. Eine Kalibration durch Zugabe von Ferrocen zur Probenlösung als Referenz war nicht möglich, da es zu einer Reaktion des Standards mit der Probe kam. Die Verwendung einer anderen Referenz, wie ein Platindraht, zeigte ähnliche Drifts der Referenzelektrode. Die diskutierten Potentiale beziehen sich alle auf eine FcH/FcH⁺-Standardreferenz.

Im Übersichtsspektrum von **46** kann ein Prozess bei einem Reduktionspotential $E_{\text{Red}} = -1,7\text{ V}$ beobachtet werden, der zur Zersetzung der Probe führt. Die Verbindung ist bis zu einem reduktiven Potential von ca. $-1,4\text{ V}$ stabil. Bei anodischen Strömen wird bei ca. $0,0\text{ V}$ gegen FcH/FcH⁺ der Beginn einer mehrstufigen Oxidation in einem Prozess mit chemischer Folgereaktion beobachtet. Verglichen mit Tetramethylthiourea^[381] könnte es sich um die Zweielektronenoxidation vom zuvor gebildeten 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-thion **42** handeln.

Zur Untersuchung möglicher weiterer Prozesse wurde ein Cyclovoltammogramm zwischen diesen Potentialen aufgenommen. Bei zunächst zunehmenden Potentialen wird keine Oxidation bis $-0,2\text{ V}$ detektiert. Kathodische Ströme verursachen eine Reaktion bei $E_{\text{Red}} = -0,9\text{ V}$. Hierbei könnte es sich um die Einelektronenreduktion des Disulfids **46** handeln. Bei nun folgenden steigenden Potentialen wird eine Oxidation der Reaktionsprodukte bei dem Oxidationspotential $E_{\text{Ox}} = -0,5\text{ V}$ detektiert. Bei weiteren Scandurchläufen verschiebt sich das Maximum des Reduktionsprozesses leicht und die Stromdichte j nimmt ab. Dieses ist vermutlich auf eine Adsorption der Probenmoleküle auf den Elektroden zurückzuführen, wie es für Tetramethylthiourea beobachtet

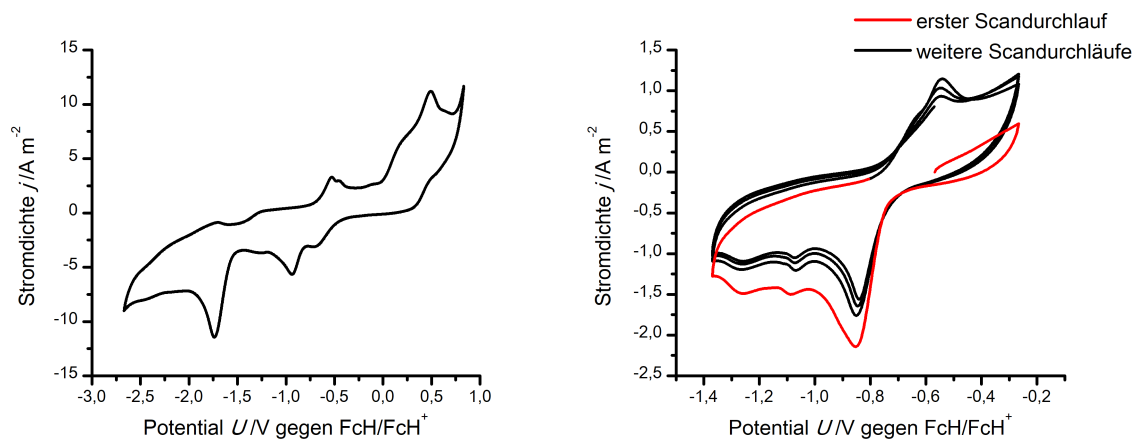
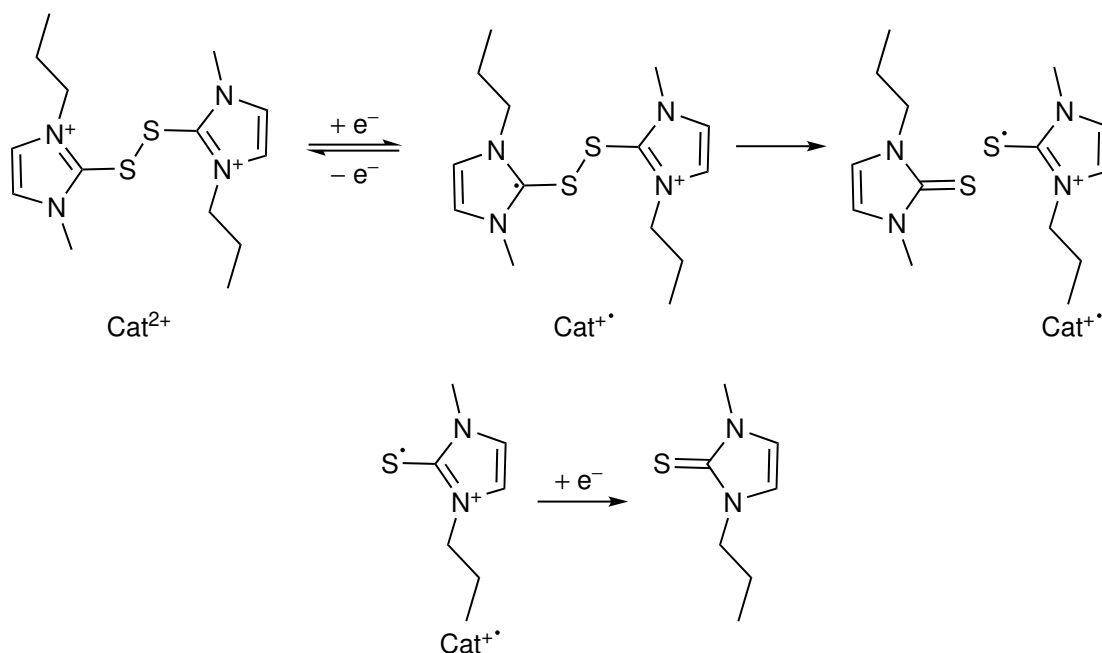


Abbildung 4.11: Übersichtscyclovoltammogramm ($100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, links) und Messung des Bereiches zwischen $-1,4$ und $-0,2\text{ V}$ ($50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, rechts) von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46** in DMSO (Konzentration $c \approx 0,5\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) mit einer Ag/Ag₂S-Referenzelektrode.



Schema 4.11: Von NOURELDINE *et al.* beschriebener Mechanismus zur reduktiven Zersetzung eines Dithio[di(1-methyl-3-propylimidazolium)]dikations. In diesen Untersuchungen wurde ein Gemisch aus Dithio[di(1-propyl-3-methylimidazolium)]ditriflat und 1-Propyl-3-methyl-2*H*-imidazolthion als Redoxmediator untersucht.^[383]

wurde.^[381,382]

Der Reduktionsmechanismus eines solchen Disulfidsystems wurde bei der Untersuchung einer Mischung von Dithio[di(1-methyl-3-propylimidazolium)]ditriflat und 1-Methyl-3-propyl-2*H*-imidazolthion als Redoxmediator in einer DSSC von NOURELDINE *et al.* postuliert. Ergebnisse zu elektrochemischen Untersuchung der isolierten Dithioverbindung wurden aber in diesen Arbeiten nicht beschrieben.^[383] An der Gegenelektrode wird durch Reduktion des Dikations das Thion gebildet, das wiederum den oxidierten Farbstoff regeneriert.^[383] Die postulierte Reaktionsfolge der Reduktion des Dikations ist in Schema 4.11 abgebildet. Entsprechend diesem Mechanismus könnte der Redoxprozess bei $-0,5$ bzw. $-0,9$ V der Gleichgewichtsreaktion des dikationischen Disulfids (Cat^{2+}) mit dessen monokationischen Radikal ($\text{Cat}^{+\bullet}$) zugehörig sein. Dieser Peak wird in den Cyclovoltammogrammen der Mischung des Thions und Disulfids nicht beobachtet.^[383]

Ein ähnliches Verhalten wie für Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46** wird für das Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47** beobachtet. Die zugehörigen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 4.12 gezeigt.

Entsprechend des geringeren Standardredoxpotentials E_0 von Selen im Vergleich zu Schwefel (EH_2/E für $\text{E} = \text{S}$: $E_0 = -0,48$ V; für $\text{E} = \text{Se}$: $E_0 = -0,92$ V bei $\text{pH} = 14$ ^[9]) zeigt die Selenverbindung **47** eine größere Stabilität gegenüber Reduktion. Der Reduktionsprozess wird bei $E_{\text{Red}} = -2,9$ V mit einer beginnenden Zersetzung bei ca. $-2,7$ V beobachtet.

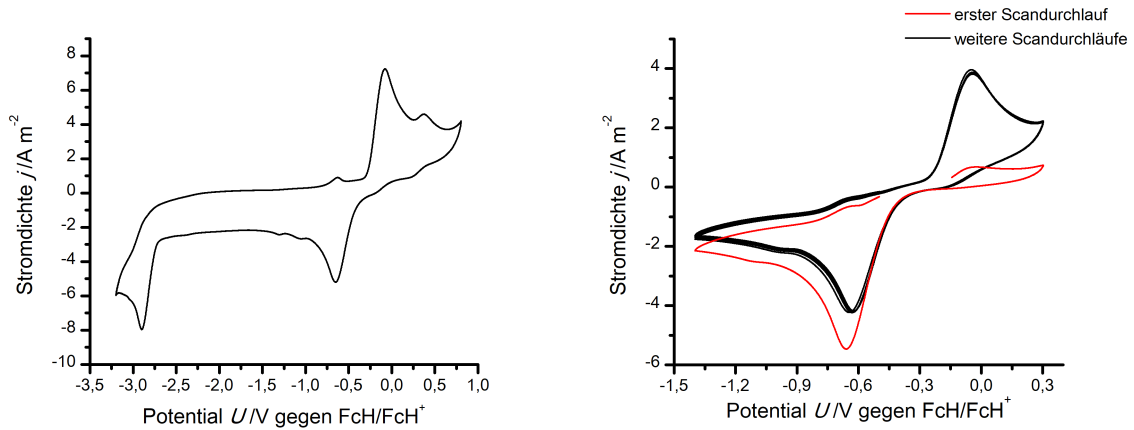


Abbildung 4.12: Übersichtscyclovoltammogramm ($100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, links) und Messung des Bereiches zwischen $-1,4$ und $0,3 \text{ V}$ ($50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, rechts) von Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47** in DMSO ($c \approx 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit einer Ag/Ag₂S-Referenzelektrode.

Bei der Messung im Bereich zwischen $-1,4$ und $0,3 \text{ V}$ kann bei initial steigenden Potentialen nur ein Oxidationsprozess mit sehr geringen Stromdichten beobachtet werden (rote Kurve). Nach einer Reduktion bei ca. $E_{\text{Red}} = -0,6 \text{ V}$ wird bei wiederum steigenden Potentialen ein Oxidationsprozess bei $E_{\text{Ox}} = 0,0 \text{ V}$ mit ähnlichen Stromdichten wie für den Reduktionsprozess beobachtet. Die weiteren in den Übersichtsvoltammogrammen beobachteten Signale geringer Intensität sind auf Zersetzungsprodukte der Probe oder auf die weiteren Redoxprozesse der Radikalkationen ($\text{Cat}^{+\cdot}$) von Disulfid **46** und Diselenid **47** zurückzuführen und konnten nicht zugeordnet werden.

Die Cyclovoltammogramme von Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]diTFSI **53** sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Der Reduktionsprozess bei $E_{\text{Red}} = -1,5 \text{ V}$ führt zur Zersetzung der Probe, wobei dieses Zersetzungspotential in einem ähnlichen Bereich wie für das Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46** liegt. Im Bereich, in

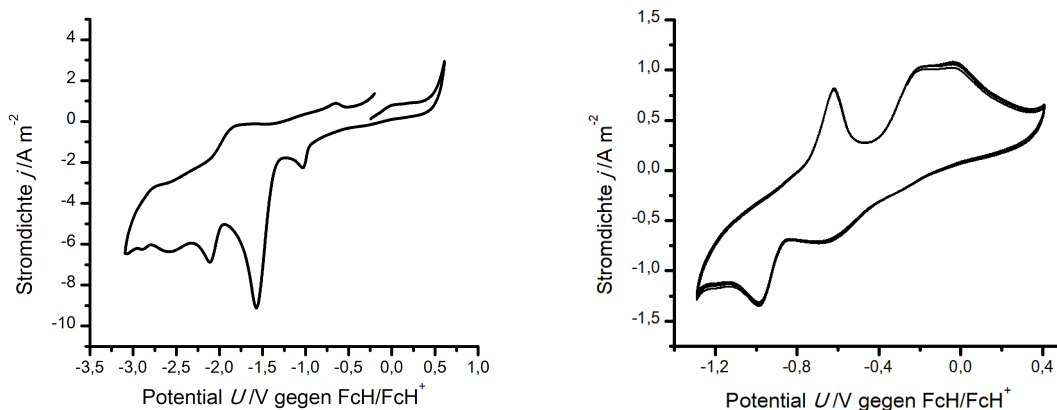


Abbildung 4.13: Übersichtscyclovoltammogramm ($100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, links) und Messung des Bereiches zwischen $-1,4$ und $0,3 \text{ V}$ ($50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, rechts) von Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]diTFSI **53** in DMSO ($c \approx 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit einer Ag/Ag₂S-Referenzelektrode.

der die Probe stabil ist und bei mehreren Scans keine Veränderung der CV-Spektren beobachtet wird (Abbildung 4.13, rechts), kann wiederum eine Reduktion bei ca. $E_{\text{Red}} = -1,0 \text{ V}$ und eine Oxidation bei $E_{\text{Ox}} = -0,6 \text{ V}$ detektiert werden. Im Vergleich mit den Imidazoliumverbindungen **46** und **47** kann dieser Prozess gegebenenfalls einer Reduktion des Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]dikations zum Radikalkation bzw. dessen Oxidation zugeschrieben werden. Des weiteren wird ein mehrstufiger Prozess im Bereich von $-0,2$ bis $0,0 \text{ V}$ gefunden, der keiner Reaktion zugeordnet werden konnte.

4.2.2 Ferrocenylsulfoniumbasierte ionische Flüssigkeiten

Die Ergebnisse dieses Abschnittes wurden bereits veröffentlicht.^[384]

4.2.2.1 Darstellung neuer Ferrocenylsulfonium-ILs

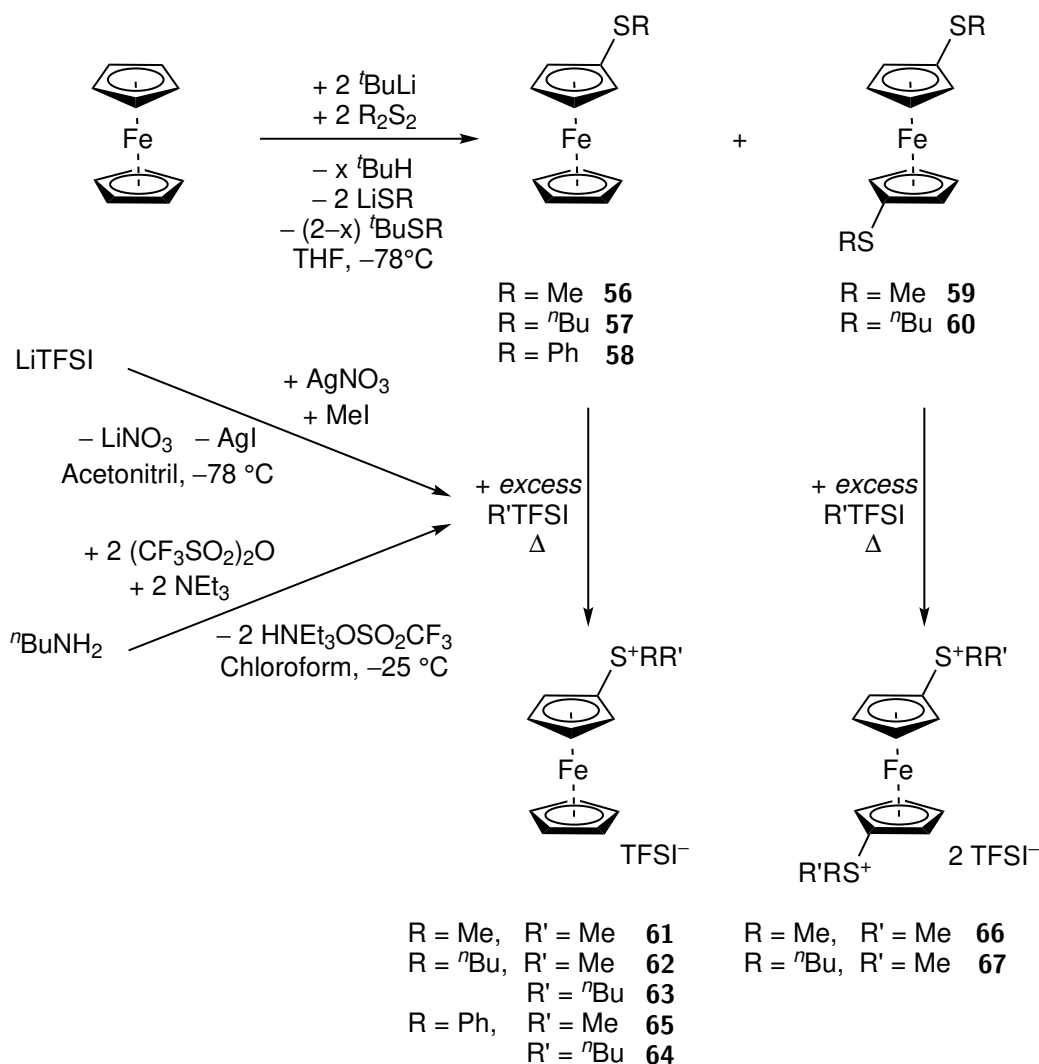
KNOX *et al.* zeigten, dass eine Methylierung von Ferrocenylmethylsulfid mit Iodmethan kein in Lösung stabiles Produkt liefert, da mit Iodid als Nukleophil eine Rückreaktion stattfindet.^[385] Daher sollten Ferrocenylsulfide mit *N*-AlkylTFSI nach einer Methode von KÜBLER *et al.* alkyliert werden.^[70] Das dabei gebildete, nicht nukleophile TFSI-Anion sollte die entsprechende Rückreaktion nicht eingehen.

Die Startverbindungen der Alkylferrocenylsulfide **56**, **57**, **58** und **59** wurden in Analogie zu der Synthese von MINÈIERE *et al.* dargestellt.^[250] Für die Synthese von Ferrocenylmethylsulfid **56** wurden die Reaktionsbedingungen optimiert. Wie von SANDERS *et al.* beschrieben, wurde durch Lithiierung von Ferrocen mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Monolithioferrocenlösung hergestellt. Nach der Reaktion mit Dimethyldisulfid konnte Ferrocenylmethylsulfid **56** durch Destillation mit einer Ausbeute von 77% isoliert werden (Literaturausbeute 67%^[250]). Durch die destillative Reinigung kann die Isolierung in größerem Maßstab durchgeführt werden, da die in der Literatur beschriebene säulenchromatographische Reinigung wegen des ähnlichen Laufverhaltens von Haupt- und Nebenprodukten sehr arbeitsintensiv ist.

Die Darstellung der Verbindung 1,1'-Di(butylthio)ferrocen **60** erfolgte ausgehend von Dilithioferrocen $\cdot N,N,N',N'$ -Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA) mit Dibutyldisulfid. Diese Verbindung ist literaturbekannt, wurde aber über die Alkylierung von 1,1'-Ferrocendithiol dargestellt.^[386] *N*-MeTFSI wurde nach der Literaturvorschrift von KÜBLER *et al.* aus AgTFSI, das aus LiTFSI und AgNO₃ gewonnen wurde, und Iodmethan synthetisiert.^[70] Unter analogen Reaktionsbedingungen war die Darstellung von *N*-^{*n*}BuTFSI nicht selektiv, weshalb auf die Synthese von KIM *et al.* ausgehend von Butylamin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid zurückgegriffen wurde.^[387]

Die anschließende Alkylierung der Ferrocenylsulfide mit *N*-AlkylTFSI erfolgte bei erhöhten Temperaturen in einem Überschuss *N*-AlkylTFSI ohne Lösungsmittel. In Acetonitril als Lösungsmittel wurde die Bildung von mehreren Nebenprodukten beobachtet, während Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol nur zu geringen Ausbeuten führten. Nach der Reaktion konnten durch Entfärben mit Aktivkohle, Waschen mit unpolaren Lösungsmitteln und Trocknen im Vakuum die ILs isoliert werden. Die Synthese ist in Schema 4.12 zusammengefasst.

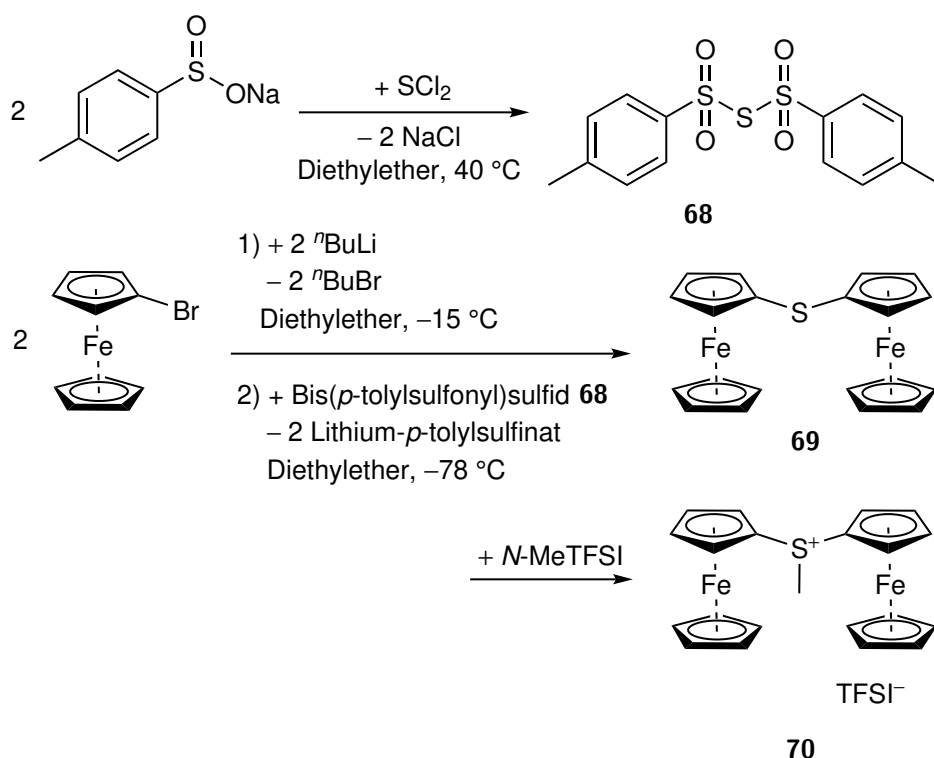
Die ILs **61**, **62**, **63** und **64** wurden als orangegelbe Flüssigkeiten erhalten. Während **65** nach einigen Monaten kristallisierte, verfestigten sich **66** und **67** bereits nach wenigen


 Schema 4.12: Darstellung von ferrocenylsulfoniumbasierten ILs durch Alkylierung mit *N*-AlkylTFSI.

Tagen. Die Synthese des $[\text{FcS}^n\text{BuMe}]\text{TFSI}$ **62** musste ausgehend von Butylferrocenylsulfid **57** unter Alkylierung mit *N*-MeTFSI erfolgen. Ferrocenylmethylsulfid **56** reagiert mit *N*-ⁿBuTFSI unter analogen Bedingungen, jedoch wird ein Produktgemisch aus $[\text{FcSMe}_2]\text{TFSI}$ **61**, $[\text{FcS}^n\text{Bu}_2]\text{TFSI}$ **63** und $[\text{FcS}^n\text{BuMe}]\text{TFSI}$ **62** erhalten. Dies bedeutet, dass gebildetes $[\text{FcS}^n\text{BuMe}]\text{TFSI}$ **62** Methylgruppen auf Ferrocenylmethylsulfid **56** übertragen kann und diese Reaktion mit einer Reaktionsgeschwindigkeit in einer Größenordnung abläuft, die ähnlich mit der Butylgruppenübertragung des *N*-ⁿBuTFSI auf das Alkylferrocenylsulfid ist.

Neben ILs mit einer Ferrocenyleinheit wurde die Darstellung ionischer Verbindungen mit zwei Ferrocenylgruppen, die durch ein Sulfoniumfragment verbunden sind, untersucht.

Dazu wurde zunächst Natrium-*p*-tolylsulfinat mit Schwefeldichlorid, wie für Natriumphenylsulfinat bekannt,^[388] zum Bis(*p*-tolylsulfonyl)sulfid **68** umgesetzt (Schema 4.13). Analog zur literaturbekannten Synthese mit Lithioferrocen und Bis(phenylsul-

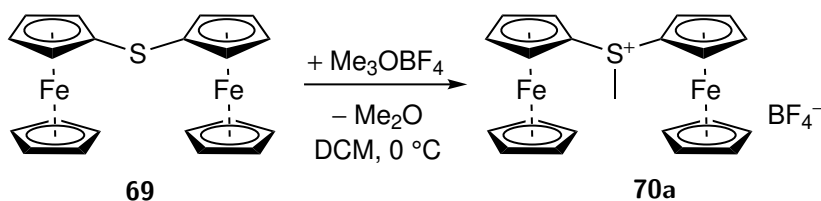


Schema 4.13: Darstellung von Diferrocenylmethansulfonium TFSI **70**.

fonyl)sulfid,^[389] kann Diferrocenylsulfid **69** mit Bis(*p*-tolylsulfonyl)sulfid **68** aus *in situ* dargestelltem Lithioferrocen synthetisiert werden. Dabei war es erstmalig möglich, die Struktur des Diferrocenylsulfids **69** mittels Einkristallstrukturanalyse zu bestimmen. Diese Struktur wird in Abschnitt 4.2.2.6 diskutiert.

Das Diferrocenylsulfid **69** kann mit *N*-MeTFSI unter Bildung von Diferrocenylmethansulfonium TFSI **70** umgesetzt werden (Schema 4.13).

Da allerdings in den Proben über ¹H-NMR-Spektroskopie eine Verunreinigung von ca. 2-3% [FcSMe₂]TFSI **61** identifiziert wurde, erfolgte die Synthese des [Fc₂SMe]-Kations zusätzlich durch Methylierung mit dem MEERWEIN-artigen Salz Me₃OBF₄ in DCM bei 0 °C, wie in Schema 4.14 gezeigt.



Schema 4.14: Darstellung von Diferrocenylmethansulfoniumtetrafluorborat **70a**.

Dieses wurde aus Acetonitril als [Fc₂SMe]BF₄ **70a** in Form orangefarbener Nadeln mit einem Äquivalent Acetonitril kristallisiert.

Die erhaltenen Ferrocenylsulfoniumverbindungen wurden über ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ¹⁹F-NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die einzelnen Ionen wurden massenspektrometrisch nachgewiesen und die Reinheit der Verbindungen mittels Ele-

mentaranalytik überprüft. Das elektrochemische Verhalten wurde per Cyclovoltammetrie untersucht und die thermischen Eigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen bestimmt.

4.2.2.2 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren der Ferrocenylsulfonium-ILs zeichnen sich durch Signale für die Cp-Gruppen (Cp = Cyclopentadienyl) bei einer chemischen Verschiebung von ca. 4 bis 5 ppm und für die entsprechenden Substituenten am Schwefelatom aus. Die Zuordnung der Signale in den einzelnen NMR-Spektren in diesem Abschnitt und im experimentellen Teil (Abschnitt 7.7) erfolgt nach Abbildung 4.14.

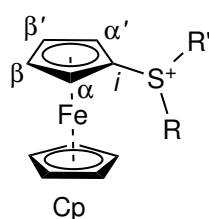


Abbildung 4.14: NMR-Zuordnung für dargestellte Ferrocenylsulfonium-ILs.

In Abbildung 4.15 sind die ^1H -NMR-Spektren von Ferrocenylmethylsulfid **56** und $[\text{FcSMe}_2]\text{TFSI}$ **61** gezeigt. Durch die Substitution an der Cp'-Einheit (Cp' = substituierte Cp-Einheit ($\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$)) werden für die Protonen dieses Cp'-Rings zwei Signale beobachtet. Es wird deutlich, dass sich alle Signale durch Substitution mit einer

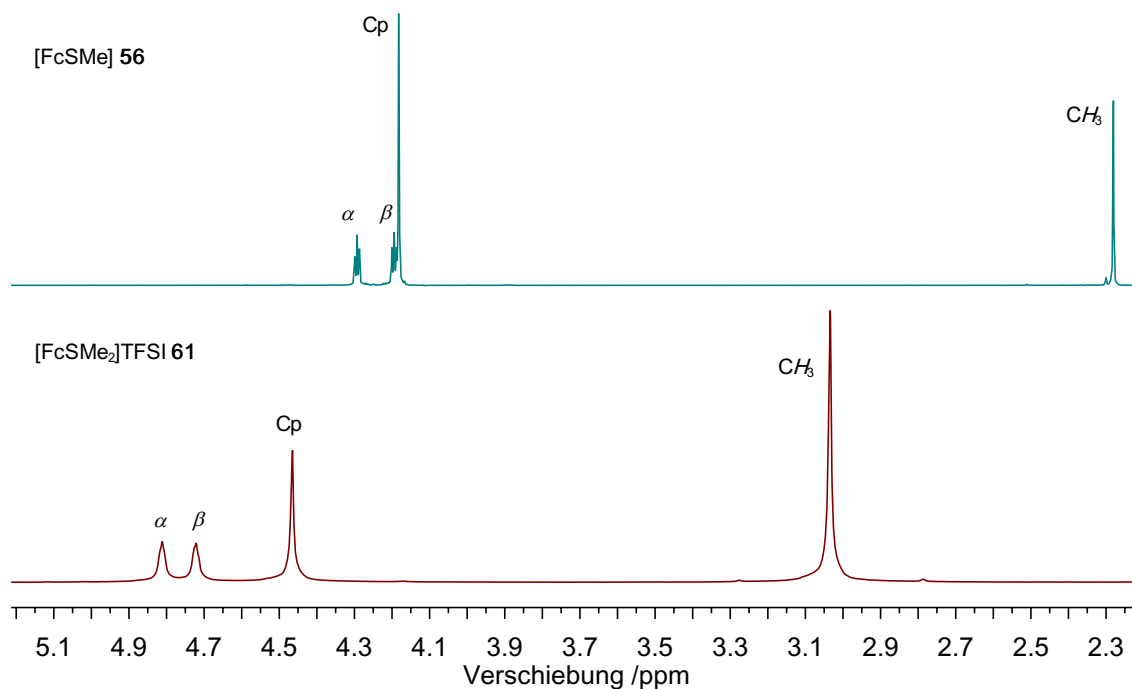


Abbildung 4.15: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Ferrocenylmethylsulfid **56** und $[\text{FcSMe}_2]\text{TFSI}$ **61** in Acetonitril- d_3 bei Raumtemperatur und mit einer Frequenz von 300 MHz.

weiteren Methylgruppe ins Tieffeld verschoben. Dies ist auf die positive Ladung der entstehenden Sulfoniumeinheit und der daraus resultierenden entschirmenden Eigenschaft der Einheit zurückzuführen. Eine ähnliche Entschirmung kann im Übergang vom Ferrocenylphenylsulfid **58**, zum -sulfoxid und -sulfon oder für die Ferrocenylphosphoniumverbindungen beobachtet werden.^[70,227,390]

Für die Ferrocenylsulfonium-ILs mit drei unterschiedlichen Substituenten am Schwefelatom wurde ein Gemisch aus den unterschiedlichen Enantiomeren erhalten. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen Enantiomerenpaare keine unterschiedlichen Signalsätze. Allerdings wird in den NMR-Spektren ein Aufspalten der Cp'-Signale beobachtet, wie es in Abbildung 4.16 für das [FcSMePh]TFSI **65** beispielhaft am ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich zwischen 68 und 76 ppm gezeigt ist.

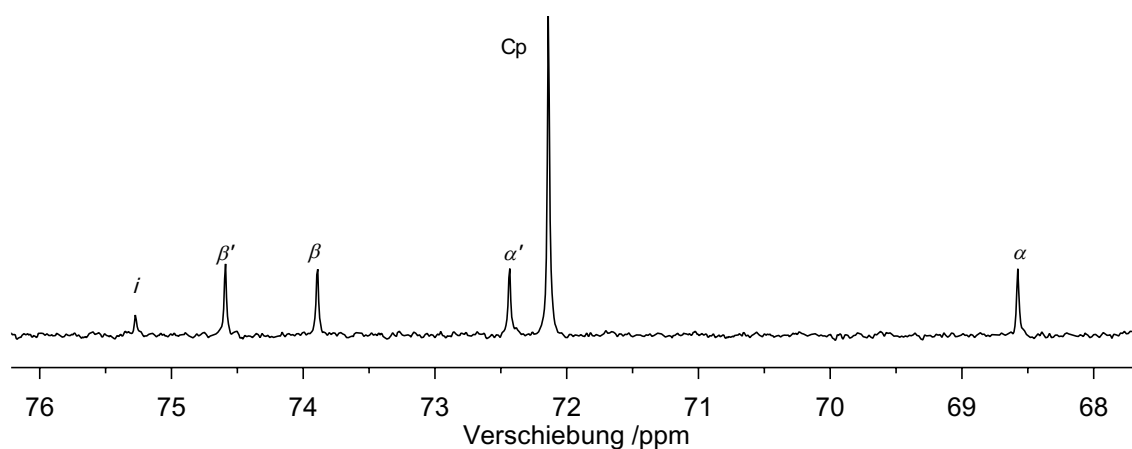


Abbildung 4.16: Ausschnitt des ¹³C-NMR-Spektrums von [FcSMePh]TFSI **65** im Bereich zwischen 68 und 76 ppm in Acetonitril-*d*₃ bei Raumtemperatur und mit einer Frequenz von 75,5 MHz.

Dieses Aufspalten der Signale ist auf die unterschiedliche chemische Umgebung der Cp'-Atome aufgrund der verschiedenen Substituenten zurückzuführen. Dadurch kann angenommen werden, dass eine Rotation um die Cp'-S-Bindung nicht schneller als die NMR-Zeitskala stattfindet. Dies kann durch die Wechselwirkungen der aromatischen Cp'-Elektronen in Form einer negativen Hyperkonjugation in S-C-σ*-Bindungen oder durch Wechselwirkungen zu dem doppelt besetzten, nicht-bindenden Orbital am Schwefelatom erklärt werden. Da allerdings in den NMR-Spektren des [FcSMe₂]TFSI **61** in Acetonitril nur ein Signalsatz beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass das nicht-bindende, doppelt besetzte Orbital des Schwefelatoms in der Lösung senkrecht zur Cp'-Ebene steht. Andernfalls sollten die Atome der Cp'-Einheit unterschiedliche chemische Umgebungen aufweisen und entsprechend aufspalten. Andererseits könnte wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Substituenten eine Rotation um die S-C_{Cp'}-Bindung stattfinden. Für diese Rotation konnten aber keine Hinweise bei NMR-spektroskopischen Messungen bei unterschiedlichen - vor allem tiefen - Temperaturen gefunden werden.

Für das $[\text{Fc}'(\text{S}^n\text{BuMe})_2](\text{TFSI})_2$ **67** werden zwei Diastereomere im Verhältnis von ca. eins zu eins im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert. Das Spektrum ist in Abbildung 4.17 veranschaulicht. Ein Signalsatz lässt sich dem Enantiomerenpaar R,R und S,S zuordnen, der Zweite ist auf die R,S -*meso*-Verbindung zurückzuführen.

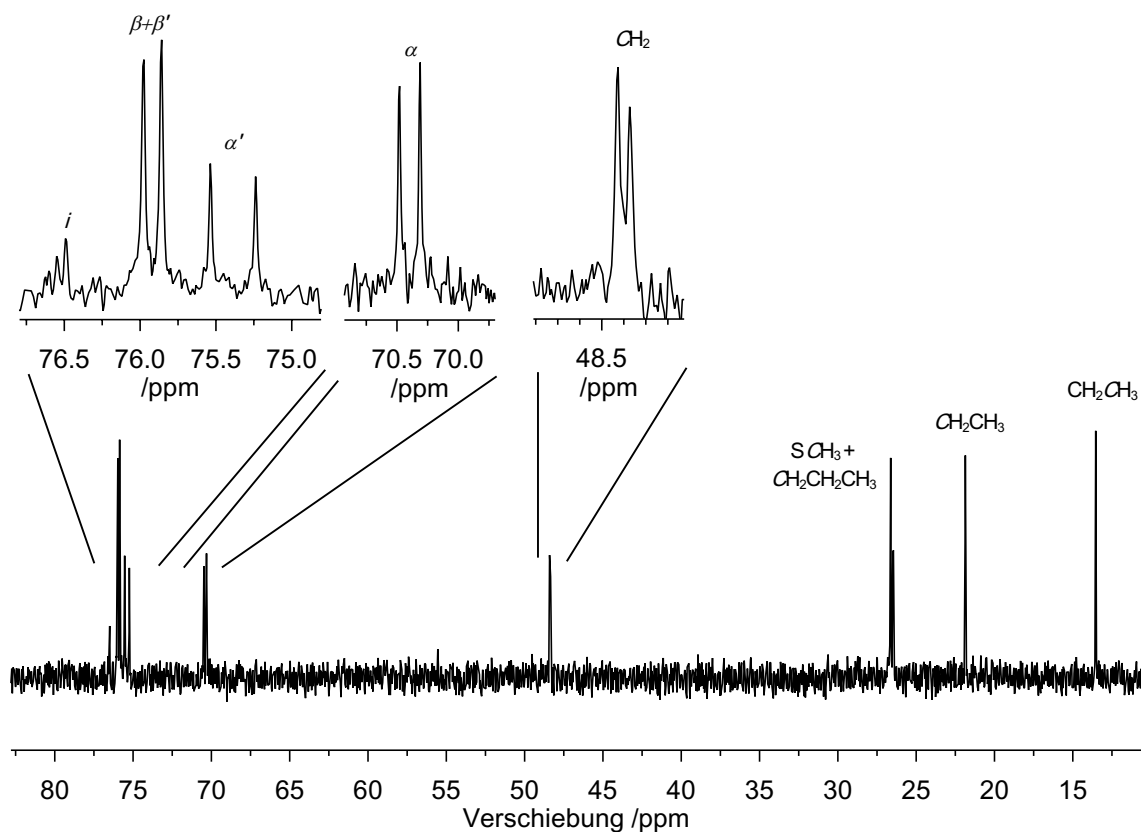


Abbildung 4.17: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Fc}'(\text{S}^n\text{BuMe})_2](\text{TFSI})_2$ **67** in Acetonitril- d_3 bei Raumtemperatur und mit einer Frequenz von 75,5 MHz.

4.2.2.3 Thermisches Verhalten der Ferrocenylsulfonium-ILs

Ausgewählte Ferrocenylsulfonium-ILs wurden auf ihr thermisches Verhalten mittels TGA und SDTA bzw. DSC (dynamische Differenzkalorimetrie) sowie optischer Schmelzpunktbestimmung hin untersucht. In Abbildung 4.18 sind die entsprechenden TGA und SDTA Kurven mit einer Heizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 600°C beispielhaft für Ferrocenyldimethylsulfonium TFSI **61** und 1,1'-Bis(butylmethylsulfonium)ferrocen diTFSI **67** abgebildet.

Für die als Öl erhaltenen Verbindungen konnten keine Werte für T_m bestimmt werden, da sich unterkühlte Gläser gebildet haben. Beispielsweise wurde für $[\text{FcSMe}_2]\text{TFSI}$ **61** die Glasübergangstemperatur T_g mittels DSC-Analyse ermittelt. Dieser liegt mit $-44,6^\circ\text{C}$ in einem ähnlichen Bereich wie die analoger Ferrocenylphosphoniumsalze.^[70,227] Die bei Raumtemperatur festen Verbindungen $[\text{FcSMePh}]\text{TFSI}$ **65**, $[\text{Fc}'(\text{SMe}_2)_2](\text{TFSI})_2$ **66**, $[\text{Fc}'(\text{S}^n\text{BuMe})_2](\text{TFSI})_2$ **67** und $[\text{Fc}_2\text{SMe}]\text{BF}_4$ **70a** weisen

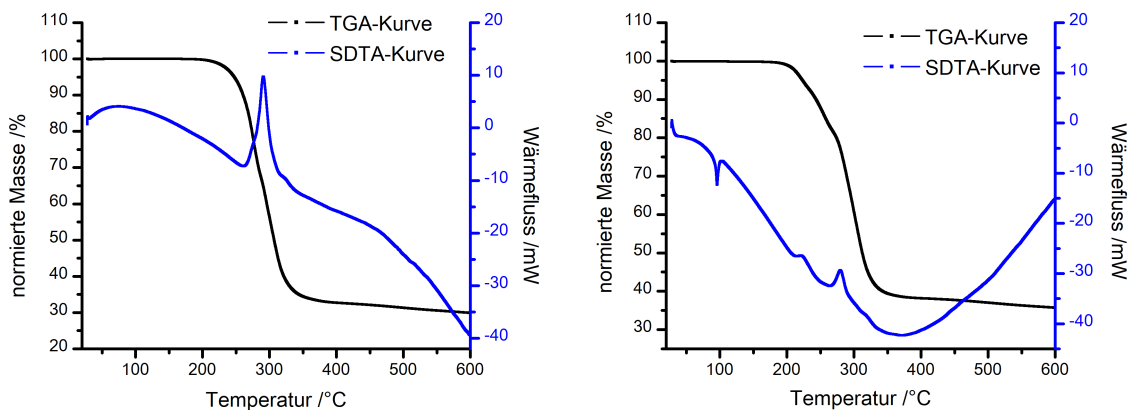


Abbildung 4.18: TGA- und SDTA-Kurven von Ferrocenyldimethylsulfonium TFSI **61** und 1,1'-Bis(butylmethylsulfonium)ferrocen diTFSI **67** mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 4.2: Schmelz- (T_m) und Zersetzungstemperaturen (T_d) der Ferrocenylsulfonium-ILs. Bestimmt über TGA/SDTA mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Zersetzungstemperaturen wurden über den 3%-Abbau bestimmt. ^aEs konnte kein Schmelzpunkt detektiert werden. Angegeben ist T_g bestimmt über eine DSC-Messung. ^boptisch bestimmt. ^cnicht bestimmt.

Verbindung	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
[FcSMe ₂]TFSI 61	$(-45)^a$	237
[FcSMePh]TFSI 65	55^b	$-^c$
[Fc'(SMe ₂) ₂](TFSI) ₂ 66	84^b	206
[Fc'(S ⁿ BuMe) ₂](TFSI) ₂ 67	93	215
[Fc ₂ SMe]BF ₄ 70a	131^b	234

vor der Zersetzung in der STDA-Kurve einen endothermen Prozess auf, der dem Schmelzprozess zuzuordnen ist. Für [FcSMePh]TFSI **65** liegt dieser Wert T_m bei $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Die dikationischen Verbindungen **66** und **67** weisen wegen der höheren Ladung des Kations höhere Schmelztemperaturen mit 84 bzw. $93 \text{ }^\circ\text{C}$ auf, können aber dennoch als ILs betrachtet werden. Ausschließlich das Salz [Fc₂SMe]BF₄ **70a** hat mit $T_m = 131 \text{ }^\circ\text{C}$ einen höheren Schmelzpunkt als das formale Limit für ILs von $100 \text{ }^\circ\text{C}$.^[25,26]

Alle untersuchten Ferrocenylsulfoniumverbindungen sind bis über $200 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil, wobei die dikationischen ILs **66** und **67**, mit einem gemessenen 3%-Abbau bei 206 bzw. $215 \text{ }^\circ\text{C}$, geringfügig instabiler gegenüber thermischer Belastung sind als die Verbindungen **61** und **70a** mit Werten für T_d von 237 bzw. $234 \text{ }^\circ\text{C}$. Die erhaltenen Werte für T_d liegen im Bereich literaturbekannter, funktionell substituierter Sulfonium-ILs.^[71,246] Alle ermittelten Werte für T_m und T_d sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

4.2.2.4 UV/Vis-Spektroskopie der Ferrocenylsulfonium-ILs

Für den möglichen Einsatz als Redoxmediatoren in DSSCs sollten diese eine geringe Absorption der terrestrischen Strahlung aufweisen, um nicht mit dem Farbstoff der Zelle zu konkurrieren. Um das Absorptionsverhalten der synthetisierten ILs zu untersuchen,

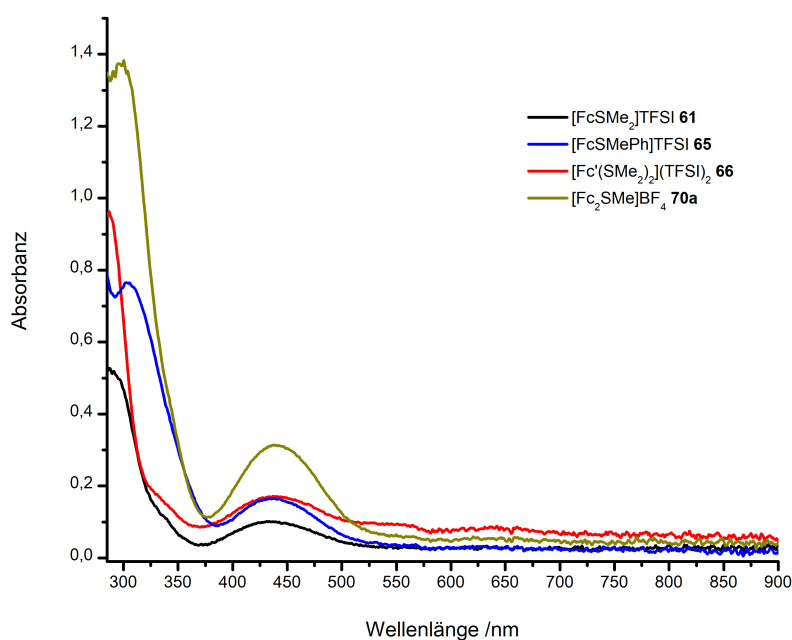


Abbildung 4.19: UV/Vis-Spektren ausgewählter Ferrocenylsulfonium-ILs zwischen 280 und 900 nm in Acetonitril bei Raumtemperatur ($c \approx 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Tabelle 4.3: Wellenlängen der lokalen Absorptionsmaxima λ_{max} der neuen Ferrocenylsulfonium-ILs und zugehörige molare Absorptionskoeffizienten ϵ , gemessen in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Verbindung	λ_{max} /nm	ϵ / $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
[FcSMe ₂]TFSI 61	431	177(2)
[FcS ⁿ BuMe]TFSI 62	435	175(4)
[FcS ⁿ Bu ₂]TFSI 63	435	191(6)
[FcS ⁿ BuPh]TFSI 64	434	305(5)
[FcSMePh]TFSI 65	437	303(1)
[Fc'(SMe ₂) ₂](TFSI) ₂ 66	439	305(44)
[Fc'(S ⁿ BuMe) ₂](TFSI) ₂ 67	424	319(5)
[Fc ₂ SMe]BF ₄ 70a	439	549(4)

wurden UV/Vis-Spektren der dargestellten Ferrocenylsulfonium-ILs gelöst in Acetonitril zwischen 280 und 900 nm aufgenommen und die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ bei den Wellenlängen der lokalen Absorptionsmaxima λ_{max} bestimmt. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Beispielhaft sind die UV/Vis-Spektren für die ILs [FcSMe₂]TFSI **61**, [FcSMePh]TFSI **65**, [Fc'(SMe₂)₂](TFSI)₂ **66** und [Fc₂SMe]BF₄ **70a** in Abbildung 4.19 visualisiert.

Alle Ferrocenylsulfonium-ILs zeichnen sich durch eine schwache Absorption der Ferrocenylgruppe im Bereich von 435 nm aus, die die blassgelbe Farbe der Verbindungen in Lösung verursacht. Die molaren Absorptionskoeffizienten für Dialkylferrocen-

ylsulfonium-ILs liegen bei etwa $180 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und sind im Vergleich zu Ferrocen ($\epsilon = 87 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in Ethanol bei 440 nm ^[391]) größer. Die phenylsubstituierten und dikationischen Ferrocenylsulfonium-ILs zeigen höhere molare Absorptionskoeffizienten mit Werten von ca. $305 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Diese Werte ähneln wiederum dem Wert für Ferrocenylmethyldiphenylphosphonium TFSI mit $\epsilon = 241 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (in DCM bei 447 nm).^[70] Für das $[\text{Fc}_2\text{SMe}]\text{BF}_4$ **70a** wird der größte molare Absorptionskoeffizient für diese Bande mit $549(4) \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ detektiert, was mit dem zweiten chromophoren Zentrum des Kations begründet werden kann.

Alle Verbindungen zeigen steigende Absorptionen mit sinkenden Wellenlängen im Bereich von 360 bis 280 nm . Für das $[\text{FcSMePh}]\text{TFSI}$ **65** kann bei 303 nm ein weiteres lokales Absorptionsmaximum mit einem Wert für $\epsilon = 1412(20) \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ beobachtet werden. Dieses wird auch bei Ferrocenyltriphenylphosphonium TFSI beobachtet.^[70,227] Für die ebenfalls phenylsubstituierte Verbindung $[\text{FcS}^n\text{BuPh}]\text{TFSI}$ **64** ist dieses Maximum durch eine Schulter angedeutet.

Im Vergleich zum I_3^- -Ion des häufig in DSSCs eingesetzten $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ -Redoxmediators sind die Werte für ϵ im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts deutlich geringer. ϵ für $[\text{NMe}_4]\text{I}_3$ beträgt $25500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ in Acetonitril.^[392] Dieser Wert ist deutlich größer als der von ferrocenylbasierten ILs, wodurch ein Vorteil für diese ILs in der Anwendung als Redoxmediator in DSSCs gegeben ist. Dabei muss aber darauf hingewiesen werden, dass das I^- -Ion, die reduzierte Form des Redoxpaars, selbst farblos erscheint. Im Gegensatz dazu beziehen sich die beobachteten molaren Absorptionskoeffizienten ebenfalls auf die reduzierte Form der ferrocenylbasierten ILs. Darüber hinaus wird für die oxidierte Form der ferrocenylbasierten Redoxpaare ebenfalls eine Absorption erwartet. Mit einem Wert von $\epsilon = 450 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ für das lokale Maximum bei 617 nm in Wasser^[393] für das Ferroceniumion, sollten die molaren Absorptionskoeffizienten aber ebenfalls für die oxidierte Form der Sulfonium-ILs deutlich kleiner als für $[\text{NMe}_4]\text{I}_3$ sein.

4.2.2.5 Cyclovoltammetrie der Ferrocenylsulfonium-ILs

Für die dargestellten Ferrocenylsulfoniumverbindungen wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Diese erfolgten in $[\text{EMIM}]\text{TFSI}$ mit einer Konzentration c von ca. $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei Raumtemperatur. In Abbildung 4.20 sind vier repräsentative Cyclovoltammogramme gezeigt. Die erhaltenen Werte für E_{Ox} , E_{Red} und der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ sind in Tabelle 4.4 gelistet.

Die Differenz von E_{Ox} und E_{Red} beträgt zwischen 63 und 84 mV bei einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (für $[\text{Fc}_2\text{SMe}]\text{BF}_4$ **70a** eine Scanrate von $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), was für einen quasi-reversiblen Prozess spricht. Für einen ideal reversiblen Prozess wird ein Peakabstand von 57 mV ^[394] erwartet. Bei cyclovoltammetrischen Messungen in ILs werden für das unsubstituierte Ferrocen und das entsprechende Ferroceniumion ebenfalls

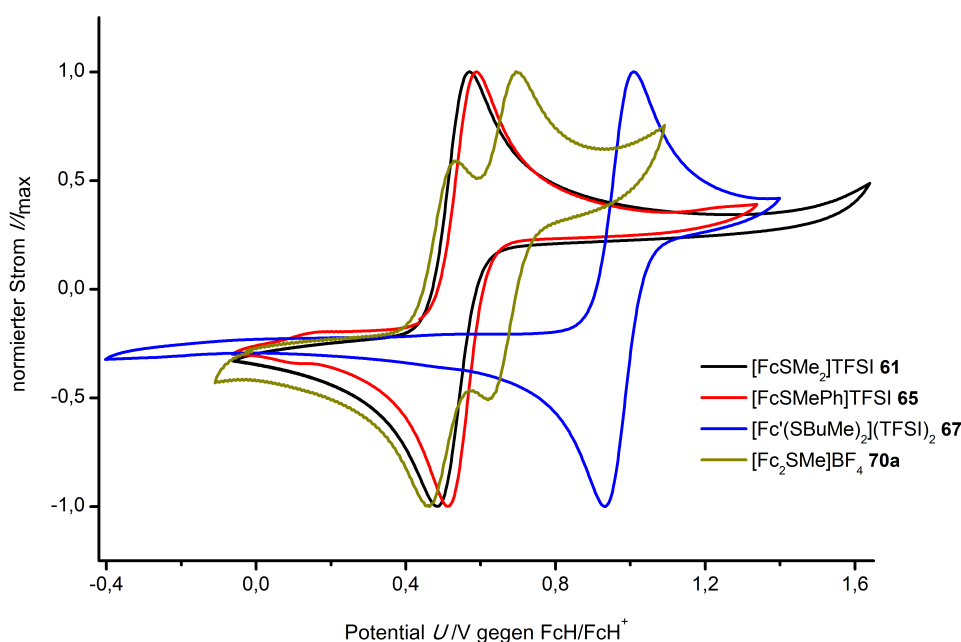


Abbildung 4.20: Cyclovoltammogramme von Ferrocenyldimethylsulfonium TFSI **61**, Ferrocenylmethylphenylsulfonium TFSI **65**, 1,1'-Bis(butylmethylsulfonium)ferrocen diTFSI **67** und Diferrocenylmethylsulfoniumtetrafluorborat **70a** in [EMIM]TFSI mit $c \approx 5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Für Verbindung **70a** erfolgte die Messung mit einer Scanrate von $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ wegen einer besseren Separation der einzelnen Redoxprozesse.

Tabelle 4.4: Halbstufen- $E_{1/2}$ und Oxidations- E_{Ox} sowie Reduktionspotentiale E_{Red} der Ferrocenylsulfoniumverbindungen in [EMIM]TFSI mit $c \approx 5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. ^aGemessen mit einer Scanrate von $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ wegen einer besseren Peakseparation.

Verbindung	Oxidations- potential E_{Ox} /mV	Reduktions- potential E_{Red} /mV	Halbstufen- potential $E_{1/2}$ /mV
[FcSMe ₂]TFSI 61	566	493	530
[FcS ⁿ BuMe]TFSI 62	566	496	531
[FcS ⁿ Bu ₂]TFSI 63	562	488	525
[FcS ⁿ BuPh]TFSI 64	572	503	538
[FcSMePh]TFSI 65	585	511	548
[Fc'(SMe ₂) ₂](TFSI) ₂ 66	1043	959	1001
[Fc'(S ⁿ BuMe) ₂](TFSI) ₂ 67	1041	968	1005
[Fc ₂ SMe]BF ₄ 70a ^a	531	468	499
	699	634	667

größere Peakabstände gemessen, was auf ebensolche quasi-reversible Reaktionsverläufe zurückgeführt wird.^[227,395–397]

Wie es von anderen elektronenziehenden Substituenten bekannt ist,^[398] hat die Substitution mit einer Sulfoniumgruppe eine Verschiebung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpaars der Ferrocenyleinheit zu höheren Potentialen zur Folge. Für das [FcSMe₂]TFSI **61** führt

die positive Ladung zu einer Verschiebung von $E_{1/2}$ zu einem Wert von 530 mV gegen FcH/FcH⁺. Der Austausch einer oder beider Methylgruppen durch Butyleinheiten hat keinen großen Einfluss auf die Lage dieses Potentials, während der Austausch durch eine Phenylgruppe eine Potentialverschiebung um 18 mV auf 548 mV für [FcSMePh]TFSI **65** bewirkt. Die Anbindung einer weiteren Sulfoniumeinheit an das Ferrocenfragment hat nahezu eine Verdopplung des Halbstufenpotentials gegenüber FcH/FcH⁺ zur Folge, wodurch ein Wert für $E_{1/2}$ von 1001 mV für [Fc'(SMe₂)₂](TFSI)₂ **66** detektiert wird. Verglichen mit den Ferrocenylphosphonium-ILs wird $E_{1/2}$ für die Sulfonium-ILs zu höheren Potentialen verschoben. Für [FcSMe₂]TFSI **61** im Vergleich zu [FcPMe₃]TFSI beträgt diese Verschiebung 56 mV und für [Fc'(SMe₂)₂](TFSI)₂ **66** im Vergleich zu [Fc'(PMePh₂)₂](TFSI)₂ - trotz der Phenylgruppen - 18 mV.^[70] In Relation zum [Fc'(PⁿBu₃)₂](TFSI)₂ **71** ist die Verschiebung mit 103 mV (Abschnitt 4.2.3.4) noch deutlicher und damit etwa doppelt so groß wie zwischen [FcSMe₂]TFSI **61** und [FcPMe₃]TFSI. In Abhängigkeit des Anwendungsgebietes kann somit das Redoxpotential der Ferrocengruppe mit einer oder zwei Oniumeinheiten und durch die Wahl von Phosphonium- oder Sulfoniumsubstituenten eingestellt werden. Zusätzlich kann eine Feinabstimmung des nötigen Potentials über die Zahl der Phenylgruppen an der Oniumgruppe vorgenommen werden.

[Fc₂SMe]BF₄ **70a** weist gemäß der zwei Ferrocenylgruppen zwei Redoxprozesse auf. $E_{1/2}$ liegt für den ersten Prozess unterhalb der Halbstufenpotentiale der zuvor beschriebenen Ferrocenylsulfonium-ILs bei 499 mV, während $E_{1/2}$ des zweiten Prozesses mit 667 mV zwischen den Werten der einfach und zweifach substituierten Ferrocenylsulfoniumionen liegt. Diese Messdaten wurden wegen einer besseren Peakseparation bei einer Scanrate von 50 mV·s⁻¹ bestimmt.

Die Verbindung [FcSMe₂]TFSI **61** wurde zusätzlich unverdünnt vermessen, um das elektrochemische Fenster zu bestimmen. Bis zu einem reduktiven Potential von -2,1 V gegen FcH/FcH⁺ zeigt sich keine Zersetzung der IL. Eine oxidative Zersetzung konnte nicht beobachtet werden, da bei der Oxidation zum [FcSMe₂]²⁺ das entstehende Salz die Elektrode blockiert und kein Stromfluss mehr beobachtet wurde.

Trotzdem sei darauf hingewiesen, dass sich die Ferrocenylsulfonium-ILs in der elektrochemischen Zelle über mehrere Stunden zersetzen. In Glasgefäßen konnte durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen keine Zersetzung beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass die große Platinoberfläche der Probentiegel eine Zersetzung katalysiert.

Für weiterführende Untersuchungen elektrokinetischer Eigenschaften sei auf die Arbeiten von WALLAUER *et al.* verwiesen.^[399]

4.2.2.6 Molekülstrukturen von Diferrocenylsulfid und den Ferrocenylsulfoniumsalzen

Diferrocenylsulfid **69** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 4.21 ist die Molekülstruktur im Kristall gezeigt. Die Ferrocenyleinheiten binden jeweils über ein Kohlenstoffatom an das Schwefelatom, das die beiden Gruppen verbindet.

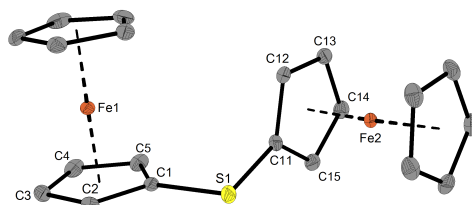


Abbildung 4.21: Molekülstruktur von Diferrocenylsulfid **69** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in °: Fe1-(Cp'_{C1-C5}) 1,6446(3), Fe2-(Cp'_{C11-C15}) 1,6446(3), S1-C1 1,7667(15), S1-C11 1,7596(16), C1-C2 1,429(3), C2-C3 1,428(3), C3-C4 1,422(3), C4-C5 1,431(3), C1-C5 1,422(3), C11-C12 1,430(3), C12-C13 1,419(3), C13-C14 1,428(3), C14-C15 1,419(3), 1,433(3), C1-S1-C11 101,92(8).

Hierbei unterscheiden sich die Ferrocenyleinheiten untereinander nur geringfügig. Beide zeigen eine näherungsweise ekliptische Anordnung der Cp-Fragmente mit Abweichungen von 8,2(2)° für die Ferrocenylgruppe von Fe1 und 3,6(2)° für die von Fe2. In der Ferrocenyleinheit mit Fe2 kann eine leichte Verzerrung des Cp'-Fragments Cp'_{C11-C15} detektiert werden, wobei die Bindungen C14-C15 und C12-C13 mit je 1,419(3) Å gegenüber C11-C12, C11-C15 und C13-C14 geringfügig verkürzt sind. Dies ist auf eine negativ hyperkonjugative Wechselwirkung des Cp'-Rings mit der S1-C1-Bindung zurückzuführen. Hierdurch steigt der Doppelbindungscharakter der S1-C11-Bindung und die Elektronendichte des Rings verschiebt sich zu höheren Doppelbindungsanteilen für C12-C13 und C14-C15. Aus Symmetriegründen kann die Ferrocenylgruppe von Fe1 diese Wechselwirkung nicht eingehen, sodass keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Bindungslängen in dem entsprechenden Cp'-Fragment beobachtet werden. Allerdings ist der Effekt äußerst gering, sodass für die Bindungslängen S1-C1 (1,7667(15) Å) und S1-C11 (1,7596(16) Å) nahezu identische Werte beobachtet werden. Diese entsprechen den C-S-Abständen in Ferrocenylphenylsulfid **58** oder 1,1'-Di(phenylthio)ferrocen, wie auch die weiteren Bindungswinkel und -längen der Cp'-Gruppen.^[400,401] Für den Winkel C1-S1-C11 werden 101,92(8)° gemessen.

Außerdem konnten erstmalig ferrocenylsubstituierte Sulfoniumsalze röntgenkristallographisch untersucht werden. Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a** konnte kristallisiert werden, indem Ferrocenylmethylsulfid **56** mit einem Überschuss Iodmethan gemäß der Synthese von KNOX *et al.*^[247] umgesetzt und das Reaktionsgemisch gekühlt wurde. Das Salz **61a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro

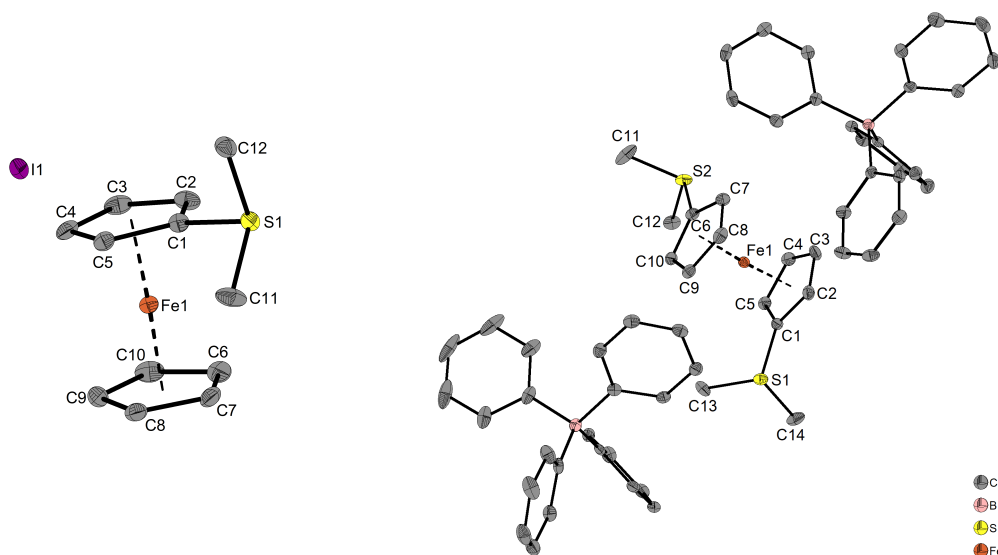


Abbildung 4.22: Molekülstrukturen der Salze Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a** (links) und 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a** · THF (rechts) im Kristall. Lösungsmittelmoleküle und Protonen wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Elementarzelle.

Nach Austausch der TFSI Anionen mit Natriumtetraphenylborat konnten Einkristalle von 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a** aus einem Acetonitril/THF/Diethylether-Gemisch erhalten werden. Dieses kristallisiert als THF-Solvat in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit des Kations und zwei Anionen pro asymmetrischer Einheit. Die Strukturen sind in Abbildung 4.22 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

In beiden Verbindungen wird näherungsweise eine ekliptische Anordnung der Cp'-Ringe beobachtet. Die Abweichungen hiervon betragen für die Verbindung **61a** $0,7^\circ$ und für die dikationische Verbindung **66a** $10,8^\circ$. Die Schwefelatome der Sulfoniumgruppen sind pyramidal von je zwei Methylgruppen und dem Ferrocenylrest umgeben. In erster Näherung ist das nichtbindende Orbital der Sulfoniumeinheit im Festkörper coplanar zu der Ebene des Cp'-Rings angeordnet. Der C1-S1-Abstand beträgt in **61a** $1,754(2)$ Å, während für die Bindungslängen zu den Methylgruppen C11-S1 und C12-S1 Werte von $1,793(3)$ und $1,796(2)$ Å beobachtet werden. Wie erwartet ist die C1-S1-Bindungslänge etwas kürzer, wobei zwischen den C-S-Bindungen zu den beiden Methylgruppen kein signifikanter Unterschied erkennbar ist. Die gleichen Bindungslängen um das Schwefelatom sowie die Orientierung der Sulfoniumeinheiten, werden auch in Verbindung **66a** beobachtet, wie auch im literaturbekannten Komplex $[\text{Cr}(\text{CpSMe}_2)(\text{CO})_3]$.^[402] S-C_{Cp'}-Bindungen mit ähnlichen Bindungslängen werden ebenfalls für Ferrocenylphenylsulfid **58** mit $1,749(5)$ Å^[400,401] und 1,1'-Di(phenylthio)ferrocen mit $1,753(2)$ Å^[400] gefunden, während die entsprechende Bindungslänge im nicht koordiniertem Ligand Dimethylsulfoniumcyclopentadienylid mit $1,712(8)$ Å geringfügig kürzer ist.^[403] Ein

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Salze Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a** und 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a** · THF.

Bindung	Länge in 61a /Å	Länge in 66a /Å
Fe-(Cp' _{C1-C5})	1,6444(3)	1,6512(3)
Fe-(Cp' _{C6-C10})	1,6560(3)	1,6531(3)
S1-C1	1,754(2)	1,749(2)
S1-C11	1,793(3)	1,790(2)
S1-C12	1,796(2)	1,797(2)
S2-C6		1,756(2)
S2-C13		1,788(2)
S2-C14		1,794(3)
C1-C2	1,433(3)	1,433(3)
C2-C3	1,413(3)	1,415(2)
C3-C4	1,427(3)	1,422(3)
C4-C5	1,413(3)	1,424(3)
C1-C5	1,435(3)	1,431(2)
C6-C7		1,436(3)
C7-C8		1,421(2)
C8-C9		1,425(3)
C9-C10		1,414(2)
C6-C10		1,426(3)
Bindung	Winkel in 61a /°	Winkel in 66a /°
S1-C1-C2	122,96(16)	122,02(11)
S1-C1-C5	128,16(15)	128,49(11)
S2-C6-C7		122,64(12)
S2-C6-C10		128,01(11)

vergleichbarer Trend kann bei den Alkylferrocenylphosphoniumionen und -yliden beobachtet werden.^[70]

Innerhalb des schwefelfunktionalisierten Cp'-Rings des Dimethylferrocenylsulfoniumiodids **61a** sind die Abstände der zum Oniumsubstituenten benachbarten Bindungen C1-C2 und C1-C5 mit 1,433(3) Å und 1,435(3) Å gegenüber den Bindungen C2-C3 mit 1,413(3) Å und C4-C5 mit 1,413(3) Å verlängert, während die dem Schwefelatom gegenüberliegende C3-C4-Bindung eine Länge von 1,427(3) Å aufweist. Dies ist auf den geringen ylidischen Charakter der C1-S1 Bindung und der damit verbundenen Elektronenstruktur des aromatischen Systems mit größerem Doppelbindungscharakter der Bindungen C2-C3 und C4-C5 zurückzuführen. In Verbindung **66a** beträgt der mittlere C-C-Abstand des substituierten Cp'-Rings 1,425 Å. Der selbe Effekt der ylidischen Elektronenstruktur wird angedeutet, aber durch Packungseffekte beeinflusst, sodass die Unterschiede der Bindungslängen nicht für alle Bindungen signifikant sind.

4.2.3 Bisphosphoniumferrocensalze und -cobaltocensalze

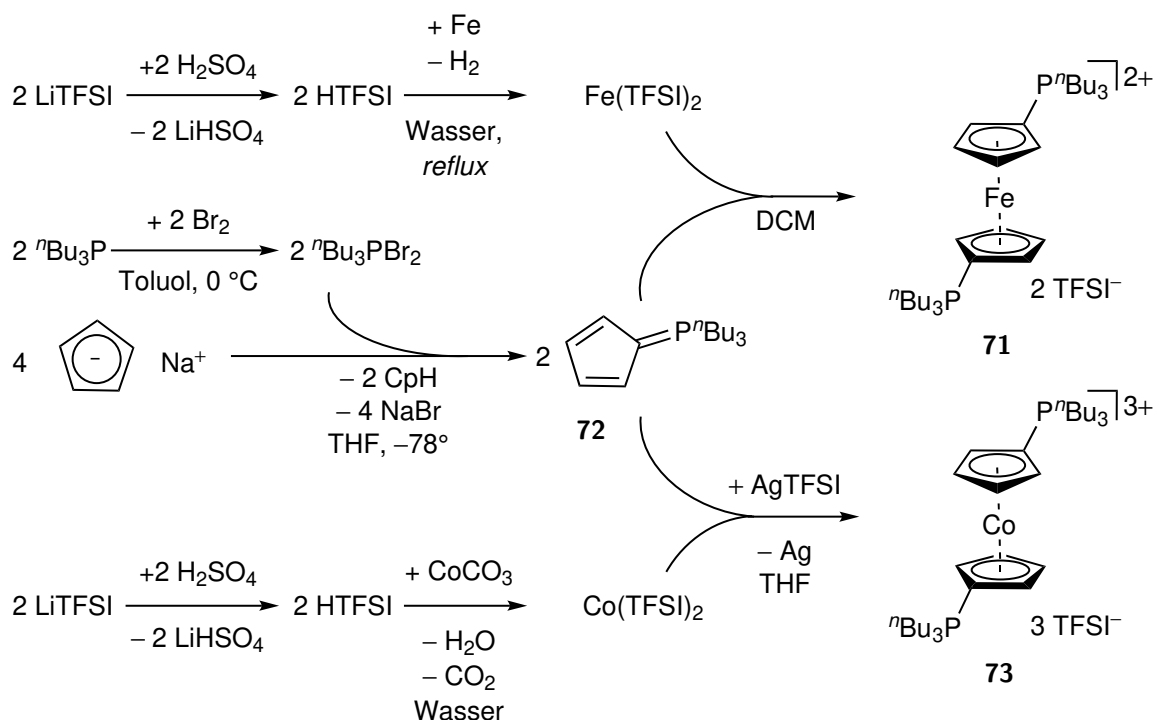
4.2.3.1 Darstellung und Charakterisierung von Bisphosphoniummetalloccensalzen

Für eine alternative Syntheseroute zu Bis(trialkylphosphonium)ferrocensalzen sollten Cyclopentadienylidenphosphorane mit $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ umgesetzt werden. Die Darstellung von $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ erfolgte nach literaturbekannter Synthese ausgehend von der Säure HTFSI und elementarem Eisen unter Oxidation des Metalls.^[404] Eingesetztes HTFSI wurde durch Protonierung von LiTFSI mit Schwefelsäure und Sublimation erhalten.^[405] Der Ligand Tributylcyclopentadienylidenphosphoran **72** wurde durch Reaktion von zwei Äquivalenten Natriumcyclopentadienid (NaCp) mit ${}^n\text{Bu}_3\text{PBr}_2$ in Analogie zu der von KÜBLER beschriebenen Synthese mit ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$ in THF dargestellt.^[227] Ein Äquivalent des Cp^- -Anions substituiert ein Halogenatom, während das zweite Äquivalent das entstehende, substituierte Cyclopentadien zum Cyclopentadienylidenphosphoran **72** deprotoniert. Es wurde ${}^n\text{Bu}_3\text{PBr}_2$ als Edukt gewählt,^[406] da dieses im Vergleich zum ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$ präparativ leichter zugänglich ist. Allerdings zeigten sich bei der Reaktion bei -78°C in THF von ${}^n\text{Bu}_3\text{PBr}_2$ mit NaCp Nebenprodukte. Diese konnten durch Filtration des Produkts über getrocknetes Silicagel zu großen Teilen entfernt werden. Das erhaltene Produkt wurde über NMR-Spektroskopie und HRMS identifiziert und nach Trocknen im Vakuum in weiteren Synthesen umgesetzt.

$[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** konnte durch Umsetzen des Tributylcyclopentadienylidenphosphorans **72** mit $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ in DCM erhalten werden. Dabei löst sich das in DCM unlösliche $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ bereits bei der Zugabe von nur einem Äquivalenten des Liganden **72** vollständig. Dieses Zwischenprodukt zeigt dasselbe ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal wie nach der Zugabe von zwei Äquivalenten des Liganden **72**. Eine weitere Identifizierung war aber nicht erfolgreich.

Nach Zugabe eines zweiten Äquivalents des Tributylcyclopentadienylidenphosphorans **72** wurde $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** durch Überschichten der Reaktionslösung mit Diethylether als rotoranger, kristalliner Feststoff erhalten. Die Darstellung ist in Schema 4.15 zusammengefasst.

In analoger Weise wurde ein substituiertes Cobaltocen kation dargestellt. $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ wurde aus der literaturbekannten Reaktion von Cobaltcarbonat und HTFSI gewonnen.^[404] Bei der Zugabe des Tributylcyclopentadienylidenphosphorans **72** löst sich in THF suspendiertes $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ auf, was auf eine Koordination des Liganden hindeutet. Der Komplex konnte allerdings nicht durch Kristallisation sauber abgetrennt werden, weshalb er mit AgTFSI ^[407] unter Reduktion der Ag^+ -Ionen zum $[\text{C}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{3+}$ -Kation oxidiert wurde. Dieses konnte nach Entfernen des ausgefallenen Silbers durch Kristallisation isoliert werden. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch ${}^1\text{H}$ -NMR-, ${}^{13}\text{C}$ -NMR-, ${}^{19}\text{F}$ -NMR-, ${}^{31}\text{P}$ -NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse, Cyclovoltammetrie und Einkristallstrukturanalyse sowie für den



Schema 4.15: Darstellung von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71** und 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltocenium triTFSI **73**.

Eisenkomplex **71** durch ESI-HRMS. Die thermischen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen konnten mittels TGA und SDTA bestimmt werden.

Die NMR-Spektren zeigen eine Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Signale des Liganden durch die Koordination der positiv geladenen Metallionen. Das [C_{c'}(PⁿBu₃)₂]³⁺-Kation zeigt eine chemische Verschiebung des Phosphoratoms bei 29,7 ppm (in THF-*d*₈) und das [Fc'(PⁿBu₃)₂]²⁺-Kation bei 31,6 ppm (in CD₂Cl₂), während das Signal des Liganden **72** bei 14,2 ppm (in CDCl₃) detektiert wird.

Die Butylgruppen zeigen in den ¹H-NMR-Spektren ebenfalls eine Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zu dem freien Liganden, wobei dieser entschirmende Effekt für das [C_{c'}(PⁿBu₃)₂]³⁺-Kation wegen der höheren Ladung im Vergleich zum [Fc'(PⁿBu₃)₂]²⁺-Kation etwas größer ist. Wie in Abbildung 4.23 gezeigt, verhalten sich die Signale der Cp'-Protonen der beiden Kationen unterschiedlich. Während die Signale für den Eisenkomplex **71** Richtung Hochfeld verschoben werden, erfahren die des [C_{c'}(PⁿBu₃)₂]³⁺-Kations ebenfalls eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden.

Dieses Verhalten ist mit den Verschiebungen von Ferrocen und dem Cobaltoceniumion vergleichbar. Während Ferrocen ein Signal im ¹H-NMR-Spektrum bei 4,15 ppm (in CDCl₃)^[408] erzeugt, liegt dieses für das Cobaltoceniumhexafluorophosphat tieffeldverschoben bei 5,67 ppm (in CD₃CN).^[409] Die zusätzlich gebundenen, positiven Phosphoniumgruppen haben, wie für die Sulfoniumgruppe ebenfalls beobachtet (Abschnitt 4.2.2.2), einen entschirmenden Effekt auf die Cp'-Gruppe und die Protonen-

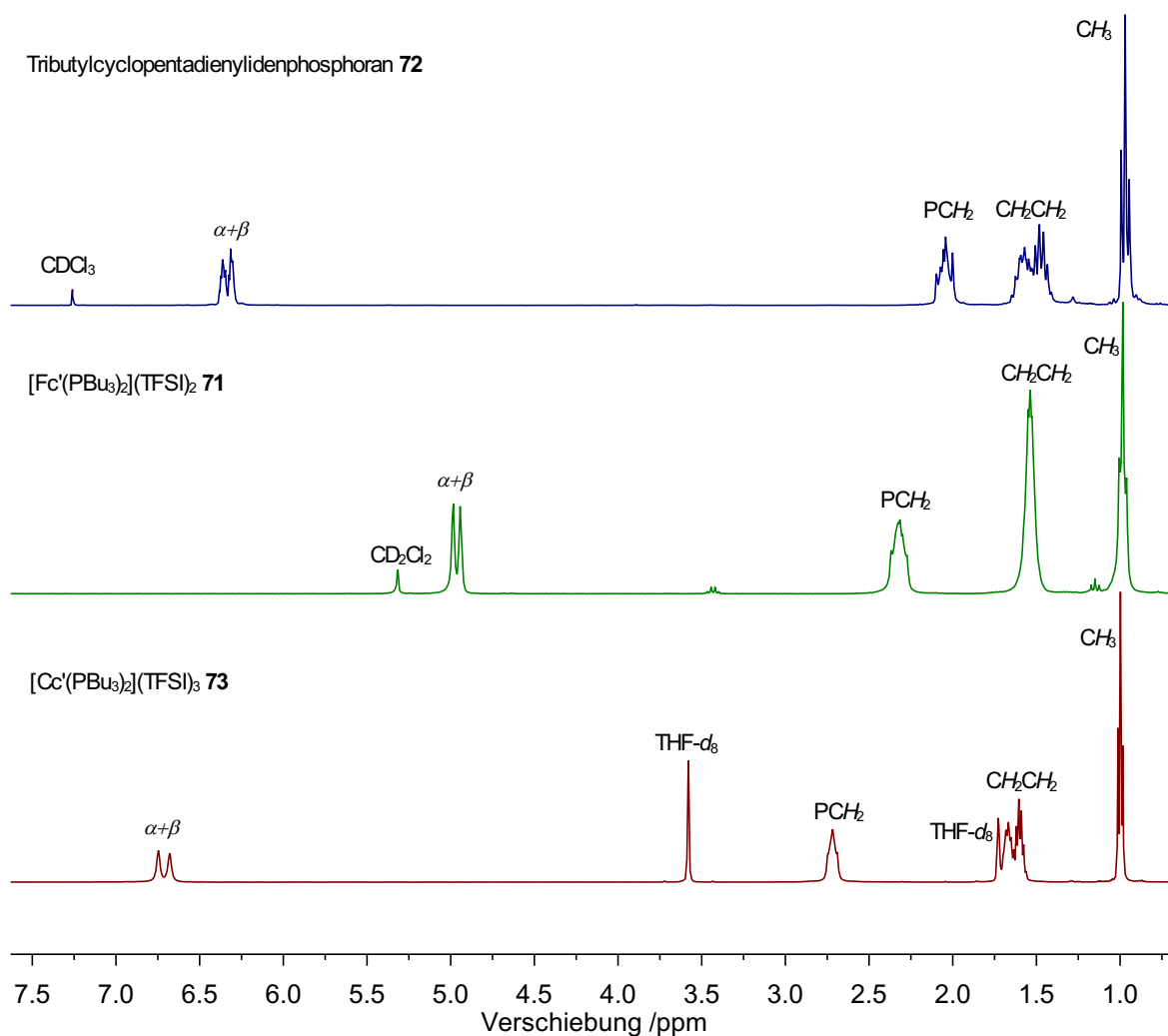
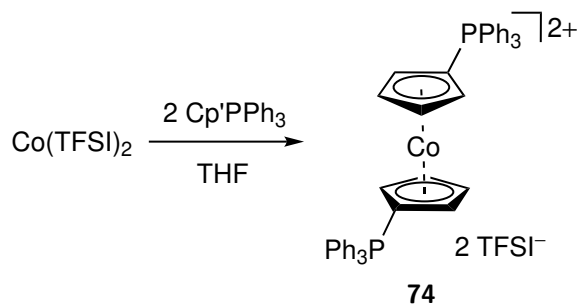


Abbildung 4.23: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Tributylcyclopentadienylidene phosphoran **72** in CDCl_3 (oben), 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71** in CD_2Cl_2 und 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltocenium triTFSI **73** in $\text{THF-}d_8$ (unten) bei Raumtemperatur und einer Resonanzfrequenz von 300 MHz.

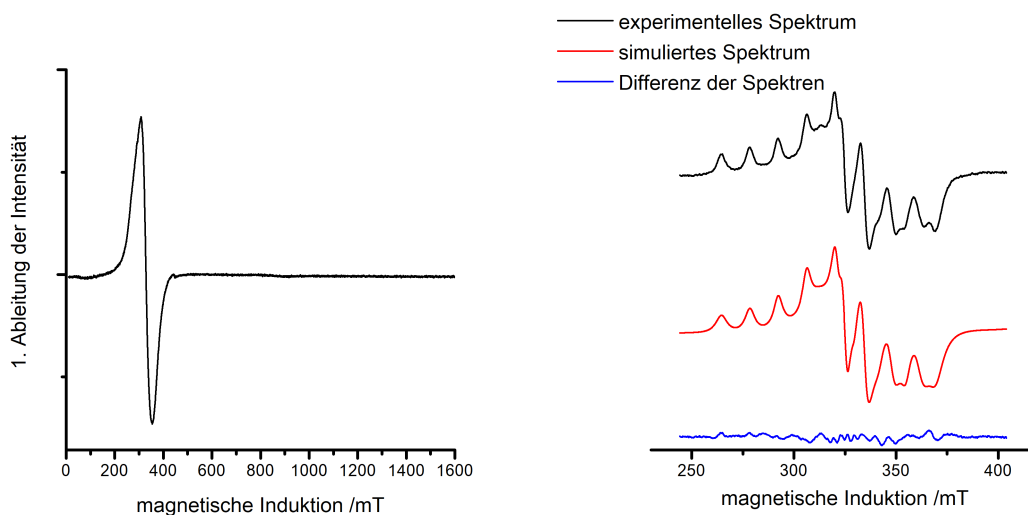
signale werden bei einer Verschiebung von 4,94 bis 4,95 bzw. 4,98 bis 4,99 ppm für $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** und 6,68 und 6,75 ppm für $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** in Form von verbreiterten Multipletts beobachtet.

Da die Isolierung des $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{2+}$ -Kations nicht erfolgreich war, wurde ein phenyl-substituierter Komplex auf analoge Weise dargestellt. Als Ligand wurde das RAMIREZ-Ylid Triphenylcyclopentadienylidene phosphoran^[410] mit $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ umgesetzt (Schema 4.16). Wegen der rigideren Substituenten kristallisiert das $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** sauberer und konnte durch Kristallisation aus einem THF/Toluol-Gemisch isoliert werden. Die Charakterisierung des paramagnetischen 19 Valenzelektronenkomplexes erfolgte mittels EPR- (*electron paramagnetic resonance*), IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Elementaranalyse, Cyclovoltammetrie, TGA und SDTA. Zusätzlich konnte die Festkörperstruktur über Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

Das EPR-Spektrum zeichnet sich durch ein Signal aus, dass durch Hyperfein-


 Schema 4.16: Darstellung von 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocen diTFSI **74**.

Wechselwirkung 2.Ordnung (Kernspinquantenzahl Cobalt: $7/2$) in acht Linien und zusätzlich anisotrop aufspaltet. Ein entsprechendes Spektrum wurde simuliert und an das experimentelle Signal in Kooperation mit Dr. OLAF BURGHAUS angepasst. Ein Übersichtsspektrum eines Pulvers der Verbindung und das höher aufgelöste Spektrum zwischen 200 und 400 mT in DCM sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Aus dem Übersichtsspektrum wird deutlich, dass nur eine paramagnetische Spezies vorhanden ist.


 Abbildung 4.24: EPR-Übersichtsspektrum der paramagnetischen Verbindung 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocen diTFSI **74** als Pulver (links) und Spektrum der Verbindung in DCM im Bereich von 200 bis 400 mT (rechts) bei 140 K und einer Messfrequenz von 9,1760 GHz (X-Band).

Die aus der simulierten, angepassten Kurve bestimmten anisotropen g -Werte sind $g_1 = 2,0892$, $g_2 = 2,0218$ und $g_3 = 1,8884$ mit den Hyperfeinkonstanten $A_1 = 14,05$ mT, $A_2 = 1,26$ mT und $A_3 = 6,34$ mT. In der Literatur werden im Vergleich dazu für Cobaltocen in einer Ferrocenmatrix g -Werte von 1,67 und 1,74 angegeben, wobei Phasenübergänge die Messergebnisse in Frage stellen.^[411] Andere Untersuchungen von AMMETER *et al.* in einer Ruthenocenmatrix ergaben Werte von $g_1 = 1,14$, $g_2 = 1,22$ und $g_3 = 1,58$, woraus bestimmt wurde, dass die Elektronendichte des einfach besetzten Orbitals zu $(42 \pm 5)\%$ auf dem Ligand befindlich ist, während sich $(58 \pm 5)\%$ auf dem Cobaltatom befinden.^[412] Ähnliche g -Werte, wie in Verbindung **74**, wur-

den für partiell oxidiertes Cobaltocen in einer $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Matrix detektiert ($g_1 = 2,05$, $g_2 = 2,00$, $g_3 = 1,82$)^[413] oder für ein *ansa*-Cobaltocen ($g_1 = 2,08$, $g_2 = 2,01$, $g_3 = 1,914$ in Toluol).^[414]

Um die elektronischen Verhältnisse näher zu untersuchen, wurden von JAN HERRITSCH quantenchemische DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) zu dem $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{3+/2+/+}$ -System durchgeführt. Hierbei wurde für die Berechnungen auf methylsubstituierte Phosphoniumgruppen zurückgegriffen, um den Rechenaufwand gering zu halten. Für das Cobaltoceniumion $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{3+}$ und das Cobaltocenion $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ wurde - wie es bereits für das unsubstituierte Cobaltocen und Cobaltoceniumion bekannt ist^[415] - ein *low-spin*-Grundzustand erhalten. Daher werden näherungsweise die selben magnetischen Eigenschaften für die substituierten Ionen erwartet wie für die Stammverbindungen. Demzufolge ist das $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{3+}$ -Ion diamagnetisch und das $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ paramagnetisch, wobei der Wert für das magnetische Moment μ im Bereich des *Spin-only*-Werts eines ungepaarten Elektrons von $1,73 \mu_B$ ($\mu_B = \text{Bohrsches Magneton}$) erwartet wird. Die aus den Berechnungen bestimmten Partiaalladungen an den einzelnen Atomgruppen nach HIRSHFELD-,^[416] *Atoms In Molecules*-Ladungen (AIM-Ladungen) nach BADER^[417] und die MULLIKEN-Ladungen^[418] sind in Tabelle 4.6 angegeben (BP86/cc-pVTZ^[419-424]). Die relevanten Orbitale HOMO, LUMO und LUMO+1 der $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{x+}$ -Ionen werden in der Abbildung 4.25 visualisiert.

Tabelle 4.6: Partiaalladungen nach HIRSHFELD-,^[416] die MULLIKEN-Ladungen^[418] und die AIM-Ladungen sowie AIM-Spindichten nach BADER^[417] der Cobalt- und Phosphoratome bzw. der C_5H_4 -Gruppen in $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{3+/2+/+}$ (BP86/cc-pVTZ,^[419-424] $N()$ = durchschnittliche Anzahl der Elektronen mit α bzw. β -Spin).

Gesamtladung q von $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{q+}$	2S+1	Atom(gruppe)	HIRSHFELD-Ladungen			MULLIKEN-
			α -Spin	β -Spin	Σ	Ladung
+3	1	Co	-	-	+0,14	+0,31
		2 C_5H_4	-	-	+0,82	+0,64
		P	-	-	+0,49	+0,37
+2	2	Co	-0,32	+0,40	+0,08	+0,34
		2 C_5H_4	+0,01	+0,21	+0,22	-0,05
		P	+0,23	+0,24	+0,47	+0,40
+1	3	Co	-0,79	+0,79	0,00	+0,37
		2 C_5H_4	-0,36	-0,01	-0,37	-0,73
		P	+0,11	+0,23	+0,45	+0,41
Gesamtladung q von $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{q+}$	2S+1	Atom(gruppe)	AIM			
			$N(\alpha)$	$N(\beta)$	Ladung	Spindichte
+3	1	Co	13,16	13,16	+0,68	0,00
		2 C_5H_4	34,33	34,33	-0,67	0,00
		P	6,42	6,42	+2,16	0,00
+2	2	Co	13,54	12,80	+0,66	0,74
		2 C_5H_4	34,85	34,64	-1,49	0,21
		P	6,34	6,33	+2,34	0,01
+1	3	Co	13,99	12,38	+0,63	1,61
		2 C_5H_4	35,29	34,95	-2,24	0,34
		P	6,30	6,29	+2,51	0,01

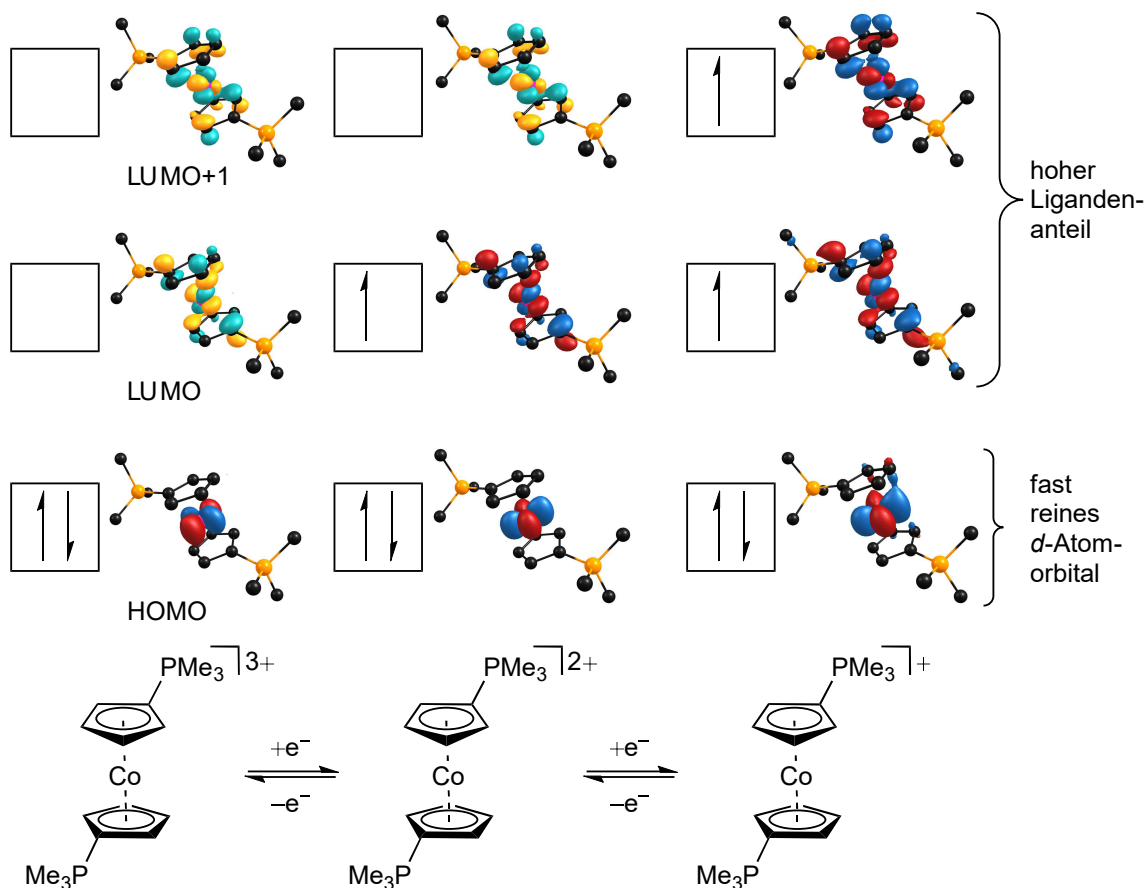


Abbildung 4.25: Schematische Besetzung der Molekülorbitale in $[Cc'(PMe_3)_2]^{3+}$, $[Cc'(PMe_3)_2]^{2+}$ und $[Cc'(PMe_3)_2]^+$ sowie Visualisierung der Orbitale (BP86/cc-pVTZ^[419-424]). Isowert von 0,06 e, Wasserstoffatome werden nicht abgebildet.

Auffällig ist, dass ausgehend von dem dreifach positiv geladenen Ion $[Cc'(PR_3)_2]^{3+}$ die zusätzliche Elektronendichte bei einfacher oder zweifacher Reduktion zu großen Teilen über die C_5H_4 -Fragmente delokalisiert vorliegt und es zu keiner großen Änderung der Partialladung am Zentralatom kommt. Für die Reduktion vom Cobaltocenium zum Cobaltocen wurde 1982 beschrieben, dass sich die Elektronendichte am Cobaltatom um $-0,22$ verändert (*self-consistent-field Multiple-Scattering Xa Calculations*).^[425] Dabei verändern sich die Bindungseigenschaften des Cobaltocens unter Verringerung der Abstände zwischen Metallatom und Ligand, sodass die Ladung teilweise umverteilt und auf dem Cp-Liganden zu finden ist.^[425] Neuere in der Literatur beschriebene DFT-Rechnungen der MULLIKEN-Ladung erbrachten für das Cobaltocenium eine Ladungsdichte am Cobaltatom ($q[Co_{Cc^+}]$, Cc = Cobaltocen) von 0,974 (B3LYP)^[426] und für Cobaltocen eine Ladungsdichte ($q[Co_{Cc}]$) von 0,829 (B3LYP),^[414] wobei allerdings unterschiedliche Basissätze genutzt wurden. Daraus ergibt sich eine Differenz der Werte von $\Delta_{q[Co_{Cc}]-q[Co_{Cc^+}]} = -0,145$. Diese Änderung ist deutlich größer als die entsprechenden Ladungsänderungen für das Cobaltatom im $[Cc'(PMe_3)_2]^{2+/3+}$ -System mit Werten von $\Delta_q = -0,06$ (HIRSHFELD), $-0,02$ (AIM) bzw. $+0,03$ (MULLIKEN), wo es nur zu geringen Veränderungen kommt.

Das HOMO des $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{3+}$ kann durch das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital am Cobaltatom beschrieben werden. Die Besetzung des zusätzlichen Elektrons erfolgt für das $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$ -Ion zunächst in einem d -Orbital mit hohem Ligandenanteil, das auf der Ebene der P-C_{CP'}-Bindung liegt. Die weitere Besetzung bei einer zusätzlichen Reduktion findet im dazu orthogonal stehenden d -Orbital statt. Dies kann aus den Spindichten, die sich aus der Differenz der Anzahl der Elektronen im α - und β -Zustand ergibt, abgelesen werden (Abbildung 4.26). Im Gegensatz zu den Ladungsänderungen sind die AIM-Spindichten der Ionen $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$ (Spindichte Co = 0,74) und $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^+$ (Spindichte Co = 1,61) zu großen Teilen am Metallzentrum lokalisiert.

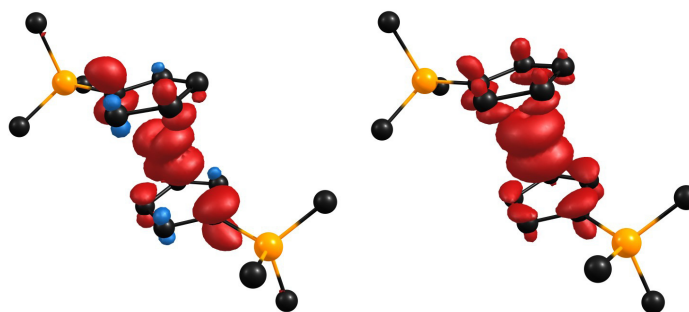


Abbildung 4.26: Spindichten mit einem Isowert von 0,003 e von $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$ (links) und $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^+$ (rechts) (BP86/cc-pVTZ,^[419–424] rot = positives Vorzeichen, blau = negatives Vorzeichen).

4.2.3.2 UV/Vis Spektroskopie der Bisphosphoniummetallocensalze

Die dargestellten Phosphoniumsalze wurden auf ihr Absorptionsverhalten mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 4.27 (links) sind die Absorptionsspektren der drei Verbindungen $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71**, $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** in Acetonitril mit $c \approx 0,4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ im Wellenlängenbereich von 300 bis 900 nm abgebildet. Zur weiteren Identifikation der Absorptionsmaxima bei niedrigeren Wellenlängen wurden von den Cobaltverbindungen **73** und **74** weitere Spektren mit verdünnteren Lösungen aufgenommen (Abbildung 4.27, rechts). Für alle drei Verbindungen wird ein lokales Absorptionsmaximum zwischen 400 und 500 nm detektiert, wobei die Absorbanz für das Cobaltocensalz **74** am größten ist. Zusätzlich wird für die Cobaltsalze $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** im Bereich unter 400 nm ein weiteres Absorptionsmaximum beobachtet. Für Verbindung **74** ist es im Messbereich das absolute Maximum, während es für Salz **73** ein weiteres lokales Absorptionsmaximum ist. Dieses ist im Falle des Ferrocenderivats **71** durch eine Schulter angedeutet. Im Messbereich steigen die Absorptionen für die Derivate $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** und $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** zu kleineren Wellenzahlen weiter an. Die Wellenlängen der (lokalen) Absorptionsmaxima sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Mit einem Absorptionsmaximum bei 445 nm zeigt das Bisphosphoniumferrocenion **71**

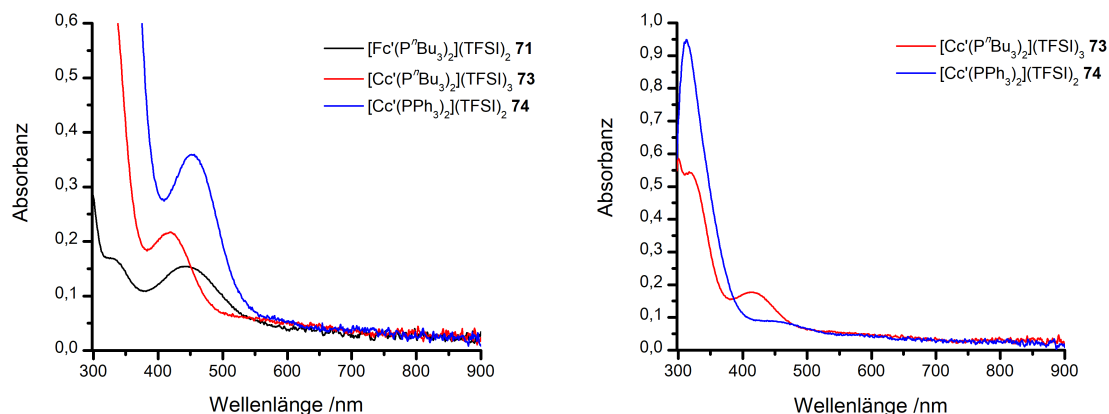


Abbildung 4.27: UV/Vis-Spektren der Verbindungen $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** ($c = 0,37 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$), $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** ($c = 0,41 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** ($c = 0,44 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) (links) und der Verbindungen $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** ($c = 0,27 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** ($c = 0,13 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) (rechts) in Acetonitril bei Raumtemperatur und mit einer Schichtdicke von 1 cm.

Tabelle 4.7: Wellenlängen der (lokalen) Absorptionsmaxima λ_{max} der Verbindungen $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71**, $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}1} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}2} / \text{nm}$
$[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ 71	-	445
$[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ 73	317	418
$[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ 74	312	452

ebenfalls die charakteristische, schwache Absorption von Ferrocen und bekannten Ferrocenylposphoniumkationen^[70,227,391] im Bereich des sichtbaren Lichts, die die gelborange Farbe der Verbindungen verursacht. Das zusätzliche schwache lokale Absorptionsmaximum von Ferrocen bei 326 nm wird durch die Schulter bei derselben Wellenlänge angedeutet.

Eine Absorptionsbande bei 418 nm verursacht die gelbgrüne Farbe des $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{3+}$ -Ions ähnlich dem gelben Cobaltoceniumion mit einem schwachen lokalen Absorptionsmaximum bei 404 nm ($\epsilon = 208 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $a_{1g} \rightarrow e_{1g}$ ^[425]).^[427] Diese kann einem $d \rightarrow d$ -Übergang zugeordnet werden.^[425] Zusätzlich wird für das unsubstituierte Cobaltocenium eine fünf mal stärkere lokale Absorptionsbande bei 300 nm ($\epsilon = 1060 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $e_{2g} \rightarrow e_{1g}$ ^[425]) detektiert,^[427] die im phosphoniumsubstituierten Komplex **73** um 17 nm zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Auch hierbei handelt es sich um einen $d \rightarrow d$ -Übergang

Die Absorption vom unsubstituierten Cobaltocen zeichnet sich in Acetonitril durch zwei Schultern im Bereich des sichtbaren Lichts bei 480 nm ($\epsilon = 110 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[427] und 400 nm ($\epsilon = 430 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),^[427] verursacht durch $d \rightarrow d$ -Übergänge,^[425] und einem lokalen Maximum bei 326 nm ($\epsilon = 6700 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $e_{1u} \rightarrow e_{1g}$ ^[425])^[427] - einem Ligand-Metall-Charge-Transfer Übergang^[425] - aus. Dagegen wird für

$[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** ein lokales Maximum bei 452 nm und eine starke Absorptionsbande bei 312 nm beobachtet. Letztere kann einerseits durch den Ligand-Metall-Charge-Transfer Übergang begründet sein, andererseits durch die Phenylsubstituenten. In Ferrocenyltriphenylphosphoniumsalzen wird ebenfalls eine Absorption bei 308 nm ($\epsilon = 16281 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) beobachtet, die bei Trialkylferrocenylphosphoniumionen nicht auftritt.^[70] Das Detektieren dieser Maxima und keiner Schultern im Absorptionsspektrum lässt das UV/Vis-Spektrum des $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ dem des $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{3+}$ -Ions ähneln.

4.2.3.3 Thermisches Verhalten der Bisphosphoniummetallocensalze

Die TGA- und SDTA-Kurven von $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** sind in Abbildung 4.28 visualisiert und die Kenndaten, zusammen mit denen von $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73**, in Tabelle 4.8 aufgelistet.

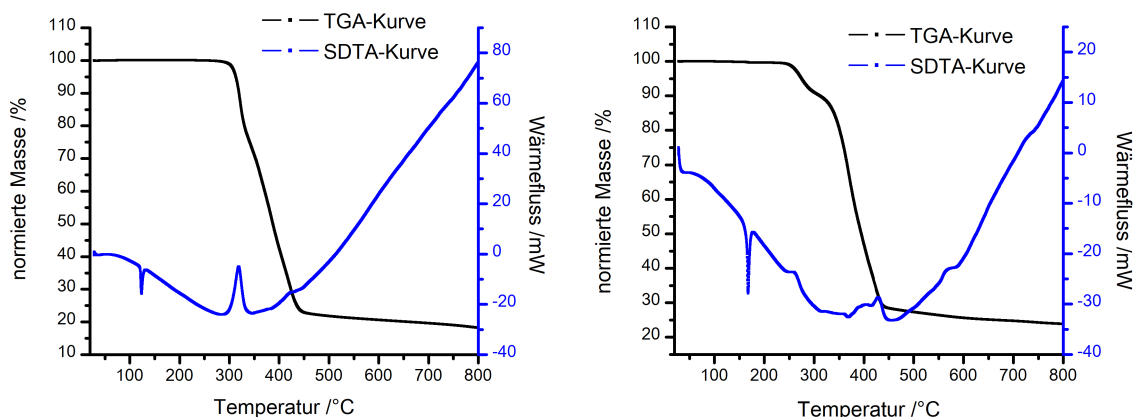


Abbildung 4.28: TGA- und SDTA-Kurven von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71** und 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocen triTFSI **74** bei einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 4.8: Schmelz- (T_m) und Zersetzungstemperaturen (T_d) für die dargestellten Bisphosphoniummetallocensalze. Bestimmt über TGA-/SDTA bei einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Zersetzungstemperaturen wurden über den 3%-Abbau bestimmt.

Verbindung	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
$[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ 71	121	309
$[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ 73	175	334
$[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ 74	165	266

Alle drei Verbindungen weisen Schmelztemperaturen T_m von über $100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf und können nicht als ILs bezeichnet werden. Die Schmelztemperatur des Ferrocenderivats **71** ist mit $121 \text{ }^\circ\text{C}$ am niedrigsten, gefolgt von dem phenylsubstituierten AB_2 -Cobaltocensalz **74** und dem AB_3 -Cobaltoceniumsalz **73**. Dabei ist die höhere Schmelztemperatur

von $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** im Vergleich zu $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** auf die rigideren Phenylsubstituenten zurückzuführen. Für die unsubstituierten Metallocene werden keine großen Unterschiede für T_m beobachtet (Ferrocen: $T_m = 175\text{ °C}$,^[428] Cobaltocen: $T_m = 173\text{ °C}$ ^[429]). Der hohe Wert für T_m von $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** ist auf die höhere Ladung des Kations zurückzuführen.

Die Verbindungen **71**, **73** und **74** sind bis über 266 °C stabil. Dabei weist das phenylsubstituierte Cobaltoceniumsalz die geringste thermische Stabilität auf, während die butylsubstituierten Ferrocen- **71** und Cobaltoceniumsalze **73** bis 309 bzw. 334 °C stabil sind. Diese Beständigkeit macht die Verbindungen interessant als thermostabile Redoxmediatoren in Elektrolyten.

4.2.3.4 Elektrochemisches Verhalten der Bisphosphoniummetallocensalze

Für den Einsatz der dargestellten Phosphoniumsalze als Redoxmediatoren sind deren elektrochemische Eigenschaften essentiell. Um erste Einblicke in dieses Themengebiet zu erhalten, wurden die Salze $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71**, $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** über Cyclovoltammetrie charakterisiert.

In Abbildung 4.29 ist das Cyclovoltammogramm von $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** in $[\text{EMIM}]\text{TFSI}$ mit einer Scanrate von $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ abgebildet, wobei mehrere Scans gezeigt sind. Dabei ändern sich die gemessenen Stromextrema nicht signifikant. Die

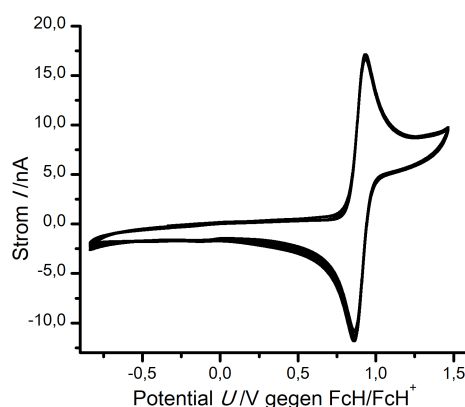


Abbildung 4.29: Cyclovoltammogramm von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71** in $[\text{EMIM}]\text{TFSI}$ mit $c \approx 5\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ mit einer Scanrate von $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Differenz von E_{Ox} und E_{Red} beträgt 70 mV , was für einen quasireversiblen Prozess spricht. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2.5 beschrieben, werden ideal reversible Prozesse in ILs für Ferrocen und dessen Derivate nicht beobachtet.^[227,395–397]

Dabei ist das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ unabhängig der Scanrate. Dieses wurde auf einen Wert von 898 mV bestimmt und ist im Vergleich zu $[\text{FcP}^n\text{Bu}_3]\text{TFSI}$ mit 454 mV ^[70] etwa um das doppelte bezüglich der FcH/FcH^+ -Standardreferenz verschoben. Dagegen wird $E_{1/2}$ für $[\text{Fc}'(\text{PMePh}_2)_2](\text{TFSI})_2$ durch den Einbau der Phenylsubstituenten bei

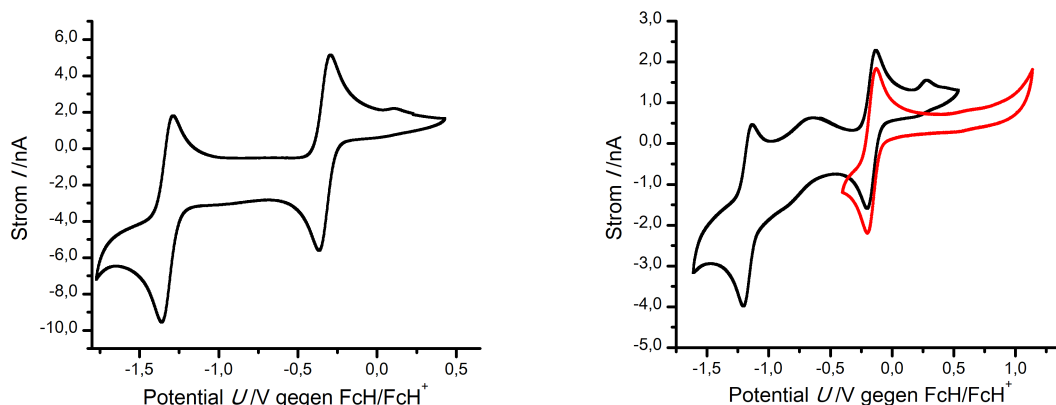


Abbildung 4.30: Cyclovoltammogramme von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltocen triTFSI **73** ($c \approx 5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, links) und 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocen diTFSI **74** (gesättigte Lösung, rechts) in [EMIM]TFSI mit einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Verbindung **74** wurde wegen schlechter Löslichkeit mit einer geringeren Konzentration vermessen. Die rote Kurve wurde unter den selben Messbedingungen in dem Bereich zwischen $-0,400 \text{ mV}$ und $1,250 \text{ mV}$ erzeugt. Der zusätzliche irreversible Oxidationsprozess, wie in dem schwarzen Cyclovoltammogramm ist hier nicht zu detektieren.

Tabelle 4.9: E_{Ox} , E_{Red} und $E_{1/2}$ für die Verbindungen 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71**, 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltocen triTFSI **73** und 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocen diTFSI **74** in [EMIM]TFSI mit $c \approx 5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ mit einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. ^awegen schlechter Löslichkeit mit einer gesättigten Lösung gemessen.

Verbindung	Oxidations- -potential E_{Ox} /mV	Reduktions- potential E_{Red} /mV	Halbstufen- potential $E_{1/2}$ /mV
$[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ 71	933	863	898
$[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ 73	-1301	-1373	-1337
	-306	-376	-341
$[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ 74	-1138 ^a	-1200 ^a	-1169 ^a
	-131 ^a	-200 ^a	-165 ^a

983 mV beobachtet,^[70] was eine Verschiebung von 21 mV pro eingebauter Phenyleinheit entspricht. Ähnliche Verschiebungen des Potentials können bei einfach phosphonium-substituierten, ferrocenylbasierten ILs durch die Substitution mit Phenylgruppen beobachtet werden,^[70,227] wodurch sich das Redoxpotential des Systems an das entsprechende Einsatzgebiet durch eine unterschiedliche Anzahl von Phenylsubstituenten anpassen lässt.

Die entsprechenden Cyclovoltammogramme der Cobaltderivate $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** und $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74**, gemessen in [EMIM]TFSI mit einer Scanrate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 25°C sind in Abbildung 4.30 gezeigt. Die dargestellten cobaltocen-basierten Ionen zeigen zwei quasireversible Redoxprozesse, die, wie in der Reaktionsgleichung in Abbildung 4.25 visualisiert, jeweils Einelektronenoxidationen bzw. -reduktionen zugeordnet werden können. Die relevanten Werte für E_{Ox} , E_{Red} und $E_{1/2}$ sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Die gemessenen Werte für $E_{1/2}$ verschieben sich im Vergleich zu Cobaltocen bzw. Cobaltocenium ebenfalls durch die elek-

tronenziehenden Substituenten zu höheren Potentialen, wie auch für die Ferrocenylsulfoniumionen beobachtet (Abschnitt 4.2.2.5). Das Potential des Redoxpaars $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{2+}/[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{3+}$ wird bei -341 mV detektiert und ist im Vergleich zum $[\text{Cc}]/[\text{Cc}]^+$ -Redoxpaar ($-1,23\text{ V}$ in $[\text{BMIM}]\text{TFSI}^{[397]}$) um ca. $0,89\text{ V}$ verschoben. Dies ist eine ähnliche Verschiebung wie die für das Analoge $[\text{Fc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **71** im Vergleich zu Ferrocen. Der Austausch der Butyl- durch Phenylgruppen, wie in $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74**, hat eine weitere Verschiebung zu höheren Potentialen um 176 mV zu $E_{1/2} = -165\text{ mV}$ für das $[\text{Cc}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}/[\text{Cc}(\text{PPh}_3)_2]^{3+}$ -Redoxpaar zur Folge. Dies entspricht einer Verschiebung um 29 mV pro Phenylgruppe und ist in der selben Größenordnung, wie die Verschiebungen bei Einführung von Phenylsubstituenten in den Ferrocenylphosphoniumsalzen.^[70,227]

Außerdem wird ein quasireversibler Redoxprozess bei $E_{1/2} = -1,337\text{ V}$ für $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** und bei $E_{1/2} = -1,169\text{ V}$ für $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** detektiert, der dem Redoxpaar $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^+ / [\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ zugeordnet werden kann. Der Unterschied von $E_{1/2}$ zwischen den beiden dargestellten Komplexen beträgt, verglichen mit dem zuerst beschriebenen Redoxprozess, ähnliche 168 mV . Für das Redoxpaar $[\text{Cc}]^- / [\text{Cc}]$ des unsubstituierten Cobaltocens wird ein Wert für $E_{1/2}$ von $-2,30\text{ V}^{[430]}$ in Acetonitril gemessen. Somit wird auch das Potential dieses Redoxprozesses ähnlich stark zu größeren Werten für $E_{1/2}$ beeinflusst wie der Redoxprozess $[\text{Cc}]/[\text{Cc}]^+$.

Des weiteren kann ein sehr kleiner Oxidationspeak bei ca. $0,28\text{ mV}$ beobachtet werden, wenn mehrere Scans gemessen werden. Bei dem ersten Durchlauf und wenn die Messung im Bereich des Redoxpaars $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}/[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{3+}$ erfolgt (für $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74**, rote Kurve), wird dieser Prozess nicht beobachtet. Er könnte auf eine Reaktion von der Spezies $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^+$ mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden, wie es auch bei der literaturbekannten elektrochemischen Reduktion von Cobaltocen in anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde.^[430]

Im Cyclovoltammogramm des $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** wird zusätzlich ein Prozess zwischen den Redoxprozessen der Cobaltocengruppe detektiert, der durch eine Verunreinigung im verwendeten Lösungsmittel $[\text{EMIM}]\text{TFSI}$ verursacht wird, wie durch eine Blindmessung bestätigt werden konnte. Dieser Prozess wird in dem Voltammogramm beobachtet, weil sich der Cobaltkomplex **74** nur sehr schlecht löst, somit nicht die gewünschten Konzentrationen erreicht werden konnten und ein großes Rausch-zu-Signal-Verhältnis vorherrscht.

4.2.3.5 Molekülstrukturen der Bisphosphoniummetallocensalze

1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71** konnte aus DCM bzw. THF durch Übersichten mit unpolaren Lösungsmitteln als gelborange Nadeln kristallisiert werden. Bei allen Versuchen einer Messung wurden nicht-mercedrische Zwillinge vermessen, bei denen eine Auswertung der Daten als solche nicht erfolgreich war. Die beste

Lösung wurde erhalten, als ein Datensatz als nicht verzwilligter Kristall gelöst und verfeinert wurde, wobei auf eine Absorptionskorrektur der Daten verzichtet werden musste. Aus diesem Grund ist die Güte der Daten gering und die Lösung wird nur für einen Strukturnachweis herangezogen. Auf eine Diskussion der Bindungsdaten wird verzichtet. Das 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71** wurde in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst und enthält in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocenkationen und vier unabhängige TFSI-Anionen. Eine Einheit des AB_2 -Salzes ist in Abbildung 4.31 gezeigt, wobei die Cp'-Gruppen der Ferrocenyleneinheit näherungsweise in einer ekliptischen Konformation vorliegen. Die

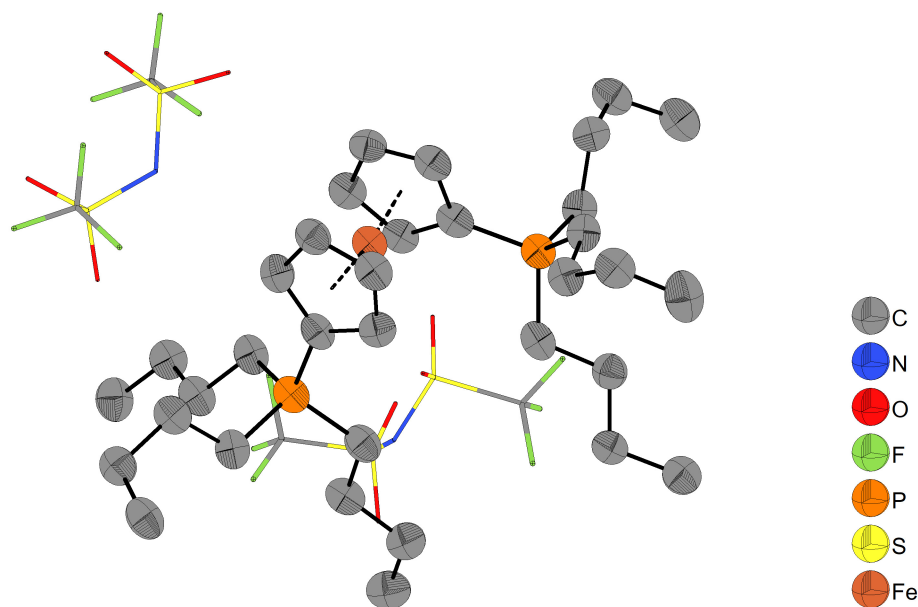


Abbildung 4.31: Molekülstruktur der Verbindung 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocen diTFSI **71** im Kristall. Eine Fehlordnung und Protonen wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Wegen einer nicht verfeinerbaren nicht-merohedrischen Verzwilligung werden Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert.

Konformation der Cp'-Einheiten der anderen Salzeinheit ist dagegen näherungsweise gestaffelt. Diese Variabilität der Modifikationen kann dazu führen, dass in der zweiten Domäne des Zwillings die Ferrocenylengruppen teilweise anders verdreht sind, wodurch die Verfeinerung als Zwilling erschwert wird. Darüber zeigt sich, dass die Phosphoniumgruppen sich in der Kristallpackung nicht, wie aus sterischen Gesichtspunkten erwartet, in einer *anti*-Konformation befinden, sondern zwischen der *gauche*- und teilweise verdeckten Konformation vorliegen. Dies ist ein Gegensatz zu anderen bekannten Ferrocenen mit zwei Phosphorsubstituenten wie Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Bis(diphenylphosphinoxid)ferrocen, die bezüglich der Phosphoratome in der *anti*-Konformation kristallisieren.^[431,432]

Das 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltocenium triTFSI **73** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Kationenfragment, ein vollständiges TFSI- und ein weiteres halbes TFSI-Anion. Letz-

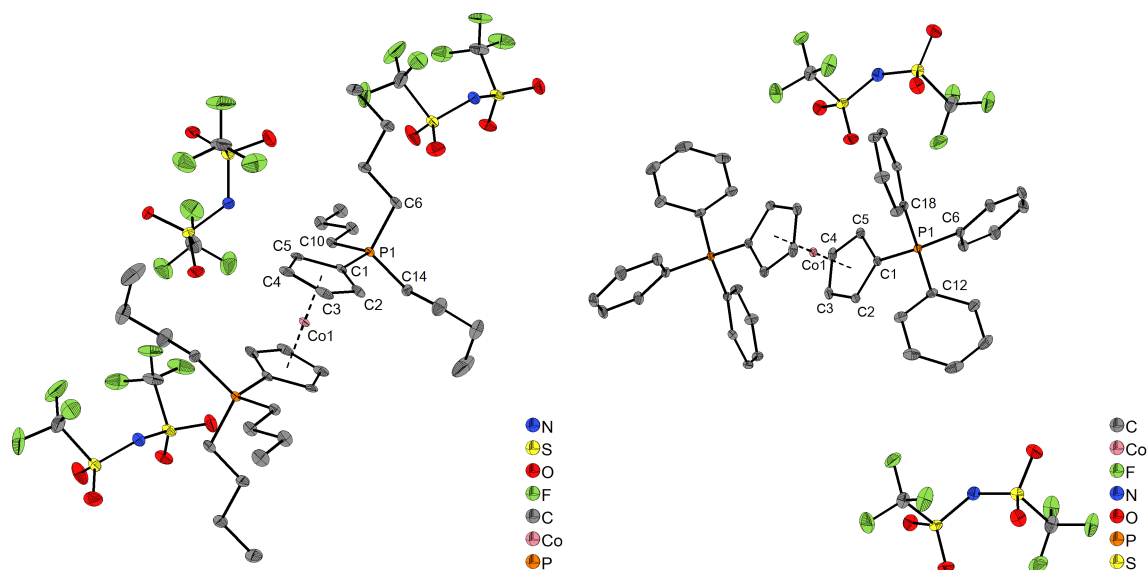


Abbildung 4.32: Molekülstrukturen der Verbindungen 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltocenium triTFSI (links) **73** und 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocen diTFSI **74** (rechts) im Kristall. Fehlorderungen und Protonen wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungslängen von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltocenium triTFSI **73** und 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocen diTFSI **74**.

Bindung	Länge in 73 /Å	Länge in 74 /Å
Co1-Cp	1,6504(2)	1,7311(2)
Co1-C1	2,039(3)	2,1424(10)
Co1-C2	2,053(3)	2,0996(12)
Co1-C3	2,055(4)	2,1178(13)
Co1-C4	2,046(3)	2,1259(13)
Co1-C5	2,042(4)	2,0828(12)
P1-C1	1,801(4)	1,7696(12)
P1-C6	1,798(3)	1,7934(13)
P1-C10/C12	1,802(4)	1,7952(14)
P1-C14/C18	1,802(3)	1,7962(13)
C1-C2	1,429(6)	1,431(2)
C2-C3	1,419(4)	1,428(2)
C3-C4	1,412(5)	1,407(3)
C4-C5	1,419(5)	1,427(2)
C1-C5	1,440(4)	1,438(2)

teres wird durch ein weiteres halbes Anion aus der benachbarten asymmetrischen Einheit vervollständigt und ist an dessen Position fehlgeordnet. Dieses TFSI-Anion zeigt eine *anti*-Konformation auf, während das vollständig in der Zelle vorliegende Anion eine *gauche*-Konformation mit einem C-S-S-C-Diederwinkel von $30,4(3)^\circ$ besitzt. Die Kationeneinheit $[\text{C}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{3+}$ wird über die kristallographische Inversion, dessen Zentrum auf dem Cobaltatom liegt, komplettiert, wodurch sich für die Cp'-Gruppen eine optimal gestaffelte und die Phosphoratome eine *anti*-Konformation ergibt. Gezeigt ist die Struktur des Salzes in Abbildung 4.32 (links), ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 4.10 angegeben.

Der Abstand des zentralen Cobaltatoms zu dem Mittelpunkt des Cp'-Fragments beträgt 1,6504(2) Å und ist geringfügig länger als in [Cc⁺]TFSI (1,6089(13) bis 1,6343(6) Å in Abhängigkeit der Modifikation),^[433] wohingegen er dem Wert in einem Bis(dialkylphosphino)substituierten Cobaltoceniumion mit 1,6430(4) Å^[434] ähnelt. Das Phosphoratom in der Struktur von **73** ist tetraedrisch koordiniert, wobei die C1-P1-Bindungslänge 1,801(4) Å beträgt und im Vergleich zum erwähnten phosphinsubstituierten Cobaltoceniumion mit Werten zwischen 1,824(4) und 1,823(4) Å^[434] minimal verkürzt ist. Dies tritt trotz der höheren Koordinationszahl und der nach dem „Druck-Abstands-Paradoxon“^[272] zu erwartenden Bindungsverlängerung einher, da durch die ylidische Struktur ein erhöhter Doppelbindungscharakter der C1-P1-Bindung vorherrscht. In vergleichbaren Ferrocenverbindungen werden kürzere C1-P1-Bindungen beobachtet (176-178 ppm).^[70] Durch die höhere positive Ladung des Cobaltatoms ist die Elektronendichte des Cp'-Rings erniedrigt und negativ hyperkonjugative Bindungsanteile zum Phosphoratom geringer. Der Doppelbindungscharakter sinkt, was zur Bindungsverlängerung der C1-P1-Bindung im Vergleich zu den ferrocenanalogen Verbindungen führt. Die weiteren P1-C-Bindungen des Komplexes weisen keine signifikanten Unterschiede zu dem C1-P1-Bindungsabstand auf. Auch sind die C-C-Bindungen innerhalb der Cp'-Gruppe untereinander nicht deutlich unterschiedlich. Im Mittel betragen diese Bindungslängen 1,42 Å und sind damit im Bereich anderer Cobaltoceniumfragmente, die bei ähnlichen Temperaturen vermessen wurden.^[433,435] [Cc'(PPh₃)₂](TFSI)₂ **74** weist eine verwandte Molekülstruktur zu Komplexsalz **73** auf. Es kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem halben Kationenfragment und einem TFSI-Anion in der asymmetrischen Einheit. Das AB₂-Salz wird durch das Inversionszentrum auf dem Cobaltatom vervollständigt, sodass die Cp'-Gruppen gestaffelt und die Phosphoratome in der *anti*-Konformation zueinander stehen, wie auch die TFSI-Anionen bezüglich des C-S-S-C-Torsionswinkels. Die Struktur ist in Abbildung 4.32 (rechts) visualisiert; ausgewählte Bindungslängen sind Tabelle 4.32 zu entnehmen.

Der Abstand des zentralen Cobaltatoms zum Mittelpunkt des Cp'-Rings beträgt 1,7311(2) Å und ist in Folge des größeren Ionenradius des Zentralatoms um 8,1 pm länger als in Komplex **73**. Ähnliche Abstände werden auch im Cobaltocen und Bis(diphenylphosphino)cobaltocen gefunden mit 1,7259(10)^[436] bzw. 1,7150(3) Å.^[437] Im dargestellten Komplex **74** sind die Co-C-Bindungslängen zum Cp'-Fragment signifikant unterschiedlich. Die Bindungslänge Co1-C1 ist mit 2,1424(10) Å am längsten, die zu C2 und C5 am kürzesten. Diese Verzerrung des Cp'-Rings ist auf den elektronenziehenden Substituenten in Form der Phosphoniumgruppe zurückzuführen. Im unsubstituierten Cobaltocen sind zwei antibindende Molekülorbitale, die das ungepaarte Elektron beherbergen, energetisch entartet.^[415,437] Durch den elektronenziehenden Substituenten wird die Entartung aufgehoben, die Elektronendichte wird vermehrt in

dem d -Orbital auf der Ebene, auf der auch die P1-C1-Bindung liegt, gefunden (vgl. Abbildung 4.25, mitte, Seite 127). Wegen des antibindenden Charakters dieses Orbitals wird die Bindungslänge zu den mit diesem Orbital stark wechselwirkenden Atomen C1, C3 und C4 im Vergleich zu den anderen Cp'-Atomen C2 und C5 verlängert. Für eine detaillierte Diskussion dieses Verhalten sei auf die Arbeiten von SMART und Mitarbeitern verwiesen, die dieses für das Bis(diphenylphosphino)cobaltocen beschrieben.^[437] Die C-C-Bindungslängen innerhalb der Cp'-Einheit betragen durchschnittlich 1,43 Å und zeigen keinen signifikanten Unterschied im Vergleich zum $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]^{3+}$ -Kation in Salz **73**. Die Bindungslänge der C3-C4-Bindung ist geringfügig kürzer als die Bindungslängen der anderen C-C-Bindungen innerhalb der Cp'-Gruppe von Komplex **74**. Dies ist ebenfalls in der Substitution und der damit verbundenen Besetzung der d -Orbitale begründet.^[437]

Für den C1-P1-Abstand wird ein Wert von 1,7696(12) Å gemessen. Dieser Abstand ist kürzer als in Verbindung **73** was auf die geringere positive Ladung des Komplexes zurückzuführen ist. Hierdurch wird die negativ hyperkonjugative Wechselwirkung vom Cp'-Ring in ein antibindendes σ^* -Orbital einer P1-C_{Ph}-Bindung erhöht und der C1-P1-Doppelbindungscharakter steigt. Der gefundene C1-P1-Abstand ist somit kürzer als die P1-C_{Ph}-Bindungen und entspricht denen analoger Ferrocenylphosphoniumionen.^[70]

5 Zusammenfassung

Während sich der erste Teil dieser Dissertation dem Koordinationsverhalten von Oxamat- und Thiooxamat-anionen widmete, die die Basis für neue ILs zur potentiellen Extraktion und Separation von Metallen bilden, befasste sich der zweite Teil mit der Synthese und Redoxchemie neuartiger Salze als Additive für elektrochemische Zellen.

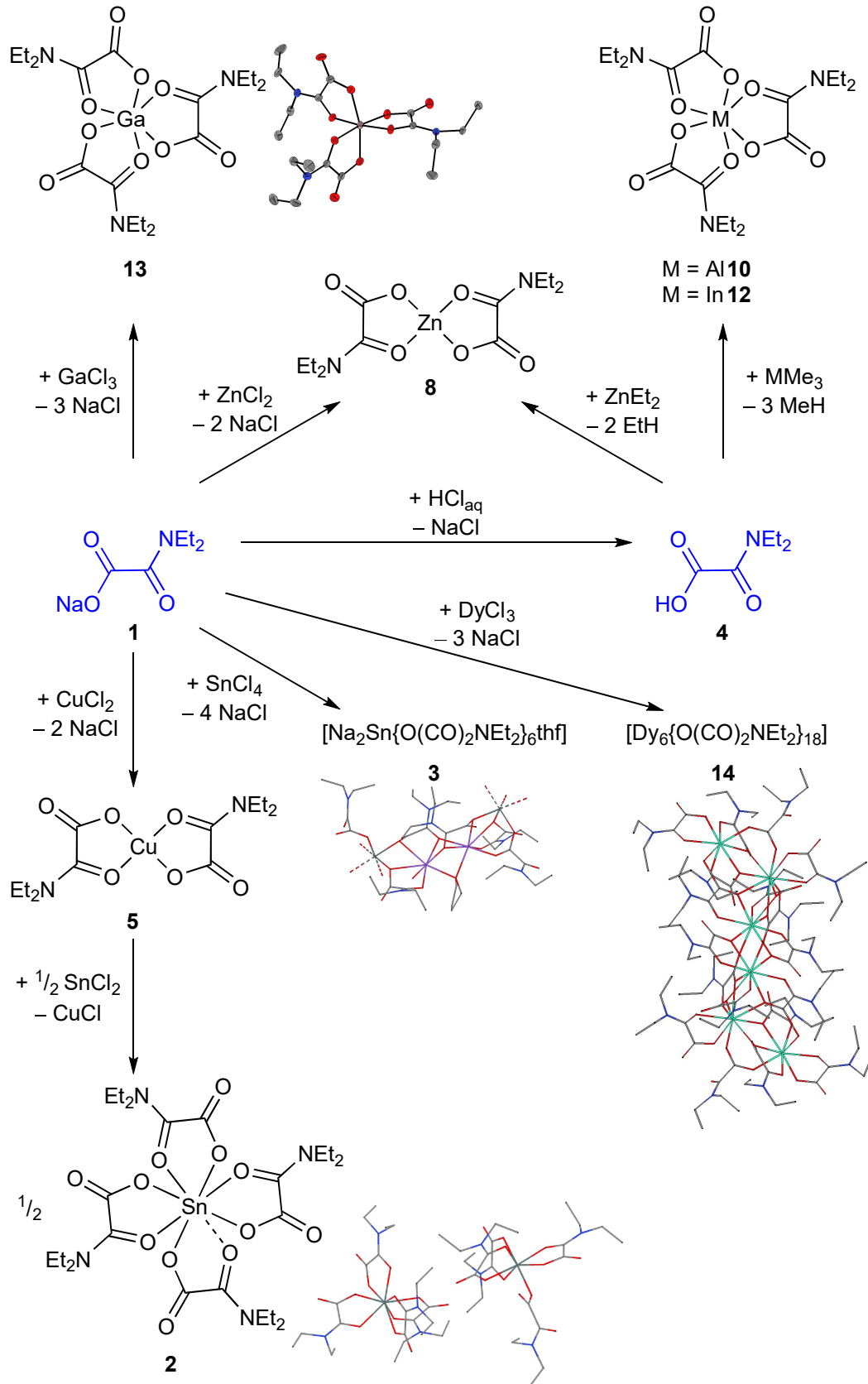
5.1 Koordinationschemie von *N,N*-Diorganooxamaten und deren Thioderivaten

Der erste Teil dieser Arbeit beschrieb die Koordinationschemie von Diorganooxamat-anionen, die in Vorarbeiten zur Metallextraktion mit ILs genutzt wurden. Mit dem *N,N*-Diethyloxamatoliganden wurden Komplexe mit Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} und Sn^{4+} dargestellt, indem das Natriumsalz **1** in einer Salzeliminierung mit den Halogeniden der Metallionen umgesetzt wurde (Schema 5.1). Bei der Synthese des Sn^{4+} -Komplexes wurde die Bildung eines Koordinationspolymers mit einer Repetiereinheit bestehend aus sechs anionischen Liganden, einem Sn^{4+} -Ion und zwei Na^+ -Gegenionen nachgewiesen. Um den Einbau von Natriumionen zu verhindern, wurden die Komplexe der Metallionen Zn^{2+} , Al^{3+} und In^{3+} durch Deprotonierung der 2-(Diethylamino)-2-oxo-essigsäure **4** unter Alkaneliminierung durchgeführt. Das natriumfreie, homoleptische Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** konnte hingegen nach Ligandenaustauschreaktion mit Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5** und unter Oxidation von Zinndichlorid isoliert werden. Zusammengefasst sind die Synthesen in Schema 5.1.

Die Zinn-, sowohl als natriumfreier Komplex **2** als auch als at-Komplex **3**, Kupfer-**5**, Aluminium- **10** und Galliumverbindung **13** konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Dies gelang zusätzlich erstmals für einen homoleptischen Seltenerdmetallkomplex der Form $[\text{ML}_3]$ mit Diorganooxamatoligand. Die Dysprosi-umverbindung **14** wurde als hexanuklearer Komplex kristallisiert, deren Metallzentren in der Molekülstruktur im Festkörper in einer Kettenstruktur angeordnet sind und die Koordinationszahlen acht und neun aufweisen.

Außerdem wurden die Verbindungen **2**, **5**, **8**, **10**, **13** auf ihr thermisches Verhalten untersucht, wobei bei der Zersetzung des Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfers **5** und Tetra-kis(*N,N*-diethyloxamato)zinns(IV) **2** der Zerfall unter Reduktion des Zentralatoms zum

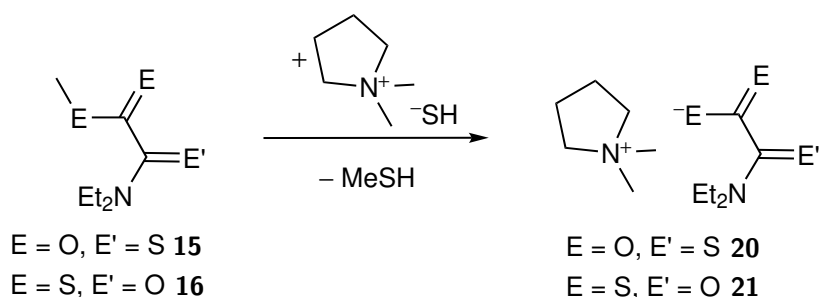
Zusammenfassung



Schema 5.1: Darstellung neuer, homoleptischer Metallkomplexe mit *N,N*-Diethyloxamatoliganden.

elementaren Metall erfolgte, während sich beim Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** in einer Stickstoffatmosphäre kristallines Galliumnitrid bildete. Letzteres könnte für die Darstellung von Halbleitermaterialien über lösungsbasierte Prozesse innovative Wege ebnet, da durch Mischung mit anderen Komplexen der *N,N*-Diorganooxamatoliganden eine Dotierung möglich sein kann.

Des Weiteren konnten erstmals ILs auf Basis von Thioderivaten des Oxamatanions hochrein dargestellt werden, indem die methylierten Vorläufer **15** und **16** mit Dimethylpyrrolidiniumhydrogensulfid umgesetzt wurden (Schema 5.2).



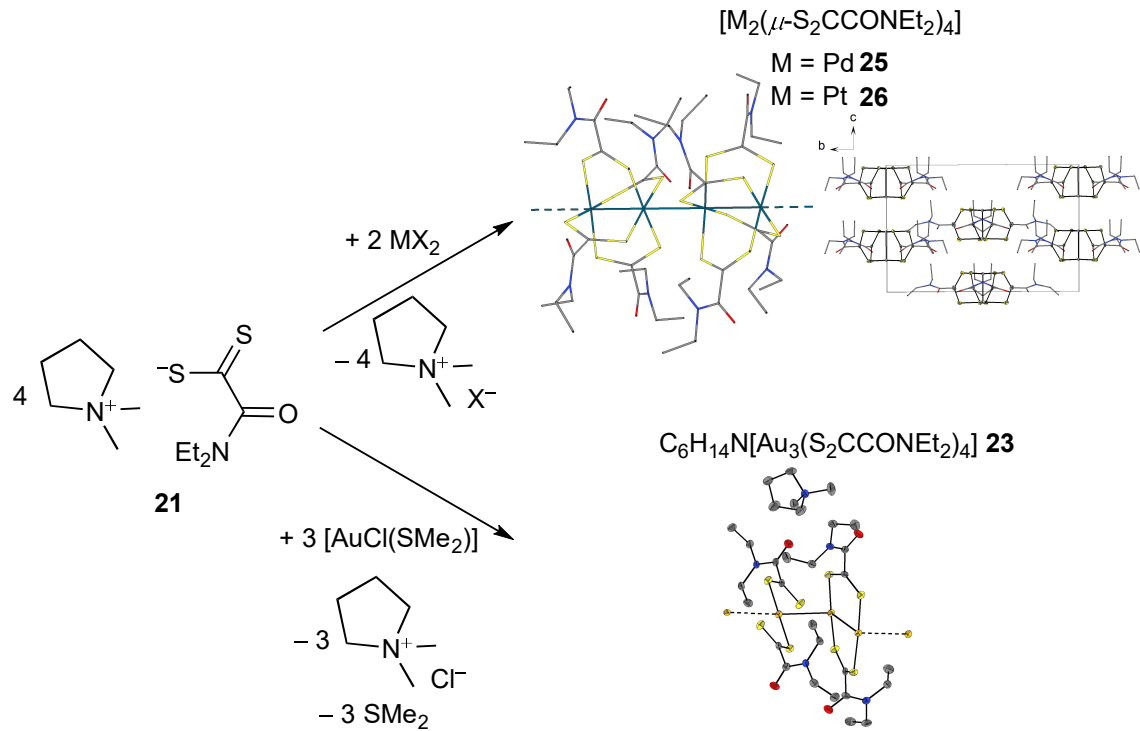
Schema 5.2: Darstellung neuer, thiooxamatbasierter ILs durch Demethylierung mit Dimethylpyrrolidiniumhydrogensulfid.

Dieser Zugangsweg zu neuen ILs bot den Vorteil milder Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur, sodass auch reaktive Präkursoren zu ebenso reaktiven Salzen umgesetzt werden konnten, und einer einfachen Aufarbeitung durch Entfernen des leicht flüchtigen Nebenprodukts Methanthiol im Vakuum.

Die Anionen wurden im Hinblick auf ihre Koordinationschemie mit den thiophilen Metallionen Pd^{2+} , Pt^{2+} und Au^+ untersucht (Schema 5.3). In der Festkörperstruktur wurden lineare, bzw. polynukleare Anordnungen der Metallzentren beobachtet. Diese Strukturen könnten durch Modifikation der Oxidationszustände interessant für die Anwendung als Leitermaterialien werden.

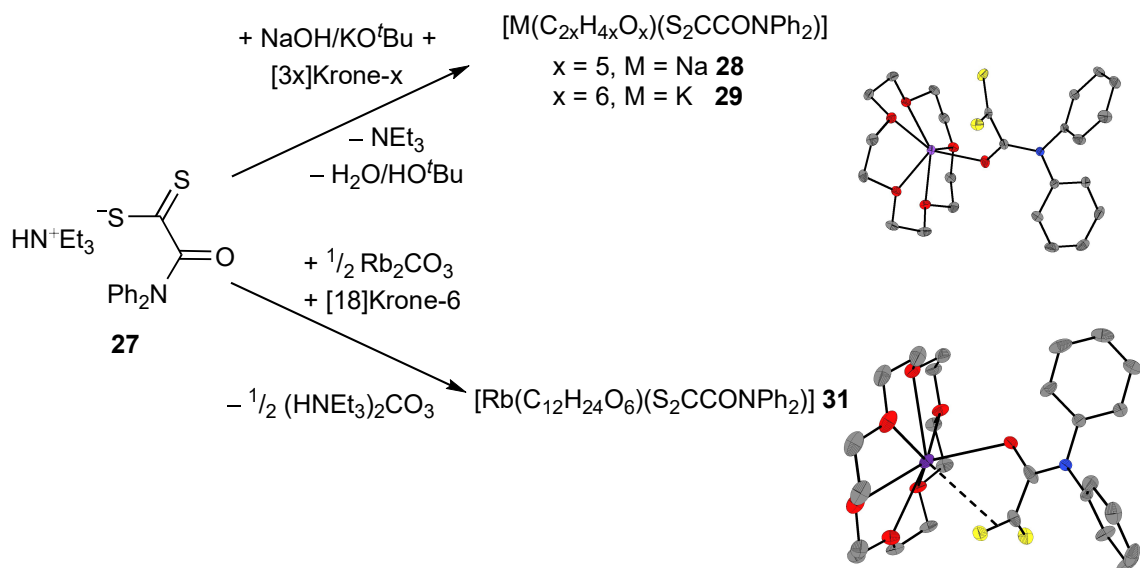
Für die Extraktion von Gold aus wässriger Lösung sind die dargestellten Thiooxamate nicht geeignet, da das Metall hier in der Regel in der Oxidationsstufe +3 vorliegt und dieses Anion von diesem Metallkation oxidativ zersetzt wird. Eine Trennung der Ionen Pd^{2+} und Pt^{2+} mit Thiooxamat-ILs ist denkbar, muss aber wie entsprechende Trennungen von Seltenerdmetallen auf kinetischen Faktoren beruhen, da sich im thermodynamischen Gleichgewicht Mischkomplexe bilden. Darüber scheint eine Trennung der Ionen Al^{3+} , Ga^{3+} und In^{3+} sowie anderer oxophiler Metallkationen mit oxamatbasierten ILs möglich, wobei eine Bindungsisomerie des Ligandsystems in Lösung beachtet werden muss.

Die oxophilen Metallkationen ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+) koordinieren entsprechend dem HSAB-Prinzip vorzugsweise an dem Sauerstoffatom des *N,N*-Diorganothiooxamats. Diese Koordinationschemie wurde an den Alkalimetallionen und dem *N,N*-Diphenyldithio-



Schema 5.3: Synthese der Pd²⁺, Pt²⁺ und Au⁺ Koordinationsverbindungen mit *N,N*-Diethyloxamato-liganden und deren Strukturen im Festkörper.

oxamat unter Absättigen freier Koordinationsstellen mit Kronenethern untersucht. Können nicht alle Koordinationsstellen mit Sauerstoffatomen abgesättigt werden, erfolgt zusätzlich eine *side-on*-Koordination zur negativ geladenen Dithiocarboxylat-gruppe, wie für das Rb⁺-Kation in der Festkörperstruktur gezeigt wurde (Schema 5.4). Dabei wurde keine signifikante Planarisierung der Dithiooxamateinheit beobachtet, wie es bei der chelatisierenden Koordination der *N,N*-Diorganooxamate der Fall ist.

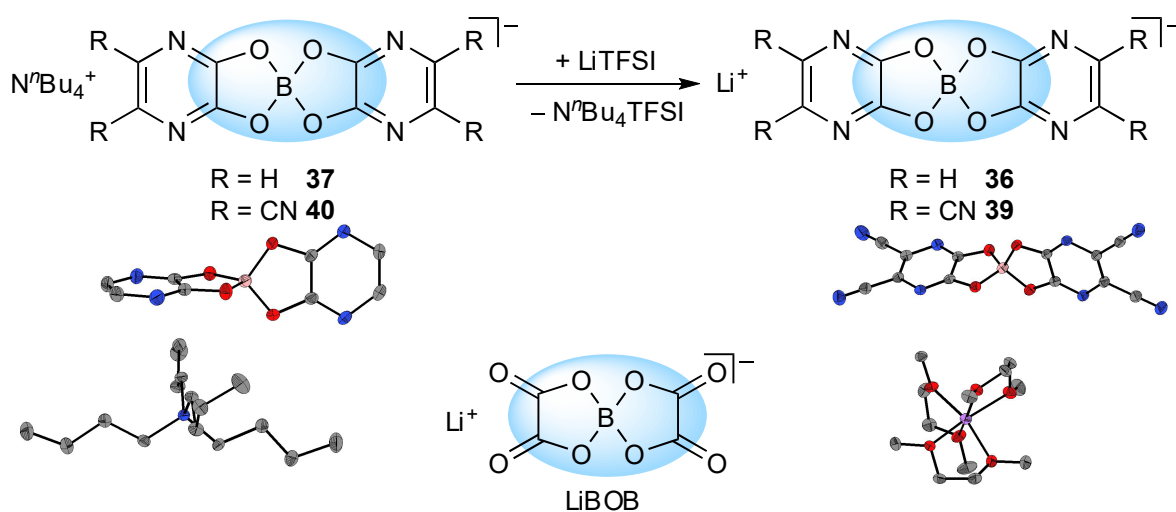


Schema 5.4: Koordinationschemie des Dithiooxamations an den Alkalimetallen Na⁺, K⁺ und Rb⁺.

5.2 Neue Additive für den Einsatz in elektrochemischen Zellen

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden neue Verbindungen vorgestellt, die potentiell als Additive für Elektrolyte in elektrochemischen Zellen nutzbar sind.

Einerseits wurden neue Lithiumsalze synthetisiert, deren Strukturen ähnlich der von LiBOB sind und die Einsatz als SEI-*builder* finden könnten. Dazu wurde die Boratstruktur mit der des 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitrils - ebenfalls als SEI-*builder* bekannt - gekoppelt und Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39** durch Salzmetathese gewonnen (Schema 5.5).



Schema 5.5: Neue potentielle SEI-*builder* auf Basis von Bis(2,3-oxypyrazin)boratanionen.

Zusätzlich konnte eine elektronenreichere Variante dieses Systems in Form des Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borats **36** synthetisiert werden. Die Strukturen der Anionen konnten dabei mit unterschiedlichen Kationen röntgenkristallographisch bestimmt werden.

Andererseits wurden drei Gruppen von potentiellen Redoxmediatoren untersucht. Bei der Ersten handelte es sich um imidazolium- und phosphoniumsubstituierte, dikationische Dichalkogenide, die durch Oxidation ausgehend von Imidazolchalkogenonen und Phosphinsulfid dargestellt wurden. Nach Austausch der Anionen (Schema 5.6) wurden die Verbindungen Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46**, Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47** und Dithio[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]diTFSI **53** per Cyclocoltammetrie untersucht, wobei die Salze keine elektrochemisch reversiblen Redoxprozesse offenbarten. Diese Redoxprozesse der Dichalkogenide sollten Vorteile für die Anwendung in DSSCs durch eine ggf. geringere Rekombinationsrate des Mediators mit angeregten Elektronen im Halbleiter oder Farbstoff bieten.

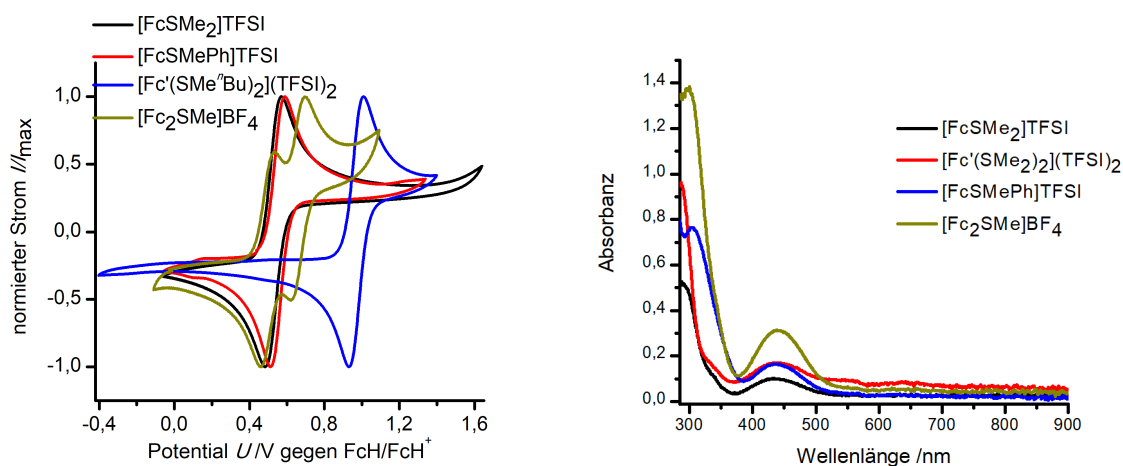


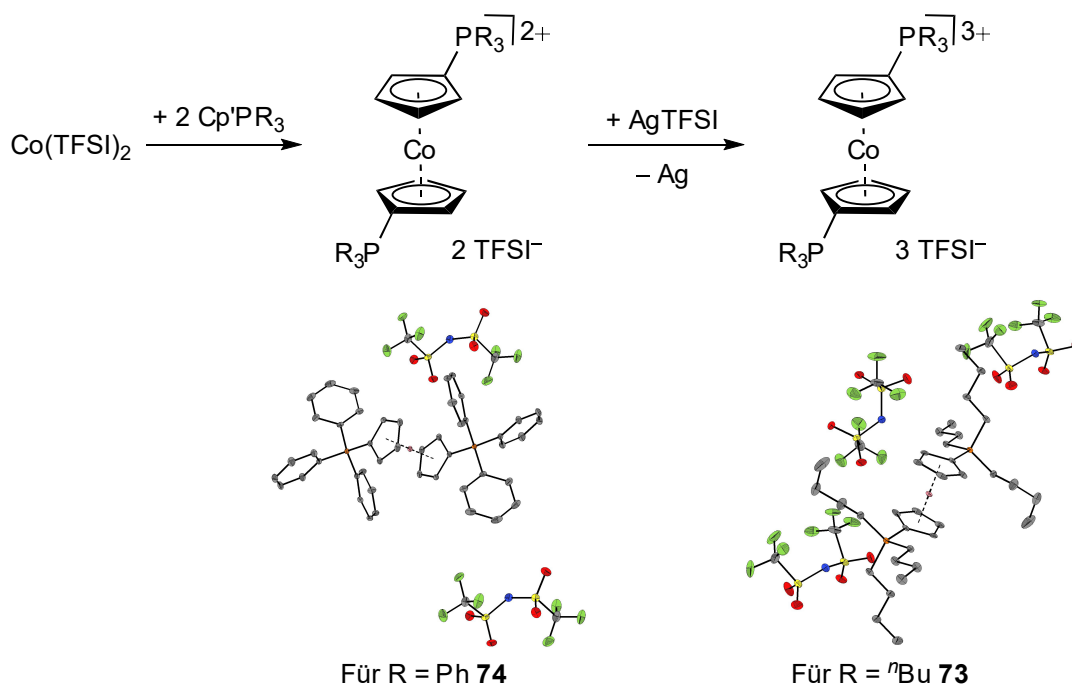
Abbildung 5.1: Cyclovoltammogramme in [EMIM]TFSI (links) und UV/Vis-Spektren in Acetonitril im Bereich von 280 bis 900 nm (rechts) von ausgewählten ferrocenylsulfoniumbasierten ILs.

$E_{1/2}$ über die Substitution beeinflussbar sind. Auf diese Weise kann das System für eine entsprechende Anwendung angepasst und optimiert werden (Abbildung 5.1). Die Halbstufenpotentiale gegen FcH/FcH^+ wurden durch die Substitution des Ferrocens zu höheren Potentialen verschoben, wobei die Verschiebung größer als für analoge Phosphoniumverbindungen ist. Zusätzlich zeigte sich eine große elektrochemische Stabilität gegenüber Reduktion bis zu $-2,1V$ gegen FcH/FcH^+ . Thermische Untersuchungsmethoden zeigten, dass die Ferrocenylsulfoniumsalze bis über $200^\circ C$ stabil sind. Die Absorption des sichtbaren Lichts (Abbildung 5.1) der Salze ist gegenüber dem häufig in DSSCs genutzten $3I^-/I_3^-$ -Redoxsystem gering, was für die potentielle Anwendung in diesen Zellen von Vorteil ist, da mehr Licht auf den Farbstoff trifft. All diese Eigenschaften bieten eine hervorragende Grundlage für den Einsatz als Redoxmediator in DSSCs oder in *redox-flow*-Batterien.

Zusätzlich gelang es erstmals ferrocenylsubstituierte Sulfoniumionen kristallographisch aufzuklären. Diese Untersuchungen erfolgten für Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a** und für 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a**.

Die zuletzt untersuchten Redoxsysteme waren metallocenbasierte Phosphoniumsalze. Die Darstellung erfolgte durch die Umsetzung von Cyclopentadienylidenphosphoranen mit $Fe(TFSI)_2$ oder $Co(TFSI)_2$. Über diese Route war ein bisher nicht zugängliches Bis(tributylphosphonium)ferrocen darstellbar. Darüber hinaus konnten analoge Cobaltocenialze erstmals synthetisiert werden, wovon eines durch Oxidation mit $AgTFSI$ in das Cobaltoceniumion überführt wurde (Schema 5.8).

Sowohl für eine Cobaltocen- als auch für eine Cobaltoceniumspezies konnten die Molekülstrukturen mit unterschiedlichen Substituenten bestimmt werden. Neben der elektrochemischen Redoxreaktion zwischen Cobaltocen- und Cobaltoceniumionen wurde in cyclovoltametrischen Messungen eine weitere Reduktion des $[Cc'(PR_3)_2]^{2+}$ -



Schema 5.8: Darstellung neuer cobaltocen- und cobaltoceniumbasierter Phosphoniumsalze.

zum $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^+$ -Ion beobachtet, dessen Werte für $E_{1/2}$ in gleicher Weise von den Resten beeinflusst werden, wie der Redoxprozess $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}/[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{3+}$. Diese Eigenschaften können wiederum wegen des über die Substituenten einstellbaren Redoxpotentials interessant für elektrochemische Anwendungen sein.

Zusätzlich wurden die Eisen- und Cobaltkomplexe **71**, **73** und **74** auf ihr Absorptionsverhalten im Bereich zwischen 300 und 900 nm und ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht. Der paramagnetische Komplex $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** wurde über EPR-Spektroskopie charakterisiert und theoretische Rechnungen zeigten, dass sich die Ladungen bei den Redoxreaktionen über das Ion verteilt. Während am zentralen Metallatom lediglich eine sehr geringe Ladungsänderung beobachtet wird, lokalisiert sich die Spindichte der ungepaarten Elektronen für die paramagnetischen Ionen $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ und $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^+$ am Metallzentrum (Schema 5.2).

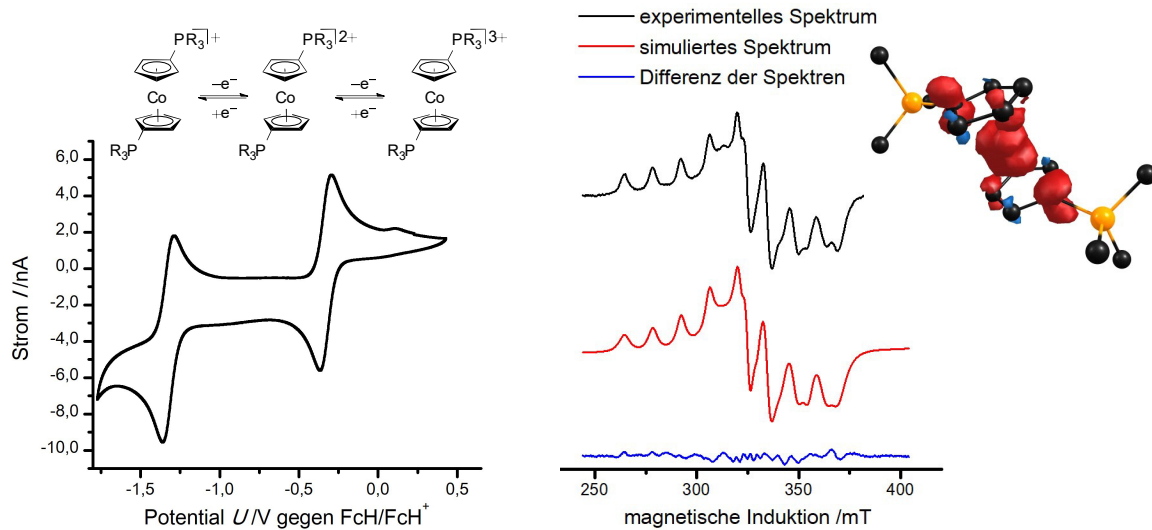


Abbildung 5.2: Beispielhaftes Cyclovoltammogramm eines Bis(phosphonium)cobaltoceniumsalzes in [EMIM]TFSI (links) und EPR-Spektrum von $[\text{C}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** mit der Verteilung der Spindichte in $[\text{C}'(\text{PMe}_3)_2]^+$ (rechts).

Sowohl als koordinierende Anionen für potentielle Metallextraktionen mit ILs als auch als redoxaktive Elektrolytadditive und *SEI-builder* offenbaren die dargestellten Verbindungen Potential für die Anwendung.

6 Summary

In this thesis, both the coordination behavior of oxamic and thiooxamic anions has been investigated, as ILs based on these anions can potentially be useful for the extraction and separation of metal ions, and the synthesis and redox chemistry of new salts for use in electrochemical cells are presented.

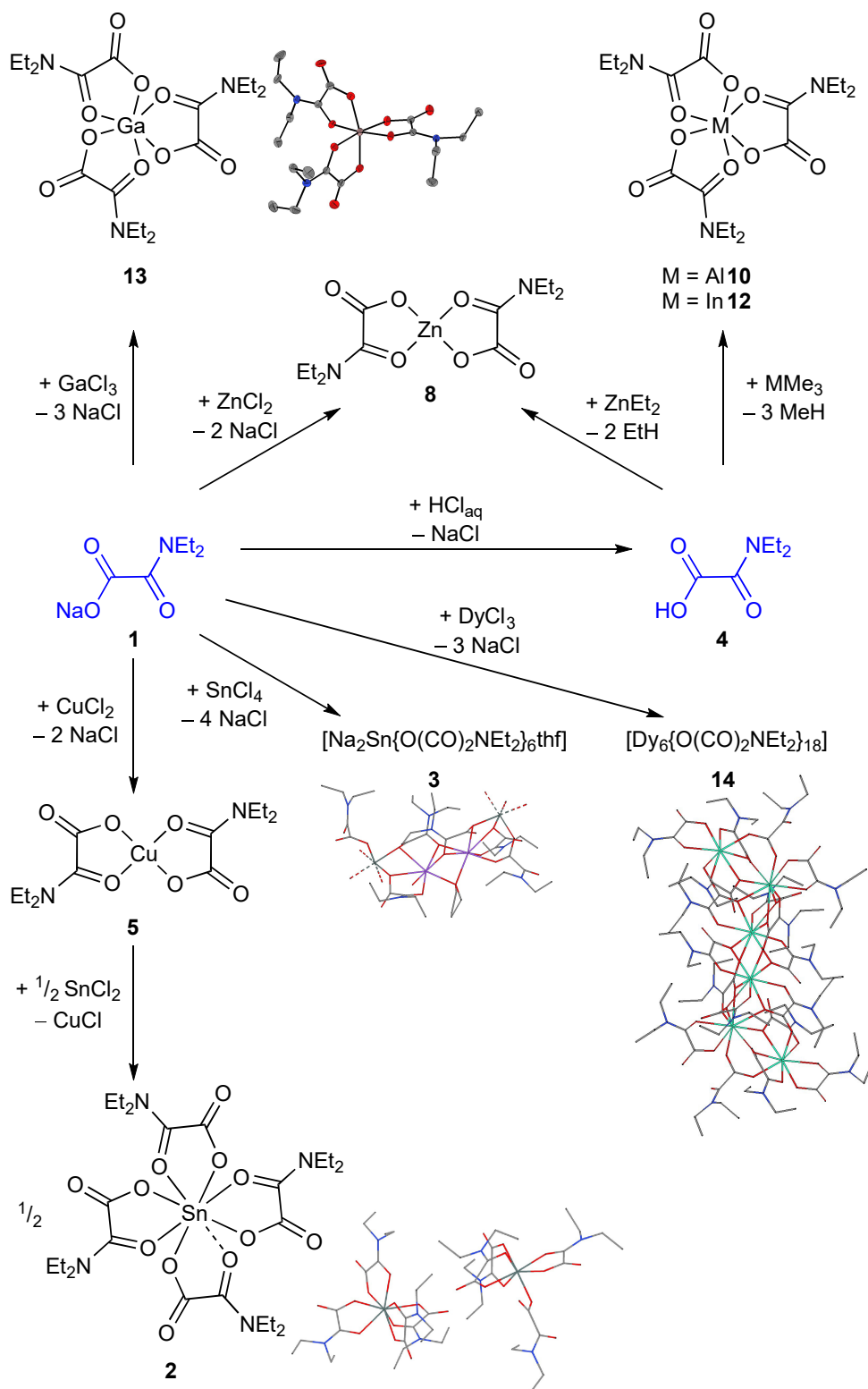
6.1 Coordination chemistry of *N,N*-diorganooxamates and their thioderivatives

The first part of this thesis deals with the coordination chemistry of diorganooxamate ions, which were used in ILs for metal extraction. Complexes of *N,N*-diethyloxamates were prepared with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} and Sn^{4+} by a salt metathesis reaction of the sodium salt **1** and the halogenides of the metals (Scheme 6.1). The reaction of tin tetrachloride led to a stannate, in which sodium ions are incorporated. Six anionic ligands surround one Sn^{4+} -ion and, with two sodium cations, they form a polynuclear complex. To avoid the incorporation of sodium the complexes with Zn^{2+} , Al^{3+} and In^{3+} were prepared by deprotonation of 2-(diethylamino)-2-oxoacetic acid in an alkane elimination reaction. Otherwise the sodium-free homoleptic tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)tin(IV) **2** was isolated after the ligand exchange reaction of the bis(*N,N*-diethyloxamato)copper **5** and tin dichloride with oxidation of the carbon group metal. These relevant syntheses for the metal extraction with ionic liquids are summarized in Scheme 6.1.

The sodium-free tin complex **2**, as well as the ate-complex **3**, the copper **5**, aluminum **10** and gallium compounds **13** were investigated *via* X-ray diffraction. For the first time this was also successful for a $[\text{ML}_3]$ homoleptic, rare earth element metal complex with a *N,N*-diorganooxamato ligand. The dysprosium compound **14** was crystallized as hexanuclear complex in which the metal centers are disposed in a chain with coordination numbers of eight and nine.

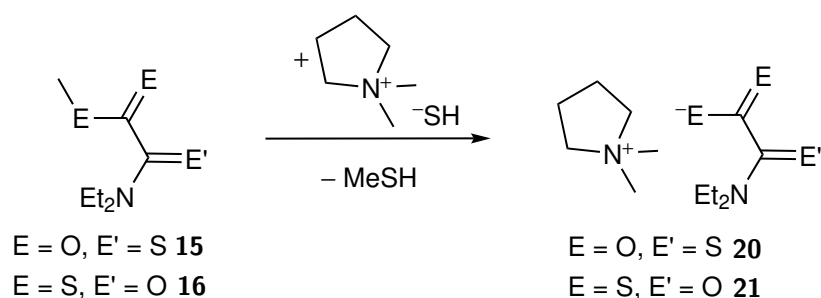
Additionally, the compounds **2**, **5**, **8**, **10**, **13** were investigated concerning their thermal behavior. For the complexes tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)tin(IV) **2** and bis(*N,N*-diethyloxamato)copper **5** the reduction of the central ions to the elemental metal was observed, while tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** formed crystalline

Summary



Scheme 6.1: Synthesis of new, homoleptic metal complexes with *N,N*-diethyl oxamato ligand.

gallium nitride when being heated in a nitrogen atmosphere. The formation of this semiconducting material is an interesting new reaction path for the solution-based preparation of functional materials, which can be possibly doped by mixing with other complexes with *N,N*-diorganooxamato ligands.

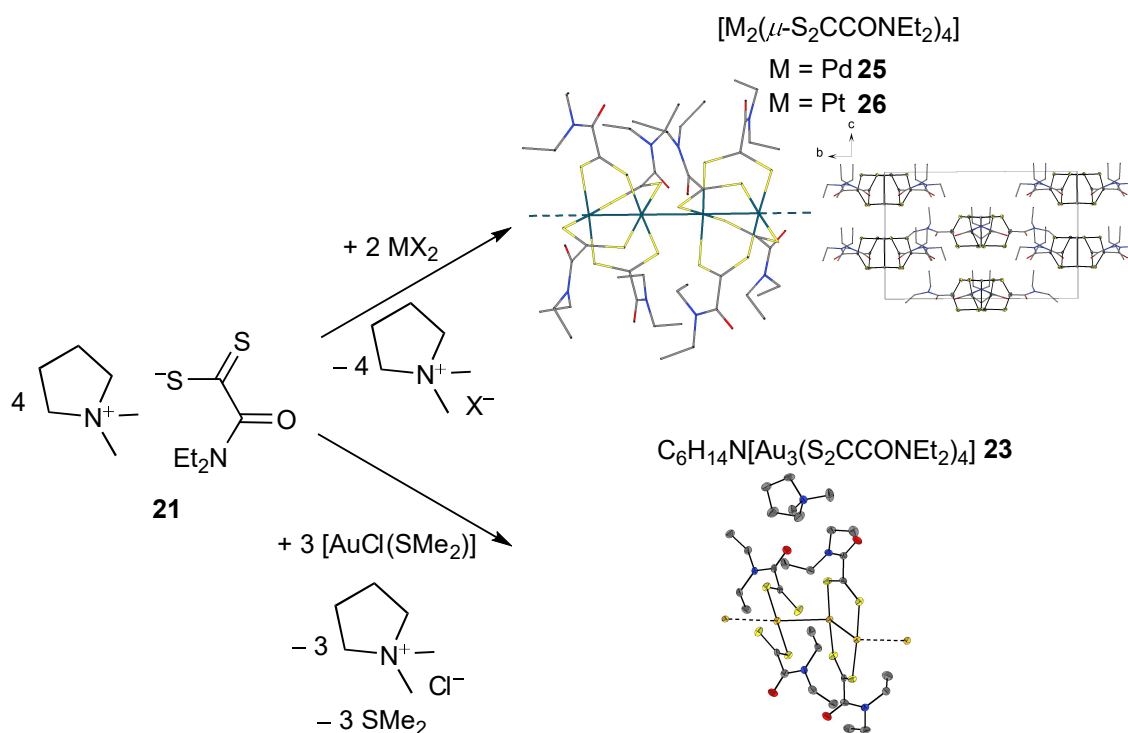


Scheme 6.2: Preparation of new, thiooxamic-based ILs by demethylation reaction with a dimethylpyrrolidinium hydrosulfide.

Furthermore new, high purity ILs based on thioderivatives of the oxamic anion were prepared by the reaction of the methylated precursors **15** and **16** with dimethylpyrrolidinium hydrosulfide (Scheme 6.2).

This demethylation took place at ambient temperature and mild reaction conditions. In this manner reactive educts could be reacted to reactive salts as well, while the product was isolated by evaporation of the solvents and the volatile side product methanethiol in vacuum.

The anions were investigated concerning their coordination chemistry towards thiophilic metal ions Pd^{2+} , Pt^{2+} and Au^+ (Scheme 6.3). In the solid state linear and polynuclear arrangements were observed. After modification of the oxidation state, these structures could be interesting for use as conductors for electronic applications.

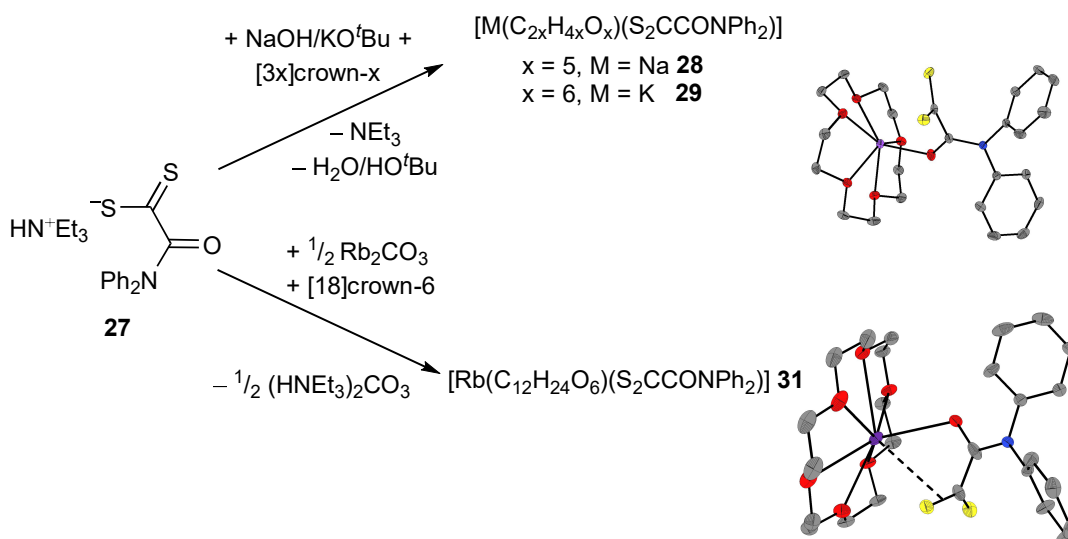


Scheme 6.3: Synthesis of Pd^{2+} , Pt^{2+} and Au^+ coordination compounds with *N,N*-diethyldithiooxamato ligands and their solid-state structures.

Summary

For the extraction of gold from aqueous solutions, the thiooxamic ionic liquids are not suitable. In these solutions gold exists usually in the oxidation state +3, and this ion led to an oxidative decomposition of the thiooxamic anions. A separation of the ions Pd^{2+} and Pt^{2+} with these thiooxamic ILs seems to be possible, but depends on kinetic factors, much like separation of rare earth metals with oxamic-based ILs. In the thermodynamic equilibrium mixed complexes were formed. Moreover the separation of the ions Al^{3+} , Ga^{3+} and In^{3+} , as well as other oxophilic cations with oxamic-based ILs seems to be possible, but attention should be paid to the exchange between different constitutional isomers in solution.

According to the HSAB theory, the oxophilic metal ions ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+) coordinate preferably the oxygen atom of the *N,N*-diorganodithiooxamato group. This coordination chemistry of the alkali metal ions was investigated with the *N,N*-diphenyldithiooxamate ion, while further free coordination sites were saturated by oxygen atoms of crown ethers. If the crown ether doesn't occupy all valences, the negatively charged dithiocarboxylate group of the *N,N*-dithiooxamate fragments will bond the metal ion via a side-on coordination, as shown for the Rb^+ -cation in the solid-state (Scheme 6.4). In contrast to the chelating *N,N*-diorganooxamato complexes, the *N,N*-dithiooxamate function is nonplanar for this complex.

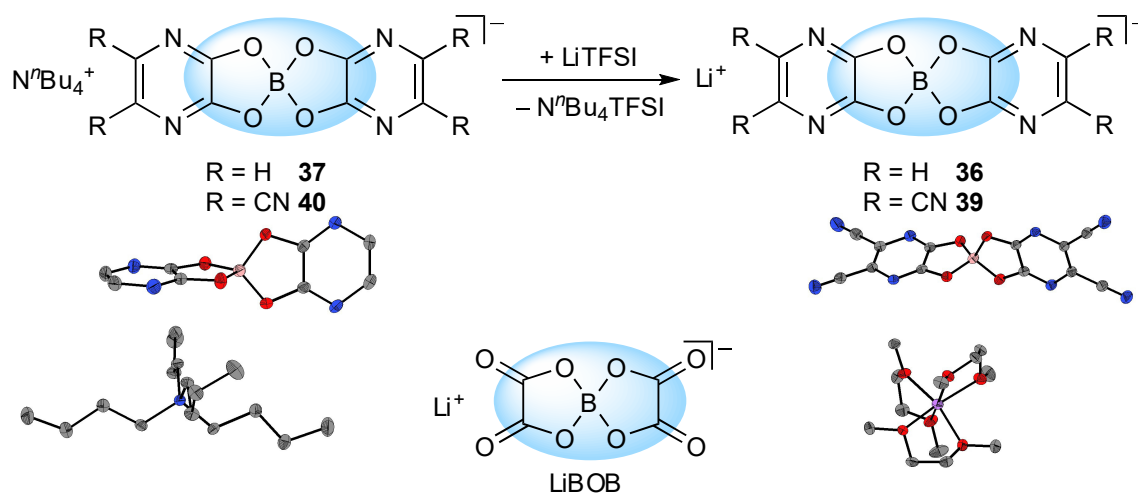


Scheme 6.4: Coordination chemistry of *N,N*-dithiooxamate ions with the alkali metals Na^+ , K^+ and Rb^+ .

6.2 New additives for the use in electrochemical cells

In the second part of this thesis new ionic compounds for the potential use as additives in electrochemical cells have been presented.

Firstly, new lithium salts were synthesized, whose structures are similar to LiBOB. Therefore the use as SEI-builder is a potential field of application. The borate structure was combined with a 2,3-dioxo-5,6-pyrazinedicarbonitrile, which is used as SEI-builder as well, and the new compound lithium bis(pyrazine-5,6-dicarbonitrile-2,3-diolato)borate **39** was obtained in a salt metathesis reaction (Scheme 6.5).



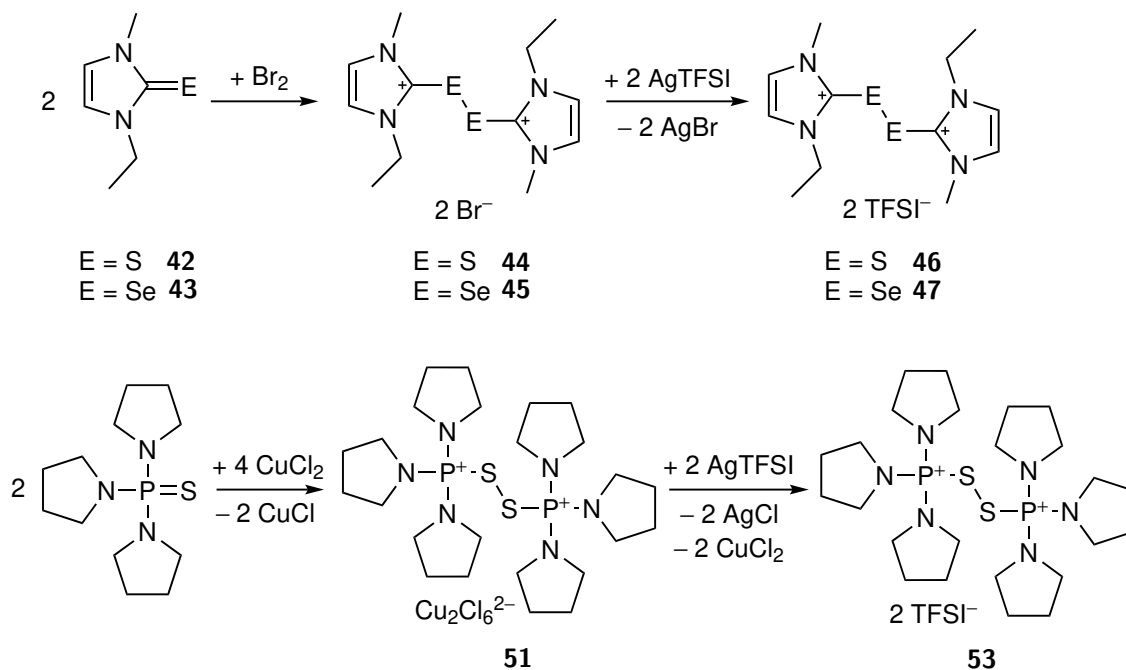
Scheme 6.5: New potential SEI-builder based on bis(2,3-oxypyrazine)borate anions.

Additionally the electron-rich derivative lithium bis(2,3-oxypyrazine)borate **36** was prepared. The structures of the anions in the solid-state could be investigated by X-Ray diffraction with different cations.

Additionally three groups of potential redox mediators were investigated. The first group comprises imidazolium- and phosphonium-based, dicationic dichalcogenides. For the preparation of dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **46**, diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]diTFSI **47** and dithio[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]diTFSI **53**, 2*H*-imidazole-2-chalcogenones and phosphine sulfides were oxidized, and obtained anions were exchanged with AgTFSI (Scheme 6.6). The cyclic voltammetric measurements of these TFSI salts point towards electrochemically non-reversible redox processes, which could be useful for the application in DSSCs because of a reduced rate of recombination between the mediator and excited electrons of the dye or semiconductor.

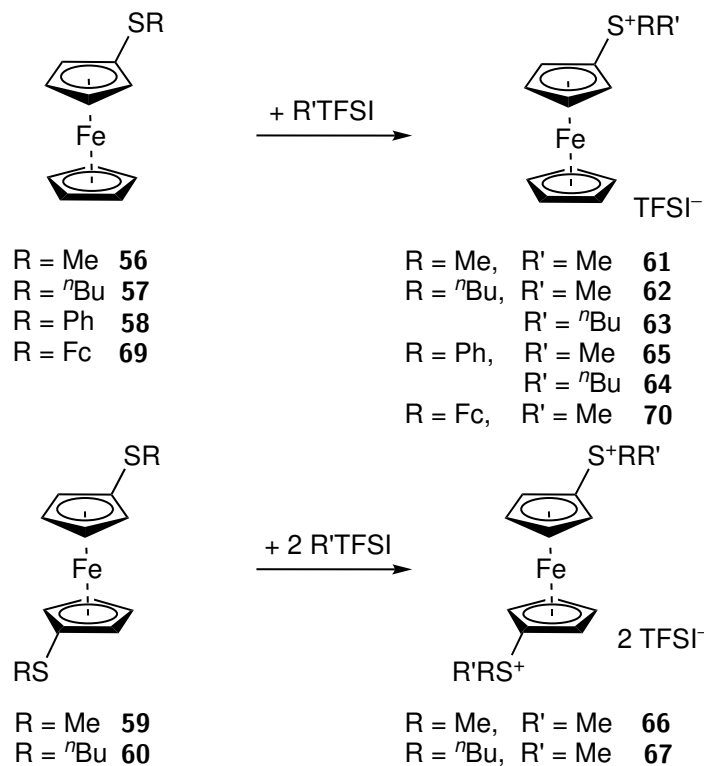
The second investigated system of redox mediators are new, stable ferrocenylsulfonium-based ILs, which were obtained in an alkylation reaction of *N*-alkylTFSI with ferrocenyl sulfides (Scheme 6.7). In [EMIM]TFSI these ferrocenylsulfonium ILs show

Summary



Scheme 6.6: Synthesis of dicationic dichalcogenides for the potential use as redox mediator.

quasi-reversible redox processes (Figure 6.1). According to the positive charge at the sulfur atom the half-wave potentials vs. FcH/FcH^+ are shifted by about 0.53 V to higher potentials. This shift is more pronounced than for the analogous phosphonium ILs, while the effect is nearly doubled for 1,1'-bissulfonium substituted ferrocenes. Moreover



Scheme 6.7: Synthesis of new ferrocenylsulfonium-based ILs.

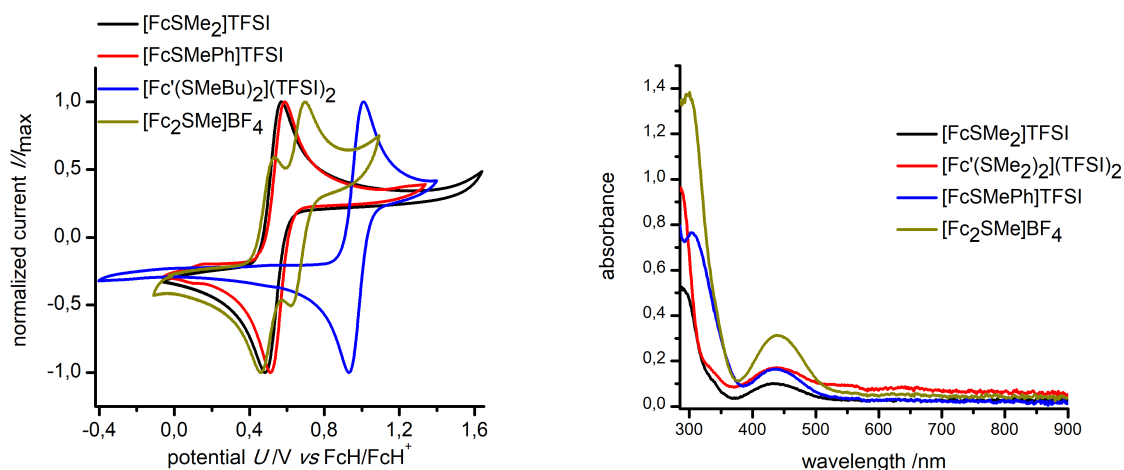


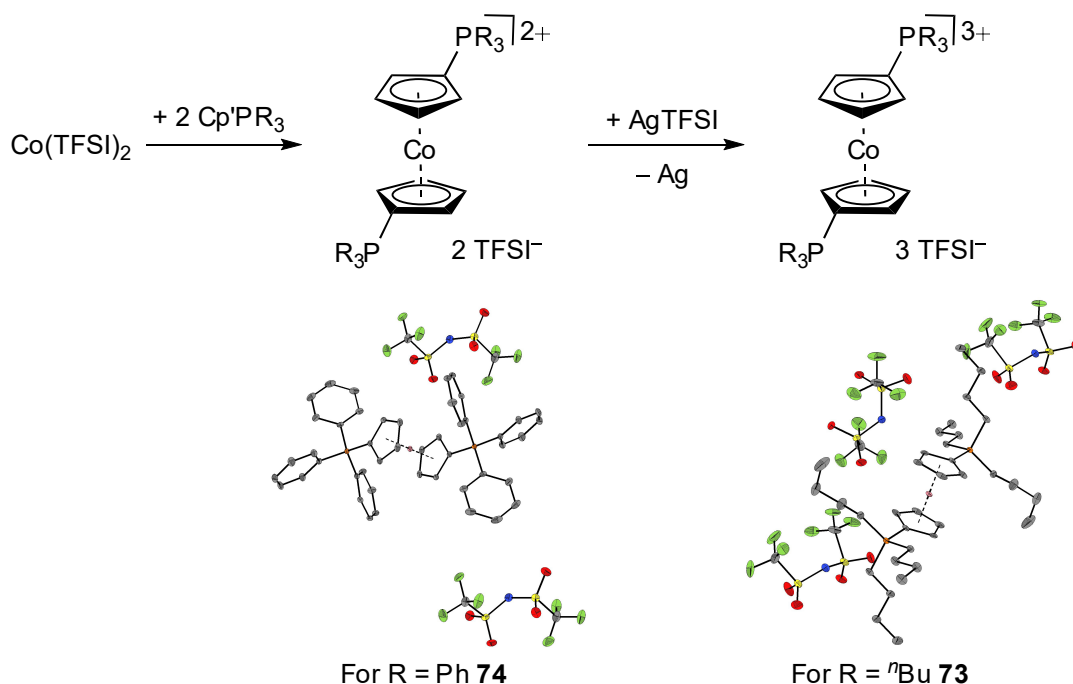
Figure 6.1: Cyclic voltammogram in [EMIM]TFSI (left) and UV/Vis-spectra in acetonitrile between 280 und 900 nm (right) of selected ferrocenylsulfonium-based ILs.

it can be fine-tuned for the field of application by the substitution of phenyl for alkyl groups. Additionally, a high reductive stability of up to -2.1 V vs. FcH/FcH^+ is found for $[\text{FcSMe}_2]\text{TFSI}$. Thermal analysis shows that the ferrocenylsulfonium salts are stable up to 200°C . The molar absorption coefficient of the ferrocenylsulfonium compounds are lower than for the I_3^-/I^- redox system often used in DSSCs. This is an advantage of the investigated mediators for the application because more light can be collected by the dye. Based on these characteristics, the developed ferrocenylsulfonium-based ILs might be useful as redox mediators for DSSCs, as redox electrolytes in supercapacitors and redox-flow batteries or as overcharge protection additives in batteries.

Moreover, ferrocenyl substituted sulfonium salts were characterized *via* X-ray diffraction for the first time. This was accomplished for dimethylferrocenylsulfonium iodide **61a** and 1,1'-bis(dimethylsulfonium)ferrocene bis(tetraphenylborate) **66a**.

The last studied redox systems are metallocene-based phosphonium salts. These compounds were synthesized by the reaction of cyclopentadienyliidene phosphoranes with $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ and $\text{Co}(\text{TFSI})_2$, respectively. With this route the unknown bis(tributylphosphonium)ferrocene and a similar substituted cobaltocene could be prepared for the first time. Furthermore, the oxidation of 1,1'-bis(phosphonium)cobaltocene cations is possible with AgTFSI to obtain the corresponding cobaltocenium compound, which was performed for $[\text{Cc}'(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2](\text{TFSI})_3$ **73** (Scheme 6.8).

For the cobaltocene **74** as well as for the cobaltocenium species **73** the molecular structure in the solid-state could be determined by X-ray diffraction. In addition to the electrochemical redox reaction between $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ and $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{3+}$ during cyclic voltammetry measurements a further reduction of $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ to $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^+$ is observed. The values for $E_{1/2}$ are affected by the phosphonium substituents as the values of the couple $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}/[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{3+}$. Depending on the substituents on the phosphonium group, the redox potentials of the system can be fine-tuned which is



Scheme 6.8: Synthesis of new cobaltocene- and cobaltocenium-based phosphonium salts.

interesting for potential applications.

The iron and cobalt complexes **71**, **73** and **74** were analyzed by their absorption of light between 300 and 900 nm and their thermal characteristics. The paramagnetic complex $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** was characterized by EPR-measurements, and the theoretical calculations indicate that the additional charge is delocalized over the ion when being oxidized or reduced. While the charge change is minimal during reduction the spin density of the ions $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ and $[\text{Cc}'(\text{PR}_3)_2]^+$ is located at the central metal atom (Figure 6.2).

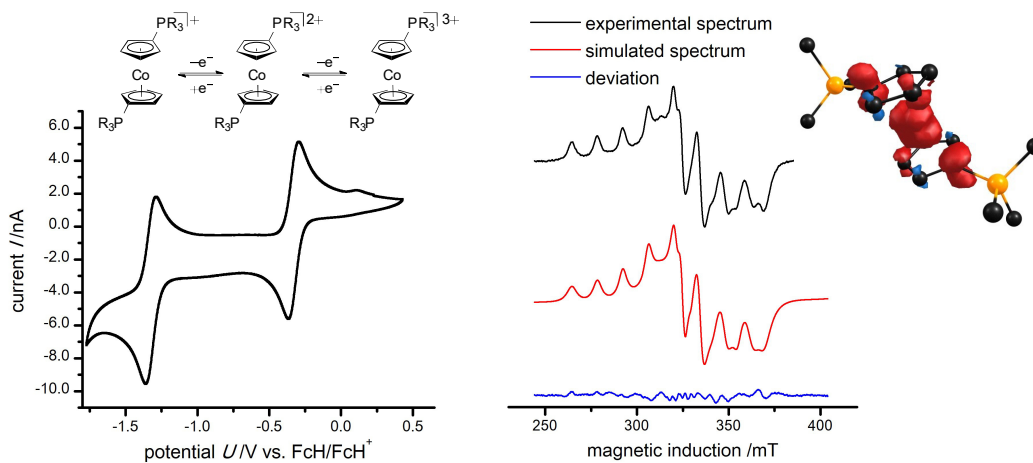


Figure 6.2: Exemplary cyclic voltammogram of a bis(phosphonium)cobaltocenium salt in $[\text{EMIM}]\text{TFSI}$ (left) and EPR-spectrum of $[\text{Cc}'(\text{PPh}_3)_2](\text{TFSI})_2$ **74** with a visualization of the spin density of $[\text{Cc}'(\text{PMe}_3)_2]^+$ (right).

The prepared compounds show potential as both coordinating anions for the metal extraction with ILs and as redox-active electrolytes or SEI-builder.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitsweisen

Die Darstellung wasser- und sauerstoffempfindlicher Proben und Verbindungen, die elektrochemisch untersucht wurden, erfolgte unter Verwendung der Standard-SCHLENK-Technik unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre und mit absolutierten Lösungsmitteln.^[438] Die Einwaage und Lagerung fester, luftempfindlicher Verbindungen erfolgte in *Gloveboxen* der Firma Braun, eingesetzte Lösungsmittel wurden in Absorptionssäulen gefüllt mit Aluminiumoxid/Molekularsieb 3 Å/R3-11G-Katalysator (BASF-SE) gelagert.

7.1.1 Verwendete Edukte und Präkursoren

Die folgenden Edukte und Reagenzien wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert: Bromferrocen,^[439] Butylbis(trifluormethylsulfonyl)imid,^[387] Butylferrocenylsulfid,^[440] Bu_3PBr_2 ,^[406] 2-Chlor-*N,N*-diethylacetamid,^[277] 2-Chlor-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamid,^[279] 2-Chlor-*N,N*-diphenylacetamid,^[441] Chlorido(dimethylsulfid)gold,^[442] Cobaltdi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid},^[404] 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure^[100] **4**, *N,N*-Di(2-ethylhexyl)-*O*-methyloxamat^[22] **9**, 1,1'-Dilithioferrocen · TMEDA,^[340] Dimethylpyrrolidiniumhydrogensulfid,^[278] 1,1'-Di(methylthio)ferrocen,^[250] Eisendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid},^[404] 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-selon^[85] **43**, 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-tellon^[85] **49**, 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-thion^[85] **42**, 1,1'-Ferrocendithiol,^[340] Ferrocenylphenylsulfid,^[250] Gold(I)chlorid,^[443] Methylbis(trifluormethylsulfonyl)imid,^[70] Natriumcyclopentadienid,^[444] Natrium-*N,N*-diethyloxamat^[100] **1**, Silber{bis(trifluormethylsulfonyl)imid},^[407] Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran,^[410] 2-(Triphenylphosphoranyliden)essigsäuremethylester^[276] **17**, Tripyrrolidinylphosphinselenid,^[363] Tripyrrolidinylphosphinsulfid.^[361,362] Tetrakisacetonitrilpalladiumbis(tetrafluoroborat) und Natriumhydrogensulfid waren im Arbeitskreis verfügbar.

Die im folgenden aufgelisteten Verbindungen wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt: Aminoacetaldehyddiethylacetal, Bortrifluoriddiethyletherat, Brom, *n*-Butyllithiumlösung (in Hexan), *tert*-Butyllithiumlösung (in Pentan), Cäsiumhydroxid Monohydrat, Dibutyldisulfid, Diethylamin, Diethyloxalat, Diethylzink

(Toluollösung, Massenanteil $\omega = 0,110 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), Dimethyldisulfid, 2,3-Dioxo-5,6-pyrazin-dicarbonitril, Ferrocen, Galliumtrichlorid, Hexamethyldisilazan, Iodmethan, Kalium-*tert*-butanolat, Kupferdibromid, Kupferdimethanolat, [15]Krone-5, [18]Krone-6, Lithiumaluminiumhydrid, Natriumtetraphenylborat, Natrium-*p*-tolylsulfonat, Palladiumdibromid, Platindichlorid, Rubidiumcarbonat, Siliciumtetrachlorid, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, Triethylamin, Trimethylaluminium, Trimethylgallium, Trimethylindium, Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, Schwefel, Schwefeldichlorid, Zinkdichlorid, Zinndichlorid, Zinntetrachlorid.

7.1.2 Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Reinigung der Proben wurde Silicagel 60 (Porengröße 0,040-0,063 nm) von MERCK verwendet. Die genutzten Laufmittel sind in der entsprechenden Synthesvorschrift der Verbindungen vermerkt. Bei der Trennung unter Nutzung des BÜCHI SEPACORE PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY-Systems wurde die Chromatographiesäule mit einem Trockenfüllset und einem finalen Druck von 10 bar befüllt und gepackt. Die Proben wurden in flüssiger Form aufgetragen und die Lösungsmittel mit einer Kombination der Pumpmodule C-600 und C-610 der Chromatographiesäule zugeführt, wobei maximal ein Druck von 10 bar genutzt wurde. Die Produktfraktionen wurden mit einem UV/Vis-Sensor C-640 bei einer Wellenlänge von 260 nm identifiziert. Die Fraktionen wurden mit dem Fraktionssammler C-660 aufgefangen.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln, die käuflich erworben und für luft- und sauerstoffempfindliche Proben absolutiert wurden,^[438] bei Raumtemperatur aufgenommen. Dazu standen Spektrometer der Firma BRUKER des Typs AV II 300 für Messungen der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{19}F sowie des Typs AV III HD 250 für Messungen des Kerns ^{31}P zur Verfügung. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels und die ^{13}C -NMR-Spektren mit den Signalen der Lösungsmittel kalibriert, wobei die Literaturdaten von FULMER *et al.* genutzt wurden.^[445] Die ^{19}F - und ^{31}P -Spektren wurden extern gegen CFCl_3 bzw. wässrige H_3PO_4 -Lösung (85%) kalibriert. Temperaturabhängige und Messungen bei höheren Frequenzen sowie der Kerne ^7Li , ^{11}B , ^{27}Al und ^{77}Se erfolgten durch die Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie der Philipps-Universität Marburg an Spektrometern des Typs AV III HD 300, AV III 500 und AV HD III 500 der Firma BRUKER. Die Heterokernspektren wurden gegen LiCl (9,7 molar in D_2O), $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

(1,1 molar in D₂O) bzw. SeMe₂ extern kalibriert. Alle Spektren, außer die ¹H-NMR-Spektren, wurden {¹H}-entkoppelt gemessen.

Die chemische Verschiebung δ der Signale wird in ppm bezogen auf die Referenz angegeben (für die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektren bezogen auf Tetramethylsilan) und zugeordnete Atome sind kursiv angegeben (*CH₂CH₃*). Die Atome der Cp'-Einheiten der Ferrocenyl- und Cobaltocenylverbindungen werden gemäß der in Abbildung 4.14, Abschnitt 4.2.2.2, gezeigten Zuordnung aufgelistet. Die jeweilige Zuordnung erfolgte, falls möglich, über 2D-NMR-Spektren, Kopplungskonstanten und die Signalmultiplizitäten. Für die Signalmultiplizität werden folgende Abkürzungen genutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = verbreitertes Signal, als Singulett beobachtet.

7.2.2 MS

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Proben erfolgten durch die Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. HR-ESI-Massenspektren wurden mit einem LTQ-FT Ultra Massenspektrometer (THERMO FISCHER SCIENTIFIC) erzeugt. Die Auflösung wurde auf 100,000 gesetzt. Die Proben wurden in Acetonitril, Methanol oder DCM gelöst.

7.2.3 Elementaranalytik

Die Elementaranalysen wurde von der Serviceabteilung für Routineanalytik des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg mit einem *vario MIKRO cube* (ELEMENTAR) (für C, H, N und S) bzw. einem O-Analysator *rapid OXI CUBE* (für O) durchgeführt. Bei luftempfindlichen Proben erfolgte die Probenvorbereitung in einer stickstoffgefluteten *Glovebox*, indem die Proben in Zinntiegel eingewogen wurden.

7.2.4 IR-Spektroskopie

IR-Spektren der sauberen Proben wurden in einer *Glovebox* mit einem ALPHA FT-IR Spektrometer der Firma BRUKER mit Platin ATR-Probensampller (Diamant Einkristall) aufgenommen. Für die Beschreibung der Signalintensitäten und -formen werden folgende Abkürzungen genutzt: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter und br = breit.

7.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektroskopie wurde mit einem AVASpec-2048 in einer *Glovebox* durchgeführt. Zur Bestimmung der molaren Absorptionskoeffizienten wurde eine Stammlösung der

Probe angesetzt und diese mit unterschiedlichen Mengen des Lösungsmittels verdünnt. Die Auswertung erfolgte durch lineare Regression der Absorbanz gegen die Konzentration.

7.2.6 EPR-Spektroskopie

EPR-Messungen und die Auswertung der Daten erfolgte durch Dr. BURGHaus von der Abteilung Magnetoservice des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Die Probe wurde einerseits als Pulver vermessen, wozu diese in einem Mörser verrieben wurde, andererseits als DCM Lösung mit $c = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ in einem EPR-Quarzröhrchen ($\varnothing = 4 \text{ mm}$). Es wurden X-Bandmessungen (9,1760 GHz) mit einem ESP300-Gerät der Firma BRUKER bei 140 K durchgeführt. Die Auswertung erfolgte durch Angleichen einer Fitkurve mit trikliner Hyperfeinwechselwirkung 2. Ordnung und Lorentzian-Linienformen.

7.2.7 TGA, SDTA/DSC und Schmelzpunktbestimmung

TGA und SDTA-Kurven der Proben wurden mit einem METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+ System aufgenommen. Erhaltene Werte für T_m sind als *Onset*-Temperatur angegeben. T_d wurde über den 3%-Abbau bestimmt. Dies ist der Wert, bei dem die Probe einen Gewichtsverlust von 3% überschreitet. Wurden mittels SDTA Prozesse vor Überschreiten des 3%-Abbaus beobachtet, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurde die Probe zusätzlich mit einem BÜCHI-Melting Point B540 Gerät optisch untersucht und T_m bestimmt. Tieftemperaturuntersuchungen erfolgten mit einem METTLER TOLEDO DSC1-System unter Stickstoffkühlung. In allen Fällen erfolgte die Einwaage der Probe in die Probengefäße innerhalb einer stickstoffgefluteten *Glovebox*.

7.2.8 RPD

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem StadiMP (STOE) mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung von SCHUMANN aus der selben Arbeitsgruppe gemessen. Dazu wurden die Proben möglichst fein verrieben und in Mark-Röhrchen aus Borosilikatglas (WJM-Glas, MÜLLER GmbH) mit einem Außendurchmesser von 0,3 bzw. 0,5 mm und einer Wanddicke von 0,01 mm gefüllt. Das Probenröhrchen wurde abgeschmolzen, möglichst senkrecht in den Probenhalter eingespannt und über eine optische Kamera mithilfe der Software *Facelt Video X-View* ausgerichtet. Die Messung erfolgte unter Rotation des Röhrchens in Transmission über die DEBYE-SCHERRER-Methode. Für die Messung und Auswertung wurde die Software WinXPow (STOE) genutzt.

7.2.9 CV

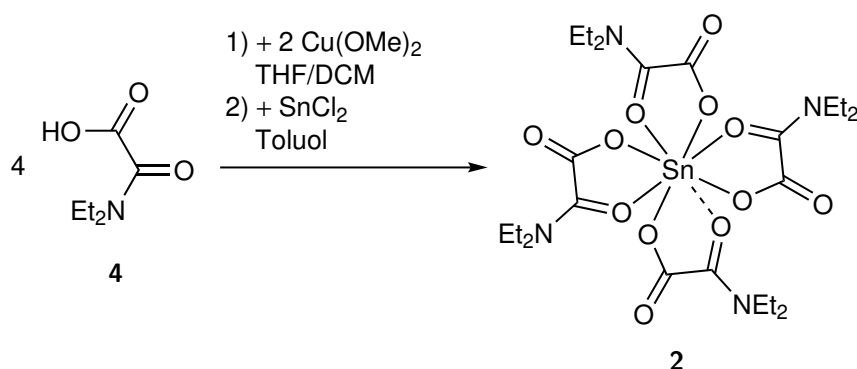
Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen erfolgten in einer *Glovebox* mit einer RHD-INSTRUMENTS *Microcell* HC und einem METROHM Autolab PG Stat 204 Potentiostat bei einer Temperatur von $24,5 \pm 0,7^\circ\text{C}$ mit einer Konzentration des Analyten von $c \approx 5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ in [EMIM]TFSI oder DMSO. [EMIM]TFSI wurde zuvor 8 h bei 80°C im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet und DMSO destilliert. Zu den Proben, die in DMSO vermessen wurden, wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz gegeben ($c \approx 50 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die Probenlösungen wurden in einem Platintiegel vermessen, der gleichzeitig als Gegenelektrode diente. Als Arbeitselektrode wurden für Messungen in [EMIM]TFSI eine Platinelektrode mit einem Durchmesser von 0,25 mm genutzt, für Messungen in DMSO eine *Glassy Carbon* Elektrode mit einem Durchmesser von 3 mm; als Referenz wurde in [EMIM]TFSI eine Ag/AgTFSI- und in DMSO eine Ag/Ag₂S-Elektrode verwendet. Die Platinelektroden wurden direkt vor der Messung mit Kermet-Diamantschleifpaste ($\varnothing = 0,025 \mu\text{m}$) poliert und mit Ethanol/Aceton gewaschen, um Rückstände der Polierpaste zu entfernen. Das Potential der Referenzelektroden wurde entweder vor und nach jeder Messung gegen FcH/FcH⁺ in dem entsprechenden Lösungsmittel kalibriert oder es wurden geringste Mengen Ferrocen als interner Standard und Pseudoreferenz zu der Probenlösung gegeben. Die Spektren wurden mit dem Programm Autolab NOVA von METROHM erzeugt.

7.2.10 Theoretische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09 Version C.01^[446] von JAN HERRITSCH durchgeführt. Dabei wurde die Dichtefunktionaltheorie mit dem Austauschkorrelationsfunktional BP86^[419,420] und dem cc-pVTZ^[421–424] Basisatz verwendet. Eine Analyse der Partialladungen erfolgte nach MULLIKEN^[418] sowie nach BADER^[417] und HIRSHFELD.^[416] Die Partialladungsanalyse nach BADER wurde mit dem Programmpaket AIMAll^[447] ausgeführt. Relevante Atomorbitale wurden mit dem Programm Chemcraft Version 1.8^[448] visualisiert.

7.3 Koordinationschemie der *N,N*-Diorganooxamate

7.3.1 Darstellung von Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2**



505 mg (3,48 mmol, 4,00 eq.) 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** wurden in je 10 ml THF und DCM gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise zu einer Suspension von 218 mg (1,74 mmol, 2,00 eq.) Kupferdimethanolat in 10 ml THF gegeben und die entstandene Suspension für 3 d bei 30 °C gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 ml Toluol gelöst und 165 mg (0,870 mmol, 1,00 eq.) Zinndichlorid wurden hinzugegeben. Die blaue Suspension wurde bis zur vollständigen Entfärbung 5 h bei 105 °C gerührt anschließend filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde durch Lösen in DCM und Übersichten mit THF und darüber mit Hexan kristallisiert. Nach Dekantieren und Trocknen im Hochvakuum wurden 299 mg (430 µmol, 49%) Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** als weißer Feststoff erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,25 (t, 12H, ³J_{HH} = 6,6 Hz, CH₃), 1,31 (t, 12H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₃'), 3,51 (q, 8H, ³J_{HH} = 6,4 Hz, CH₂), 3,92 (q, 8H, ³J_{HH} = 6,4 Hz, CH₂').

¹³C-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ /ppm = 12,2 (CH₃), 14,2 (CH₃'), 44,5 (CH₂), 45,9 (CH₂'), 159,9 (NCO), 162,1 (OCO).

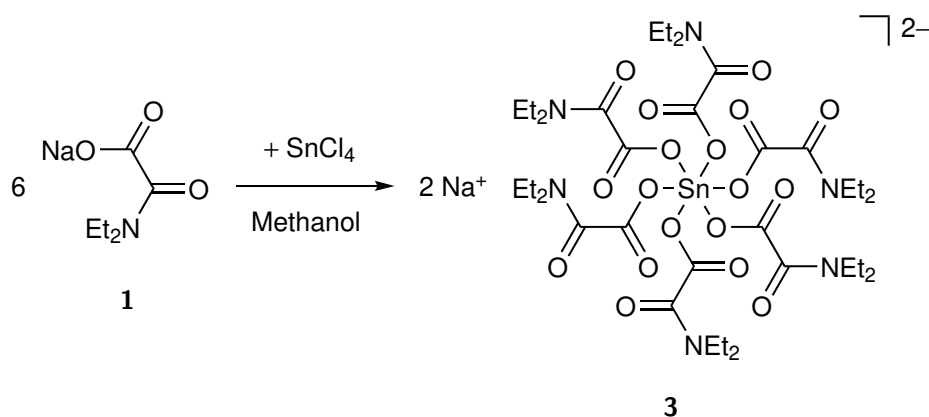
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2977 w, 2937 w, 2877 vw, 1707 s, 1608 vs, 1438 vw, 1382 m, 1361 m, 1329 m, 1306 m, 1244 s, 1217 m, 1201 m, 1138 m, 1101 m, 1073 m, 1011 vw, 953 w, 905 w, 825 m, 790 m, 736 vw, 679 w, 646 vw, 595 vw, 544 m, 468 w, 426 vw, 418 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₂₄H₄₀N₄O₁₂Sn (695,30 g·mol⁻¹): C 41,46, H 5,80, N 8,06 gefunden: C 40,58, H 5,60, N 8,10.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer DCM-Lösung durch Überschichten mit THF und darüber mit Hexan erhalten.

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 178 °C (endotherm, 10 K·min⁻¹).

7.3.2 Darstellung von Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3**



646 mg (3,87 mmol, 6,00 eq.) Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** wurden zu einer Lösung von 247 mg (948 μmol, 1,47 eq.) Zinntetrachlorid in 10 ml Methanol gegeben. Die Lösung wurde 18 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM extrahiert und durch Überschichten mit THF und darüber mit Hexan kristallisiert. Nach Dekantieren und Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum bei 90 °C wurden 377 mg (366 μmol, 57%) Dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3** als blassbrauner Feststoff erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,25-1,30 (m, 36H, CH₃), 3,50 (br, 12H, CH₂), 3,91 (br, 12H, CH₂’).

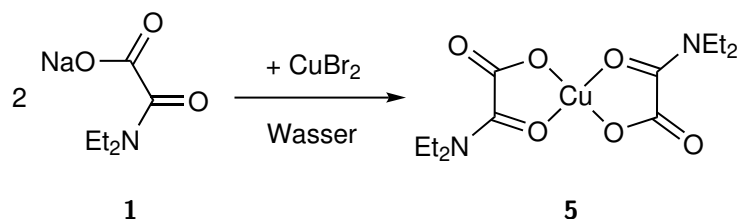
¹³C-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ /ppm = 12,2 (CH₃), 14,2 (CH₃’), 44,4 (CH₂), 45,8 (CH₂’), 159,9 (NCO), 162,2 (OCO).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2978 w, 2938 w, 2878 vw, 1726 vw, 1704 s, 1646 vw, 1608 vs, 1440 s, 1383 w, 1362 w, 1330 m, 1306 w, 1242 s sh, 1216 w, 1202 w, 1158 vw, 1138 m, 1101 w, 1074 m, 1012 vw, 955 w, 905 w, 820 m, 790 w, 745 vw, 696 w, 679 w, 649 vw, 594 vw, 547 w, 468 w, 420 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₃₆H₆₀N₆Na₂O₁₈Sn (1029,58 g·mol⁻¹): C 42,00, H 5,87, N 8,16, O 27,97 gefunden: C 41,03, H 5,80, N 7,95, O 27,71.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer DCM-Lösung durch Überschichten mit THF und darüber mit Hexan erhalten.

7.3.3 Darstellung von Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer 5



101 mg (452 μmol , 1,00 eq.) Kupferdibromid und 151 mg (903 μmol , 2,00 eq.) Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** wurden in 5,0 ml Wasser gelöst und die Lösung 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde mit DCM extrahiert. Nach Überschichten der DCM-Lösung mit Hexan kristallisierten 91 mg (0,26 mmol, 57%) Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5** in Form blassblauer Plättchen aus.

Analytik

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 0,74 (br, 6H, CH₃), 1,80 (br, 6H, CH₃), 6,55 (br, 4H, CH₂), 9,49 (br, 4H, CH₂).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₂H₂₀CuN₂O₆Na⁺: 374,0510, gefunden: 374,0516.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3041 vw, 2983 w, 2939 w, 2876 vw, 1671 s, 1591 vs, 1457 s, 1442 s, 1379 w, 1361 w, 1333 s, 1300 m, 1267 s, 1204 m, 1160 w, 1099 w, 1073 m, 1006 w, 950 w, 905 w, 834 m, 821 s, 792 w, 683 s, 578 m, 550 s, 463 m, 432 w.

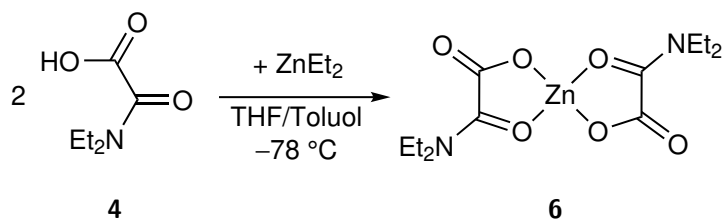
Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₂H₂₀CuN₂O₆ (351,85 g·mol⁻¹): C 40,96, H 5,73, N 7,96 gefunden: C 39,17, H 5,48, N 7,65.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer DCM-Lösung durch Überschichten mit Hexan erhalten.

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 178 °C (endotherm, 10 K·min⁻¹).

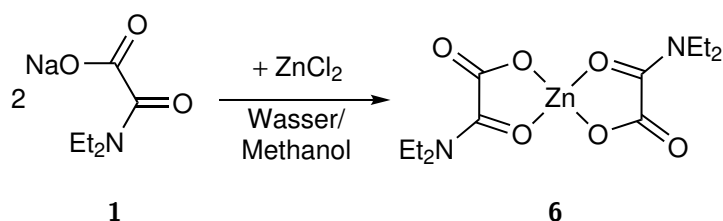
7.3.4 Darstellung von Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink **6**

Methode 1



267 mg (1,85 mmol, 2,10 eq.) 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** wurden in 4,0 ml THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Tropfenweise wurde eine Lösung von 109 mg (883 μmol , 1,00 eq.) Diethylzink in Toluol ($\omega = 0,110\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) hinzugegeben. Die Lösung wurde 18 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die erhaltene Suspension wurde zentrifugiert, das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. 276 mg (780 μmol , 88%) Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink **6** wurden als weißer Feststoff erhalten.

Methode 2



280 mg (1,67 mmol, 2,00 eq.) Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** wurden in 3,0 ml Methanol gelöst und eine Lösung von 114 mg (837 μmol , 1,00 eq.) Zinkdichlorid in 2 ml Wasser wurde hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Bis(*N,N*-diethyloxamato)zink **6** wurden als weißer Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,19 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1\text{ Hz}$, CH_3), 1,27 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0\text{ Hz}$, CH_3'), 3,48 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1\text{ Hz}$, CH_2), 3,91 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, CH_2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ /ppm = 12,3 (CH_3), 14,5 (CH_3'), 44,2 (CH_2), 45,3 (CH_2'). Die Signale der NCO- und OCO-Gruppe wurden aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts nicht detektiert.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{18}H_{30}N_3O_9Zn^-$ ($M+O(CO)_2NEt_2^-$): 496,1279, gefunden: 496,1278.

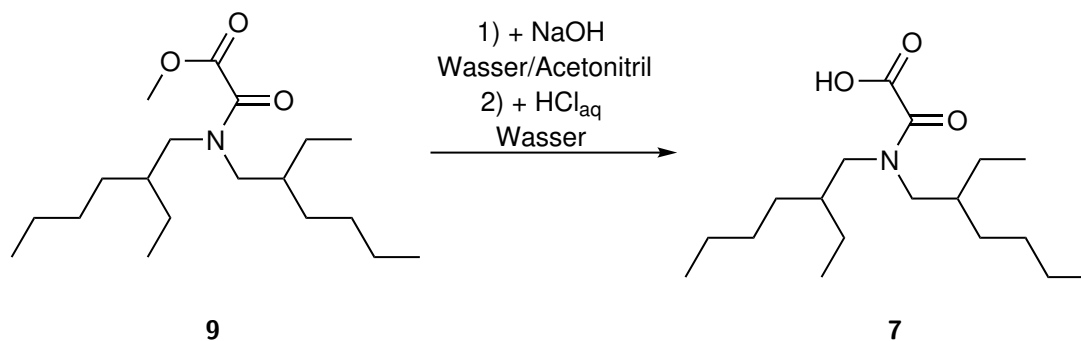
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3042 \text{ vw}, 2981 \text{ vw}, 2964 \text{ vw}, 2937 \text{ vw}, 2874 \text{ vw}, 1643 \text{ vs}, 1605 \text{ vs}, 1484 \text{ w}, 1466 \text{ w}, 1437 \text{ vw}, 1383 \text{ m}, 1363 \text{ m}, 1343 \text{ m}, 1307 \text{ w}, 1284 \text{ m}, 1208 \text{ w}, 1153 \text{ w}, 1106 \text{ w}, 1087 \text{ vw}, 1071 \text{ vw}, 1021 \text{ vw}, 950 \text{ w}, 902 \text{ vw}, 837 \text{ w}, 814 \text{ m sh}, 775 \text{ vw}, 681 \text{ m}, 622 \text{ w}, 539 \text{ w}, 500 \text{ w}, 437 \text{ vw}, 413 \text{ w}.$

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{12}H_{20}N_2O_6Zn$ ($353,68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 40,75, H 5,70, N 7,92, O 27,14 gefunden: C 40,67, H 5,67, N 7,86, O 27,63.

Schmelzpunkt: $183 \text{ }^\circ\text{C}$ (endotherm, SDTA, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): $238 \text{ }^\circ\text{C}$ (endotherm, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).

7.3.5 Darstellung von 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxoessigsäure **7**



2,43 g (7,42 mmol, 1,00 eq.) *N,N*-Di(2-ethylhexyl)-*O*-methoxycamat **9** wurden in 10 ml Acetonitril gelöst und eine Lösung von 297 mg (7,43 mmol, 1,00 eq.) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser wurde hinzugegeben. Das entstandene Zwei-Phasen-Gemisch wurde 2 h gerührt, bis eine homogene Lösung vorlag. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis der pH-Wert zwei betrug. Die wässrige Phase wurde mit DCM ($3 \times 10 \text{ ml}$) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. 2,20 g (7,02 mmol, 95%) 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxoessigsäure **7** wurden als farbloses Öl erhalten. Das Produkt liegt als racemisches Gemisch vor.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): $\delta / \text{ppm} = 0,83\text{-}0,91$ (m, 12H, CH_3), 1,25-1,35 (m, 16H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1,59-1,75 (m, 2H, CH), 3,20-3,36 (m, 4H, NCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): $\delta / \text{ppm} = 10,9$, (CHCH_2CH_3), 10,9 (CHCH_2CH_3), 11,0 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_3'$), 11,0 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_3'$), 14,3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3'$), 23,7

(CH₂CH₂CH₃), 23,7 (CH₂CH₂'CH₃), 24,4 (CHCH₂CH₃), 24,6 (CHCH₂'CH₃), 29,3 (CH₂CH₂CH₂), 29,4 (CH₂CH₂'CH₂), 31,1 (CHCH₂CH₂), 31,2 (CHCH₂'CH₂), 37,4 (CH), 38,3 (CH'), 47,9 (NCH₂), 52,1 (NCH₂'), 163,7 (NCO), 164,5 (OCO).

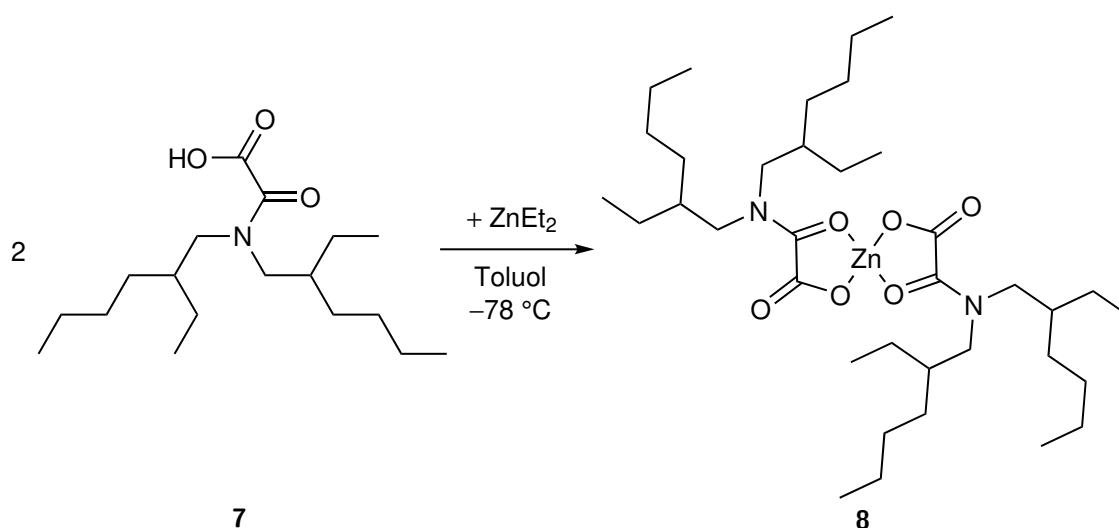
ESI-MS(+): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 315,0 (100) [M]H⁺, 336,5 (99) [M]Na⁺, 358,4 (19) [M-H]2Na⁺.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₈H₃₅NO₃H⁺: 314,2695, gefunden: 314,2703.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2958 m, 2928 m, 2900 m br, 2873 vw, 2860 vw, 1746 m, 1657 w, 1610 vs, 1458 m, 1380 w, 1257 vw, 1191 m, 1128 w, 934 vw, 887 w, 810 w, 774 w, 728 w, 684 m, 576 vw, 428 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₈H₃₅NO₃ (313,48 g·mol⁻¹): C 68,97, H 11,25, N 4,47 gefunden: C 69,03, H 11,67, N 4,96.

7.3.6 Darstellung von Bis{*N,N*-di(2-ethylhexyl)oxamato}zink **8**



277 mg (884 μmol, 2,0 eq.) 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxoessigsäure **7** wurden in 5,0 ml Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung von 55 mg (0,44 mmol, 1,0 eq.) Diethylzink in Toluol ($\omega = 0,110 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) wurde hinzuge tropft. Die Lösung wurde 16 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand bei 90 °C im Hochvakuum getrocknet. 148 mg (214 μmol, 49%) Bis{*N,N*-di(2-ethylhexyl)oxamato}zink **8** wurden als farbloses, zähes Öl erhalten. Das Produkt liegt als racemisches Gemisch vor.

Analytik

¹H-NMR (C₆D₆, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,00 (br, 24H, CH₃), 1,37 (br, 32H, CH(CH₂CH₃)(CH₂)₃CH₃), 1,89 (br, 2H, CH), 2,00 (br, 2H, CH'), 3,48-4,74 (m br, 8H, NCH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75,5 MHz): δ /ppm = 10,9 (CHCH_2CH_3), 11,0 (CHCH_2CH_3), 11,3 (br, $\text{CHCH}_2\text{CH}_3'$), 14,5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3'$), 23,5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2'\text{CH}_3$), 24,0 (CHCH_2CH_3), 24,1 ($\text{CHCH}_2'\text{CH}_3$), 24,2 ($\text{CHCH}_2'\text{CH}_3$), 29,2 (br, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2'\text{CH}_2$), 30,8 (CHCH_2CH_2), 31,1 ($\text{CHCH}_2'\text{CH}_2$), 37,2 (CH), 39,1 (CH'), 52,5 (br, NCH_2), 53,6 (NCH_2'), 167,2 (br, NCO), 167,3 (br, OCO).

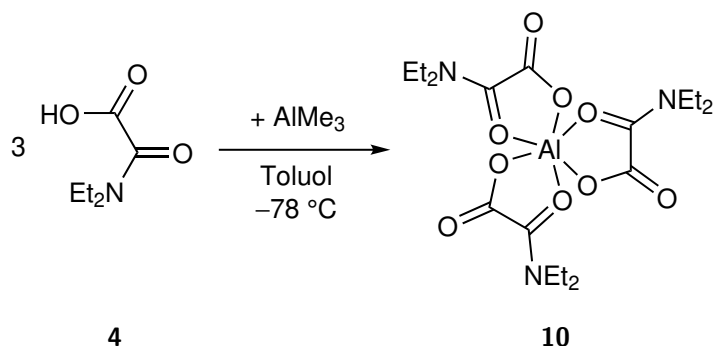
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_6\text{ZnH}^+$: 689,4453, gefunden: 689,4443.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 s, 2927 s, 2872 w, 2859 m, 1688 s, 1659 s, 1578 vs, 1459 m, 1379 m, 1323 w, 1292 w, 1231 m, 1176 m, 1147 w, 1105 vw, 1074 w, 938 w, 907 vw, 888 vw, 838 m, 825 vw, 767 w, 719 s, 620 vw, 621 vw, 574 vw, 534 m br, 418 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}$ ($690,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 62,64, H 9,94, N 4,06 gefunden: C 62,39, H 10,01, N 4,55.

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 223°C (endotherm, $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

7.3.7 Darstellung von Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium 10



107 mg ($737 \mu\text{mol}$, 3,03 eq.) 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** wurden in 3,0 ml Toluol suspendiert und auf -78°C gekühlt. Tropfenweise wurde eine Lösung von 17,5 mg ($243 \mu\text{mol}$, 1,00 eq.) Trimethylaluminium in Toluol ($\omega = 0,100 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) hinzugegeben. Die Lösung wurde 18 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand bei 90°C im Hochvakuum getrocknet. 105 mg ($229 \mu\text{mol}$, 94%) Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium **10** wurden als weißer Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,20 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$, CH_3), 1,27-1,34 (m, 9H, CH_3'), 3,35-3,72 (m, 6H, CH_2), 4,03-4,27 (br, 6H, CH_2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ /ppm = 12,0 (CH_3), 12,2 (CH_3), 14,2 (CH_3'), 14,3

(CH₃'), 14,5 (CH₃'), 45,2 (CH₂/CH₂'), 45,4 (CH₂/CH₂'), 45,4 (CH₂/CH₂'), 158,6 (NCO), 158,9 (NCO), 164,1 (OCO), 162,2 (OCO).

²⁷Al-NMR (CDCl₃, 130,4 MHz): δ /ppm = 21,0.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₈H₃₀AlN₃O₉Na⁺: 482,1690, gefunden: 482,1709.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2979 vw, 2939 vw, 2878 vw, 1715 s, 1630 w, 1617 s, 1460 m, 1437 m, 1381 w, 1362 w, 1326 m, 1302 vw, 1261 s, 1203 m, 1158 vw, 1100 w, 1074 w, 1008 vw, 956 w, 908 w, 835 vw, 827 m, 792 vw, 697 m, 607 vw, 582 m, 555 m, 488 vs.

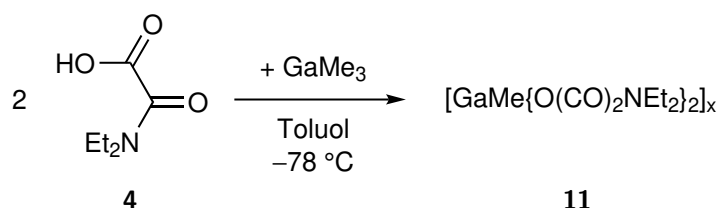
Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₈H₃₀AlN₃O₉ (459,43 g·mol⁻¹): C 47,06, H 6,58, N 9,15 gefunden: C 46,94, H 6,45, N 9,08.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer DCM-Lösung durch Überschichten mit THF und darüber mit Hexan erhalten.

Schmelzpunkt: 158 °C (endotherm, SDTA, 10 K·min⁻¹).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 241 °C (endotherm, 10 K·min⁻¹).

7.3.8 Darstellung von Bis(*N,N*-diethyloxamato)methylgallium **11**



139 mg (958 μmol, 2,0 eq.) 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** wurden in 3,0 ml Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Tropfenweise wurde eine Lösung von 55 mg (0,48 mmol, 1,0 eq.) Trimethylgallium in 3,0 ml Toluol hinzugegeben. Die Lösung wurde 18 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Trocknen des Rückstandes bei 90 °C im Hochvakuum, wurden 160 mg (429 μmol, 90%) Bis(*N,N*-diethyloxamato)methylgallium **11** als farbloses Glas erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = -0,09 (s, 3H, GaCH₃), 1,25 (t, 6H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂CH₃), 1,33 (t, 6H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂CH₃'), 3,54 (br, 4H, CH₂), 4,14 (br, 4H, CH₂').

¹³C-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ /ppm = -9,5 (GaCH₃), 12,2 (CH₂CH₃), 14,4 (CH₂CH₃'), 45,5 (CH₂), 45,6 (CH₂'), 159,5 (NCO), 162,3 (OCO).

ESI-MS(+): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 260,2 (40), 357,4 (100) $[M-Me]^+$, 388,9 (55), 395,1 (37) $[M]Na^+$, 482,5 (32), 524,4 (91) $[Ga\{O(CO)_2NEt_2\}_3]Na^+$, 687,4 (22), 731,3 (56) $[Ga_2Me\{O(CO)_2NEt_2\}_4]^+$, 860,3 (52) $[Ga_2\{O(CO)_2NEt_2\}_5]^+$, 897,9 (22) $[Ga_2Me\{O(CO)_2NEt_2\}_5]Na^+$.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{12}H_{20}GaN_2O_6^+$: 357,0572, gefunden: 357,0572.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{13}H_{23}GaN_2O_6Na^+$: 395,0704, gefunden: 395,0705.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{18}H_{30}GaN_3O_9Na^+$: 524,1130, gefunden: 524,1131.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{25}H_{43}Ga_2N_4O_{12}^+$: 731,1378, gefunden: 731,1375.

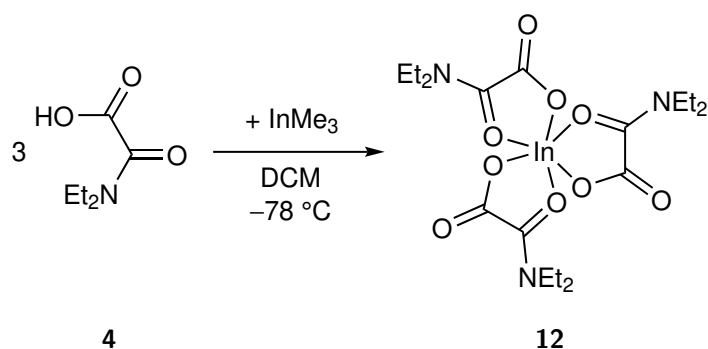
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{30}H_{50}Ga_2N_5O_{15}^+$: 860,1805, gefunden: 860,1805.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{31}H_{53}Ga_2N_5O_{15}Na^+$: 898,1938, gefunden: 898,1937.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2982 \text{ w}, 2943 \text{ vw}, 2882 \text{ vw}, 1710 \text{ vs}, 1653 \text{ vw}, 1610 \text{ vs}, 1477 \text{ m}, 1457 \text{ m}, 1439 \text{ w}, 1385 \text{ w}, 1365 \text{ w}, 1323 \text{ m}, 1304 \text{ w}, 1255 \text{ vs}, 1203 \text{ m}, 1158 \text{ w}, 1099 \text{ w}, 1075 \text{ w sh}, 1008 \text{ vw}, 951 \text{ w}, 906 \text{ w}, 829 \text{ m}, 790 \text{ w}, 767 \text{ vw}, 678 \text{ m}, 599 \text{ m}, 546 \text{ m}, 471 \text{ w sh}, 420 \text{ w}.$

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{13}H_{23}GaN_2O_6$ ($373,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 41,85, H 6,21, N 7,51, O 25,73 gefunden: C 41,90, H 6,05, N 7,57, O 25,83.

7.3.9 Darstellung von Tris(*N,N*-diethyloxamato)indium 12



87 mg (0,60 mmol, 3,0 eq.) 2-(Diethylamino)-2-oxoessigsäure **4** wurden in 3,0 ml DCM gelöst und auf -78°C gekühlt. Tropfenweise wurde eine Lösung von 32 mg (0,20 mmol, 1,0 eq.) Trimethylindium in 2,5 ml DCM hinzugegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde

im Feinvakuum entfernt. 106 mg (194 μmol , 97%) Tris(*N,N*-diethyloxamato)indium **12** wurden als weißer Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,16 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_3), 1,27 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, CH_3'), 3,47 (q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_2), 4,01 (q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_2').

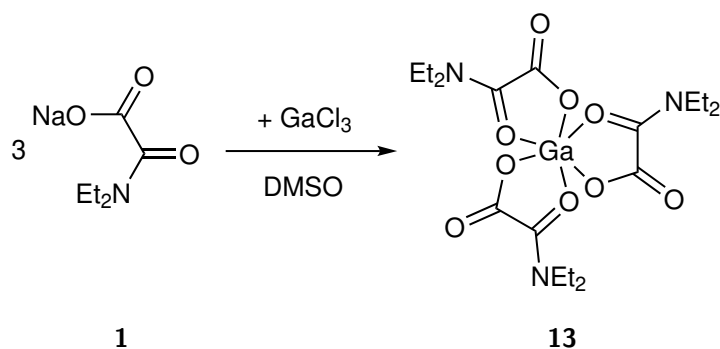
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ /ppm = 11,9 (CH_3), 14,1 (CH_3'), 45,4 (CH_2), 46,4 (CH_2'), 159,5 (NCO), 163,7 (OCO).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{InN}_3\text{O}_9\text{Na}^+$: 570,0913, gefunden: 570,0911.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2975 w, 2938 w, 2877 vw, 1696 m, 1650 m, 1587 vs, 1439 m, 1380 m, 1361 m, 1324 m, 1306 w, 1256 s, 1202 m, 1153 w, 1138 w, 1097 vw, 1072 w, 1010 vw, 950 w, 900 w, 817 m, 788 w sh, 678 m, 606 vw, 557 vw, 519 w, 473 vw, 407 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{InN}_3\text{O}_9$ ($547,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 39,50, H 5,53, N 7,68 gefunden: C 39,58, H 5,65, N 7,44.

7.3.10 Darstellung von Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13**



96 mg (0,55 mmol, 1,0 eq.) Galliumtrichlorid und 273 mg (1,63 mmol, 3,0 eq.) Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** wurden in 1,0 ml DMSO gelöst und die Lösung 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum, zuletzt bei 90 °C entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM (3×5,0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Diethylether digeriert und im Hochvakuum bei 90 °C getrocknet. 205 mg (408 μmol , 75%) Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13** wurden als weißer Feststoff erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,20 (t, 9H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₃), 1,31 (t, 9H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₃'), 3,53 (q, 6H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂), 4,14 (q, 6H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂').

¹³C-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ /ppm = 12,1 (CH₃), 14,3 (CH₃'), 45,8 (CH₂), 46,1 (CH₂'), 158,4 (NCO), 163,3 (OCO).

ESI-MS(+): *m* · *z*⁻¹ (relative Häufigkeit): 357,3(31) [Ga{O(CO)₂NEt₂}₂]⁺, 524,3 (100) [M]Na⁺.

ESI-HRMS(+): *m* · *z*⁻¹ berechnet für C₁₈H₃₀GaN₃O₉Na⁺: 524,1130, gefunden: 524,1131.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2979 w, 2940 vw, 2878 vw, 1708 s, 1606 vs, 1451 m, 1435 m, 1380 w, 1360 w, 1321 m, 1300 w, 1255 s, 1202 m, 1157 vw, 1100 w, 1073 w, 1008 vw, 956 w, 905 w, 823 m, 790 vw, 685 m, 602 w, 563 w, 546 w, 470 w, 424 w.

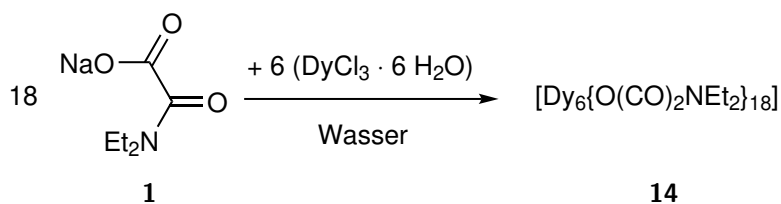
Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₈H₃₀GaN₃O₉ (502,17 g·mol⁻¹): C 43,05, H 6,02, N 8,37, O 28,67 gefunden: C 42,74, H 5,88, N 8,25, O 28,79.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer Chloroformlösung durch Überschichten mit THF und darüber mit Hexan erhalten.

Schmelzpunkt: 153 °C (endotherm, SDTA, 10 K·min⁻¹).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 237 °C (endotherm, 10 K·min⁻¹).

7.3.11 Darstellung von [Dy₆{O(CO)₂NEt₂}₁₈] **14**^[100]



210 mg (1,26 mmol, 18,4 eq.) Natrium-*N,N*-diethyloxamat **1** und 155 mg (411 μmol, 6,00 eq.) Dysprosiumtrichlorid Hexahydrat wurden in 10 ml Wasser gelöst und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit DCM extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Rückstand bei 90 °C im Feinvakuum getrocknet. 184 mg (50,6 μmol, 75%) [Dy₆{O(CO)₂NEt₂}₁₈] **14** wurden als weißes Pulver erhalten.

Analytik

ESI-MS(+): *m* · *z*⁻¹ (relative Häufigkeit): 618,1 (10) [Dy{O(CO)₂NEt₂}₃]Na⁺, 832,2 (18), 915,6 (12), 1046,2 (91) [Dy₂{O(CO)₂NEt₂}₅]⁺, 1078,2 (62) [Dy₂{O(CO)₂NEt₂}₅]

CH_3OH^+ , 1129,2 (32), 1212,2 (100) $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_6]\text{Na}^+$, 1228,2 (34)
 $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_6]\text{K}^+$, 1343,7 (21), 1380,3 (46) $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_7]\text{KLi}^+$, 1395,2
 (18) $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_7]\text{KNa}^+$, 1643,3 (37) $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_8]^+$, 1807,4 (72)
 $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_9]\text{Na}^+$, 1975,4 (35) $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{10}]2\text{Na}^+$, 1993,4 (15)
 $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{10}]\text{KNa}^+$, 2142,5 (17) $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{11}]3\text{Na}^+$, 2235,4 (16)
 $[\text{Dy}_4\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{11}]^+$, 2403,5 (16) $[\text{Dy}_4\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{12}]\text{Na}^+$, 2571,6 (9)
 $[\text{Dy}_4\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{13}]2\text{Na}^+$.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{DyN}_3\text{O}_9\text{Na}^+$: 618,1164, gefunden: 618,1166.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Dy}_2\text{N}_5\text{O}_{15}^+$: 1046,1871, gefunden: 1046,1876.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Dy}_2\text{N}_5\text{O}_{15}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$: 1078,2134, gefunden: 1078,2139.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Dy}_2\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Na}^+$: 1213,2431, gefunden: 1213,2427.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Dy}_2\text{N}_6\text{O}_{18}\text{K}^+$: 1230,2181, gefunden: 1230,2177.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{Dy}_2\text{N}_7\text{O}_{21}\text{KLi}^+$: 1380,2991, gefunden: 1380,2986.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{Dy}_2\text{N}_7\text{O}_{21}\text{KNa}^+$: 1397,2745, gefunden: 1397,2741.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{Dy}_3\text{N}_8\text{O}_{24}^+$: 1641,3132, gefunden: 1641,3121.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{Dy}_3\text{N}_9\text{O}_{27}\text{Na}^+$: 1809,3718, gefunden: 1809,3697.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{100}\text{Dy}_3\text{N}_{10}\text{O}_{30}\text{Na}_2^+$: 1975,4243, gefunden: 1975,4262.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{100}\text{Dy}_3\text{N}_{10}\text{O}_{30}\text{KNa}^+$: 1991,3999, gefunden: 1991,3983.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{110}\text{Dy}_3\text{N}_{11}\text{O}_{33}\text{Na}_3^+$: 2142,4817, gefunden: 2142,4811.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{110}\text{Dy}_4\text{N}_{11}\text{O}_{33}^+$: 2235,4404, gefunden: 2235,4381.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{120}\text{Dy}_4\text{N}_{12}\text{O}_{36}\text{Na}^+$: 2402,4961, gefunden: 2402,4936.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{130}\text{Dy}_4\text{N}_{13}\text{O}_{39}\text{Na}_2^+$: 2571,5545, gefunden: 2571,5499.

ESI-MS(-): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 740,2 (100) $[\text{Dy}\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_4]^-$, 1333,3 (30) $[\text{Dy}_2\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_7]^-$, 1929,4 (9) $[\text{Dy}_3\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NEt}_2\}_{10}]^-$.

Experimenteller Teil

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{24}H_{40}DyN_4O_{12}^-$: 740,1947, gefunden: 740,1939.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{42}H_{70}Dy_2N_7O_{21}^-$: 1334,3206, gefunden: 1334,3203.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{60}H_{100}Dy_3N_{10}O_{30}^-$: 1929,4478, gefunden: 1929,4383.

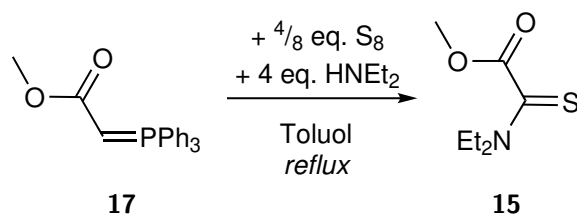
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2974 \text{ w}, 2937 \text{ w}, 2875 \text{ vw}, 1656 \text{ s}, 1584 \text{ vs}, 1488 \text{ w}, 1441 \text{ m sh}, 1379 \text{ vw}, 1362 \text{ vw}, 1334 \text{ m}, 1308 \text{ vw}, 1264 \text{ s}, 1208 \text{ m}, 1152 \text{ m}, 1098 \text{ vw}, 1074 \text{ w sh}, 1013 \text{ vw}, 950 \text{ w}, 900 \text{ vw}, 836 \text{ vw}, 810 \text{ s}, 782 \text{ w}, 679 \text{ m}, 612 \text{ vw br}, 551 \text{ vw}, 483 \text{ m}, 416 \text{ vw}.$

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{108}H_{180}Dy_6N_{24}O_{180}$ ($3632,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 36,34, H 5,08, N 7,06, O 24,20 gefunden: C 35,95, H 5,12, N 6,94, O 23,86.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Diffusion von Heptan in eine wassergesättigte Toluollösung der Verbindung erhalten.

7.4 *N,N*-Diorganothiooxamate und deren Koordinationschemie

7.4.1 Darstellung von 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15**



In Anlehnung an die von OKUMA *et al.* beschriebene Darstellung von 2-(Dimethylamino)-2-thioessigsäuremethylester.^[274]

Zu einer Lösung von 1,67 g (5,00 mmol, 1,00 eq.) 2-(Triphenylphosphoranyliden)essigsäuremethylester **17** und 1,46 g (20,0 mmol, 4,00 eq.) Diethylamin in 25 ml Toluol wurde eine Suspension von 640 mg (20,0 mmol, 4,00 eq.) Schwefel in 20 ml Toluol gegeben. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 18 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (4×10 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt umkondensiert und anschließend säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. 437 mg (2,49 mmol, 50%) 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15** wurden als blassgelbes Öl erhalten.

Analytik

¹H-NMR (C₆D₆, 300,2 MHz): δ /ppm = 0,71 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂CH₃), 0,87 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂CH₃'), 2,84 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂CH₃), 3,33 (s, 3H, OCH₃), 3,43 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂'CH₃).

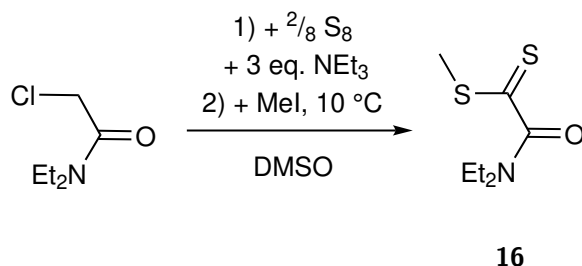
¹³C-NMR (C₆D₆, 75,5 MHz): δ /ppm = 10,9 (CH₂CH₃'), 13,5 (CH₂CH₃), 44,1 (CH₂'CH₃), 48,2 (CH₂CH₃), 52,2 (OCH₃), 164,8 (OCO), 189,3 (SCN).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₇H₁₃NO₂SNa⁺: 198,0559 gefunden: 198,0560.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2980 w, 2939 w sh, 2876 vw, 2842 vw, 1726 s, 1506 s, 1447 m, 1429 s, 1382 w, 1361 w, 1313 w, 1288 m, 1258 vs, 1203 vs, 1148 m, 1097 vw, 1073 s, 1057 m, 1006 w, 953 m, 923 m, 866, w, 796 m, 764 s, 741 m, 661 w, 563 w, 530 vw, 488 vw, 413 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₇H₁₃NO₂S (175,25 g·mol⁻¹): C 47,97, H 7,48, N 7,99, S 18,30 gefunden: C 47,23, H 7,35, N 8,52, S 17,80.

7.4.2 Darstellung von 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16** nach Thiel *et al.*^[275]



3,00 g (20,1 mmol, 1,00 eq.) 2-Chlor-*N,N*-diethylacetamid wurden tropfenweise zu einer stark gerührten Suspension von 1,28 g (39,9 mmol, 1,99 eq.) Schwefel und 6,00 g (59,3 mmol, 2,96 eq.) Triethylamin in 8,0 ml DMSO getropft. Die Mischung wurde für 2 h gerührt und dabei einige Male mit Ultraschall behandelt, bis sich der Schwefel komplett gelöst hatte. Die Lösung wurde auf 10 °C gekühlt und 3,10 g (21,8 mmol, 1,09 eq.) Iodmethan wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 30 ml Wasser versetzt. Die Mischung wurde mit Diethylether (4×20 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand destillativ gereinigt (1 mbar, 79 °C) und zuletzt bei Raumtemperatur und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar umkondensiert. 2,47 g (12,9 mmol, 65%) 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16** wurden als oranges, faulig riechendes Öl erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,18 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂CH₃), 1,22 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂CH₃'), 2,72 (s, 3H, SCH₃), 3,31 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂), 3,48 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂').

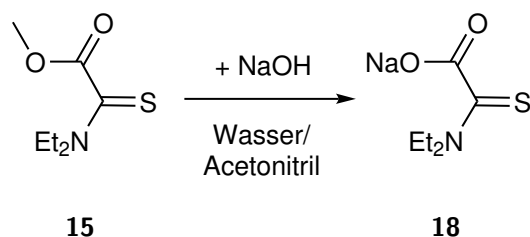
¹³C-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ /ppm = 12,7 (CH₂CH₃'), 13,9 (CH₂CH₃), 18,4 (CH₃O), 39,7 (CH₂'), 43,1 (CH₂), 167,7 (NCO). Das Signal der SCS-Gruppe wurde nicht detektiert, da es außerhalb des Messbereiches lag.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₇H₁₃NOS₂Na⁺: 214,0331 gefunden: 214,0333.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2973 m, 2934 w, 2874 vw, 1628 vs, 1457 vw, 1426 s, 1379 m, 1362 w, 1312 m, 1277 s, 1217 m, 1172 m, 1094 vs, 1018 s, 965 m, 933 w, 813 s, 779 w, 733 m, 700 s, 652 m, 596 w, 510 vw, 485 vw, 462 w, 420 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₇H₁₃NOS₂ (191,31 g·mol⁻¹): C 43,95, H 6,85, N 7,32, S 33,52 gefunden: C 43,53, H 6,43, N 7,77, S 34,46.

7.4.3 Darstellung von Natrium-2-(diethylamino)-2-thioacetat **18**



Zu einer Lösung von 1,29 g (7,36 mmol, 1,05 eq.) 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15** in je 15 ml Wasser und Acetonitril wurden 280 mg (7,00 mmol, 1,00 eq.) Natriumhydroxid gegeben. Die Reaktionslösung wurde 18 h gerührt, das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1,22 g (6,66 mmol, 95%) Natrium-2-(diethylamino)-2-thioacetat **18** als farbloses Pulver erhalten.

Analytik

¹H-NMR (D₂O, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,33-1,39 (m, 6H, CH₃, CH₃'), 3,70 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,0 Hz, CH₂), 3,97 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,0 Hz, CH₂').

¹³C-NMR (D₂O, 75,5 MHz): δ /ppm = 10,4 (CH₃), 12,9 (CH₃), 44,3 (CH₂'), 49,0 (CH₂), 172,2 (OCO), 194,7 (SCN).

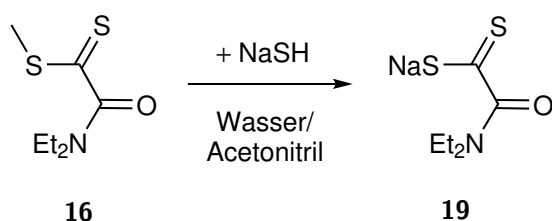
ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₆H₁₀NO₂S⁻ (Anion): 160,0438 gefunden: 160,0438.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₂H₂₀N₂NaO₄S₂⁻ (2 Anionen + 1 Kation): 343,0768 gefunden: 343,0770.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2972 w, 2933 w, 2871 vw, 1653 w, 1600 vs, 1511 s, 1448 m, 1433 w, 1395 s sh, 1358 m, 1305 m, 1277 s, 1218 s, 1152 m, 1079 m, 1058 m, 1005 w, 928 w, 883 w, 797 m, 772 vs, 683 w, 563 w, 532 vw, 492 vw, 409 m.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₆H₁₀NNaO₂S (183,20 g·mol⁻¹): C 39,34, H 5,50, N 7,65 gefunden: C 38,02, H 5,36, N 7,29.

7.4.4 Darstellung von Natrium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat **19**



Zu einer Lösung von 259 mg (1,35 mmol, 1,0 eq.) 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16** in je 5,0 ml Acetonitril und Wasser wurden 74 mg (1,4 mmol, 1,0 eq.) Natriumhydrogensulfid gegeben. Die entstandene Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Natrium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat **75** wurde als gelboranger Feststoff erhalten. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da das Produkt eine unbestimmte Menge Wasser enthält.

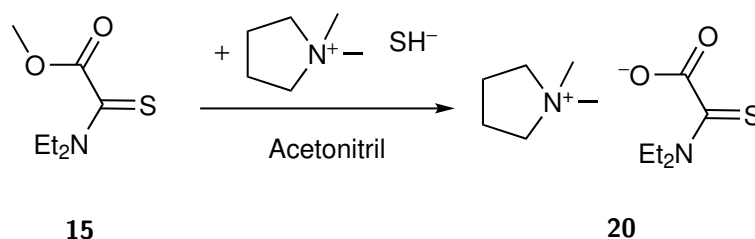
Analytik

¹H-NMR (D₂O, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,22 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7,4$ Hz, CH₂CH₃), 1,27 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7,2$ Hz, CH₂CH₃'), 3,43 (q, 2H, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, CH₂CH₃), 3,49 (q, 2H, $^3J_{HH} = 7,1$ Hz, CH₂'CH₃).

¹³C-NMR (D₂O, 75,5 MHz): δ /ppm = 11,6 (CH₂CH₃), 13,0 (CH₂CH₃'), 39,3 (CH₂'CH₃), 43,7 (CH₂CH₃), 174,6 (NCO). Das Signal der SCS-Gruppe wurde nicht detektiert, da es außerhalb des Messbereiches lag.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₆H₁₀NNaOS₂Na⁺: 221,9994 gefunden: 221,9994.

7.4.5 Darstellung von Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-thioacetat **20**



Eine Lösung von 335 mg (2,52 mmol, 1,00 eq.) Dimethylpyrrolidiniumhydrogensulfid in 3,0 ml Acetonitril wurde zu 446 mg (2,54 mmol, 1,01 eq.) 2-(Diethylamino)-2-thioessigsäuremethylester **15** gegeben. Die entstandene Lösung wurde 30 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand mit 3,0 ml Pentan gewaschen und anschließend bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 490 mg (1,88 mmol, 75%) Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-thioacetat **20** als blassgelbe Flüssigkeit erhalten, die sich bei Raumtemperatur nach mehreren Tagen verfestigte.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,17 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, CH_2CH_3), 1,21 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3'$), 2,14-2,20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,12 (s, 6H, NCH_3), 3,49-3,59 (m, 6H, $\text{CH}_2'\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,81 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 11,7 (CH_2CH_3), 14,2 ($\text{CH}_2\text{CH}_3'$), 22,7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 43,7 (CH_2CH_3), 48,2 ($\text{CH}_2'\text{CH}_3$), 52,6 (NCH_3), 66,6 (CH_2N), 169,8 (OCO), 203,9 (SCN).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}^+$ (Kation): 100,1121 gefunden: 100,1122.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}^-$ (Anion): 160,0438 gefunden: 160,0438.

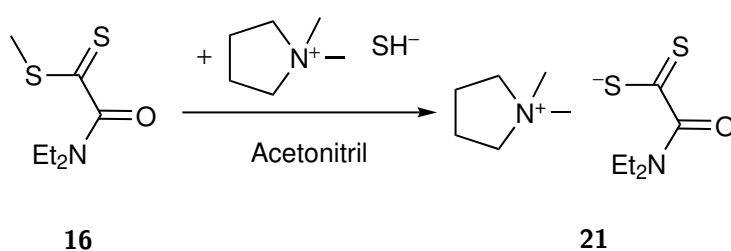
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3013 vw, 2964 w, 2934 w sh, 1603 vs, 1495 s, 1464 m, 1444 m, 1430 m, 1357 s, 1299 w, 1269 s, 1218 s, 1146 m, 1098 w, 1071 m, 1050 w, 1001 m sh, 927 w, 894 vw, 876 w, 797 s, 750 s, 690 w, 555 w, 530 vw, 452 vw, 432 vw, 412 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ($260,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 55,35, H 9,29, N 10,76, S 12,31 gefunden: C 55,61, H 9,39, N 11,30, S 12,10.

Schmelzpunkt: 84°C (endotherm, SDTA, $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 180°C (endotherm, $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

7.4.6 Darstellung von Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat **21**



Eine Lösung von 630 mg (4,73 mmol, 1,00 eq.) Dimethylpyrrolidiniumhydrogensulfid in 5,0 ml Acetonitril wurde zu 920 mg (4,81 mmol, 1,02 eq.) 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16** gegeben. Die entstandene Lösung wurde 1 h gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand mit je 3,0 ml Hexan und 3,0 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 60°C wurden 1,23 g (4,45 mmol, 94%) Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat **21** als rotorange Flüssigkeit erhalten, die sich bei Raumtemperatur nach mehreren Tagen verfestigte.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,07 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_2CH_3), 1,15 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3'$), 2,15-2,21 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,09 (s, 6H, NCH_3), 3,28 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_2CH_3), 3,36 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $\text{CH}_2'\text{CH}_3$), 3,46-3,50 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 125,8 MHz): δ /ppm = 13,0 (CH_2CH_3), 14,4 ($\text{CH}_2\text{CH}_3'$), 22,6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38,7 ($\text{CH}_2'\text{CH}_3$), 43,1 (CH_2CH_3), 52,6 (NCH_3), 66,7 (CH_2N), 174,4 (NCO), 254,3 (SCS).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125,8 MHz): δ /ppm = 12,8 (CH_2CH_3), 14,1 ($\text{CH}_2\text{CH}_3'$), 22,3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38,6 ($\text{CH}_2'\text{CH}_3$), 42,8 (CH_2CH_3), 52,5 (NCH_3), 66,2 (CH_2N), 174,3 (NCO), 253,1 (SCS).

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOS}_2^-$ (Anion): 176,0209 gefunden: 176,0208.

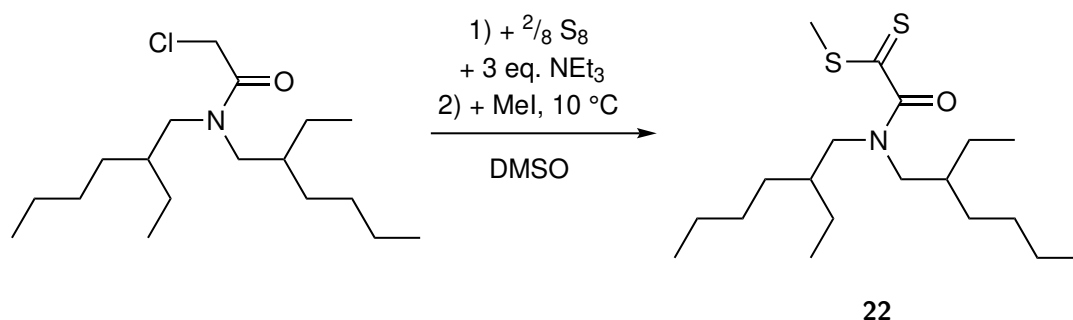
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2965 m, 2928 w, 2866 w, 1632 vw, 1596 vs, 1474 w, 1458 m, 1428 s, 1374 m, 1360 w, 1345 vw, 1312 m, 1275 s, 1219 m, 1163 w, 1133 vw, 1098 w, 1072 w, 1021 vs, 936 m, 819 s, 783 w, 734 s, 665 m, 610 m, 580 vw, 508 vw, 449 m, 417 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}_2$ (276,46 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 52,13, H 8,75, N 10,13, S 23,20 gefunden: C 51,88, H 8,85, N 10,50, S 23,00.

Schmelzpunkt: 61 °C (endotherm, SDTA, 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 184 °C (endotherm, 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

7.4.7 Darstellung von 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxo-dithioessigsäuremethylester 22



In Anlehnung an die von THIEL *et al.* beschriebene Darstellung von 2-(Diethylamino)-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **16**.^[275]

Eine Lösung von 7,21 g (22,7 mmol, 1,00 eq.) 2-Chlor-*N,N*-bis(2-ethylhexyl)acetamid in 3,0 ml DMSO wurde tropfenweise zu einer stark gerührten Suspension von 1,46 g (45,5 mmol, 2,00 eq.) Schwefel und 6,82 g (67,4 mmol, 2,97 eq.) Triethylamin in 7,0 ml

DMSO getropft. Die Mischung wurde für 3 h gerührt und dabei einige Male mit Ultraschall behandelt, bis sich der Schwefel komplett gelöst hatte. 3,60 g (25,4 mmol, 1,12 eq.) Iodmethan wurden bei 10 °C hinzugegeben und die Lösung für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser wurde das Gemisch mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Feinvakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde destillativ gereinigt ($\leq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar, ca. 80 °C). 6,46 g (18 mmol, 79%) 2-{Di(2-ethylhexyl)amino}-2-oxo-dithioessigsäuremethylester **22** wurden als oranges Öl erhalten. Das Produkt liegt als racemisches Gemisch vor.

Analytik

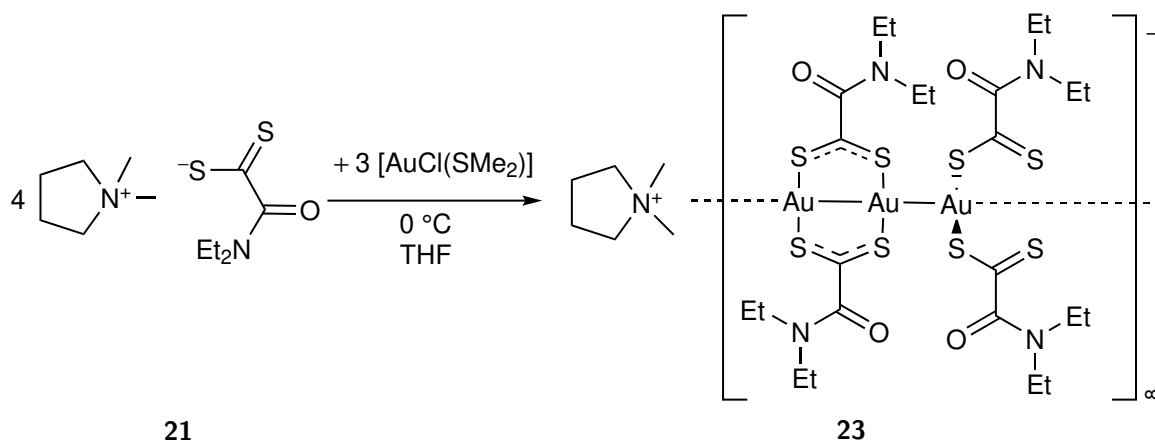
¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 0,81-0,93 (m, 12H, CH₂CH₃), 1,21-1,41 (m, 16H, CH(CH₂CH₃)(CH₂)₃CH₃), 1,61-1,64 (m, 1H, CH), 1,71-1,75 (m, 1H, CH'), 2,71 (s, 3H, SCH₃), 3,17 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, NCH₂), 3,39 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, NCH₂').

¹³C-NMR (CDCl₃, 125,8 MHz): δ /ppm = 10,8 (CHCH₂CH₃), 10,8 (CHCH₂CH₃'), 11,0 (CHCH₂CH₃'), 11,1 (CHCH₂CH₃'), 14,2 (CH₂CH₂CH₃), 14,2 (CH₂CH₂CH₃'), 18,4 (SCH₃), 23,1 (CH₂CH₂CH₃), 23,2 (CH₂CH₂'CH₃), 23,8 (CHCH₂CH₃), 23,8 (CHCH₂CH₃'), 24,0 (CHCH₂'CH₃), 28,7 (CH₂CH₂CH₂), 28,7 (CH₂CH₂CH₂'), 28,9 (CH₂CH₂'CH₂), 28,9 (CH₂CH₂'CH₂'), 30,4 (CHCH₂CH₂), 30,7 (CHCH₂'CH₂'), 36,5 (CH), 37,4 (CH'), 37,4 (C'H), 47,2 (NCH₂), 51,9 (NCH₂'), 169,0 (NCO), 228,1 (SCS).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₉H₃₇NOS₂Na⁺: 382,2209, gefunden: 382,2209.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₉H₃₇NOS₂ (359,63 g·mol⁻¹): C 63,45, H 10,37, N 3,89, S 17,83 gefunden: C 63,19, H 10,34, N 4,13, S 18,42.

7.4.8 Darstellung des Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}triauratpolymers **23**



Eine Lösung von 27 mg (92 μmol , 1,0 eq.) Chlorido(dimethylsulfid)gold in 1,0 ml THF wurde zu einer 0 °C kalten Lösung von 34 mg (0,12 mmol, 1,3 eq.) Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat **21** in 1,0 ml THF getropft. Die dunkelrotbraune Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und mit 4,0 ml THF verdünnt. Nach Filtration wurde das Filtrat mit Hexan überschichtet. Nach der Kristallisation des Produktes wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. 24 mg (17 μmol , 57%) des Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}triauratpolymers **23** wurden in Form von grünrot schimmernden braunen Nadeln erhalten.

Analytik

ESI-MS(+): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 376,5 (17) $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)]^+$, 595,2 (25), 749,1 (100) $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})_2\text{Au}(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_2]^+$, 1121,8 (68) $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})_2\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_3]^+$, 1340,8 (24), 1397,3 (33) $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})_3\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_4]^+$, 1494,3 (59) $[(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N})_2\text{Au}_3(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_4]^+$, 1770 (30).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_1\text{S}_2^+$ (2 Kationen + 1 Ligand): 376,2451 gefunden: 376,2451.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{AuN}_4\text{O}_2\text{S}_4^+$ (2 Kationen + 2 Liganden + 1 Au^+ -Ion): 749,2321 gefunden: 749,2320.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{Au}_2\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_6^+$ (2 Kationen + 3 Liganden + 2 Au^+ -Ionen): 1122,2189 gefunden: 1122,2196.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{Au}_2\text{N}_7\text{O}_4\text{S}_8^+$ (3 Kationen + 4 Liganden + 2 Au^+ -Ionen): 1398,3520 gefunden: 1398,3528.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Au}_3\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_8^+$ (2 Kationen + 4 Liganden + 3 Au^+ -Ionen): 1495,2059 gefunden: 1495,2071.

ESI-MS(-): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 549,4 (100) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_2]^-$, 922,2 (6) $[\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_3]^-$.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{AuN}_2\text{O}_2\text{S}_4^-$ (2 Liganden + 1 Au^+ -Ion): 549,0079 gefunden: 549,0071.

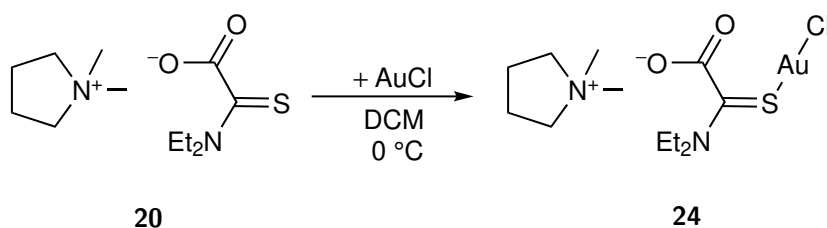
ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_6^-$ (3 Liganden + 2 Au^+ -Ionen): 921,9943 gefunden: 921,9948.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2999 \text{ vw}, 2967 \text{ w}, 2931 \text{ w}, 2891 \text{ vw}, 2869 \text{ vw}, 1619 \text{ vs}, 1460 \text{ m}, 1421 \text{ s}, 1377 \text{ m}, 1360 \text{ vw}, 1343 \text{ vw}, 1307 \text{ w}, 1270 \text{ s}, 1214 \text{ m}, 1158 \text{ m}, 1097 \text{ w}, 1059 \text{ vs}, 1013 \text{ m}, 955 \text{ vw}, 941 \text{ m sh}, 812 \text{ m}, 775 \text{ w}, 724 \text{ s}, 653 \text{ w}, 595 \text{ w}, 510 \text{ vw}, 463 \text{ w}, 432 \text{ vw}, 419 \text{ vw}.$

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Au}_3\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_8$ (1396,17 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 25,81, H 3,90, N 5,02, S 18,37 gefunden: C 26,01, H 4,00, N 5,25, S 16,76.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus THF durch Überschichten mit Hexan erhalten.

7.4.9 Darstellung von Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat **24**



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 41 mg (0,16 mmol, 1,0 eq.) Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-thioacetat **20** in 3,0 ml DCM wurde eine Suspension von 38 mg (0,16 mmol, 1,0 eq.) Gold(I)chlorid in 30 ml DCM langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde 2 h gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur erwärmte. Das Volumen der Reaktionslösung wurde im Feinvakuum auf ca. 7,0 ml reduziert und die Lösung mit Hexan überschichtet. Nach Dekantieren und Trocknen im Hochvakuum wurden 56 mg (11 mmol, 71%) Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat **24** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500,2 MHz): δ /ppm = 1,32 (t, 6H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂CH₃, CH₂CH₃'), 2,14-2,29 (br, 4H, CH₂CH₂N), 3,38 (s, 6H, NCH₃), 3,66 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₂'CH₃), 3,72 (t, 4H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂CH₂N), 3,74 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,4 Hz, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75,5 MHz): δ /ppm = 11,3 (CH₂CH₃), 13,7 (CH₂CH₃'), 22,5 (CH₂CH₂N), 46,3 (CH₂CH₃), 51,3 (CH₂'CH₃), 52,9 (NCH₃), 66,5 (CH₂N), 167,3 (OCO), 197,3 (SCN).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₆H₁₄N⁺ (Kation): 100,1121 gefunden: 100,1121.

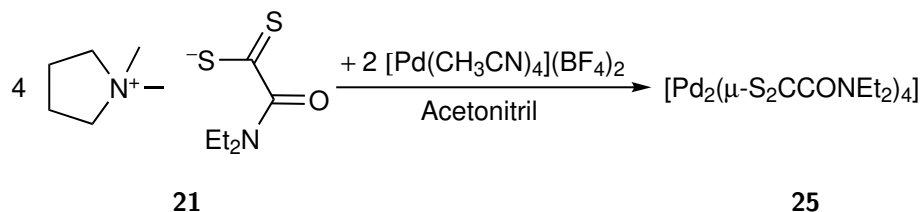
ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₆H₁₀AuClNO₂S⁻ (Anion): 391,9792 gefunden: 391,9795.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3011 vw, 2975 w, 2867 vw, 1631 vs, 1540 s, 1473 m, 1453 m, 1415 w, 1387 w, 1386 w, 1343 s, 1304 m, 1287 s, 1210 s, 1160 m, 1100 w, 1075 m, 1037 m, 1000 m, 975 w, 935 m, 925 w, 897 vw, 870 w, 800 m, 751 vs, 735 m, 684 m, 552 w, 531 m, 447 w, 430 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₂H₂₄AuClN₂O₂S (492,81 g·mol⁻¹): C 29,25, H 4,91, N 5,68, S 6,51 gefunden: C 29,45, H 4,98, N 6,11, S 5,53.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Überschichten einer THF-Lösung mit Pentan erhalten.

7.4.10 Darstellung von Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium 25



Zu einer Mischung von 49 mg (0,18 mmol, 1,0 eq.) Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat **21** und 38 mg (86 μmol , 1,0 eq.) Tetrakisacetonitrilpalladiumbis(tetrafluoroborat) wurden 2,0 ml Acetonitril gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 1 h gerührt, anschließend zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Der Rückstand wurde mit Acetonitril (2 \times 1,0 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 21 mg (23 μmol , 54%) Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium **25** wurden als braunoranges Pulver erhalten.

Die Synthese kann nach der selben Vorschrift mit Palladiumdibromid erfolgen.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,18 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_3), 1,28 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, CH_3'), 3,41 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, CH_2), 3,44 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, CH_2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125,8 MHz): δ /ppm = 12,6 (CH_3), 14,5 (CH_3'), 40,0 (CH_2), 43,9 (CH_2'), 165,4 (NCO), 241,8 (SCS).

ESI-MS(+): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 459,5 (45) $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_2]\text{H}^+$, 481,4 (100) $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CCONEt}_2)_2]\text{Na}^+$, 941,0 (97) $[\text{M}]\text{Na}^+$.

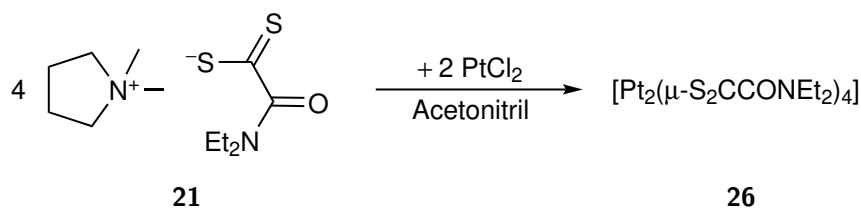
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{PdS}_4\text{Na}^+$: 480,9337 gefunden: 480,9339.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2974 w, 2934 w sh, 1638 vs, 1445 m, 1422 s, 1383 m, 1360 w, 1345 vw, 1299 w, 1263 s, 1212 m, 1148 m, 1103 vw, 1068 vs, 1038 m, 939 vw, 813 m, 784 w, 720 m, 655 w, 593 w, 461 vw, 423 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}_2\text{S}_8$ (917,93 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 31,40, H 4,39, N 6,10, S 27,94 gefunden: C 31,43, H 4,40, N 6,35, S 27,91.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Überschichten einer DCM- bzw. Chloroformlösung mit Hexan erhalten.

7.4.11 Darstellung von Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin **26**



Zu einer Mischung von 132 mg (477 μmol , 2,0 eq.) Dimethylpyrrolidinium-2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetat **21** und 63 mg (0,24 mmol, 1,0 eq.) Platindichlorid wurden 5,0 ml Acetonitril gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 20 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 5,0 ml Acetonitril gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 93 mg (85 μmol , 72%) Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin **26** als grünelbes Pulver erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,18 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, CH_3), 1,30 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, CH_3'), 3,42 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, CH_2), 3,50 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, CH_2').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ /ppm = 12,6 (CH_3), 14,6 (CH_3'), 40,1 (CH_2), 44,0 (CH_2'). Die Signale der NCO- und SCS-Gruppe wurden wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht detektiert.

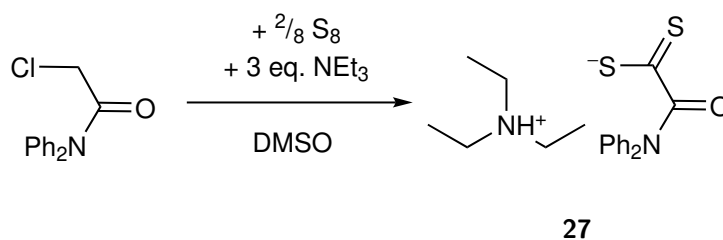
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}_2\text{S}_8\text{Na}^+$: 1116,9990 gefunden: 1116,9978.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2986 w, 2936 w sh, 1639 vs, 1445 m, 1424 s, 1384 w, 1361 w, 1346 vw, 1299 w, 1266 s, 1213 m, 1151 m, 1109 w, 1073 vs, 1041 m, 940 vw, 815 m, 784 w, 720 m, 656 m, 594 w, 465 vw sh, 424 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}_2\text{S}_8$ ($1095,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 26,32, H 3,68, N 5,12, S 23,42 gefunden: C 26,00, H 3,58, N 5,04, S 23,04.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Kristallisation aus Chloroform erhalten.

7.4.12 Darstellung von Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat **27** nach Thiel *et al.*^[275]



12,3 g (50,1 mmol, 1,00 eq.) 2-Chlor-*N,N*-diphenylacetamid wurden portionsweise zu einer stark gerührten Suspension von 3,20 g (100 mmol, 1,98 eq.) Schwefel und 15,0 g (148 mmol, 2,95 eq.) Triethylamin in 20 ml DMSO gegeben. Die Mischung wurde für 3 h gerührt und dabei einige Male mit Ultraschall behandelt, bis sich der Schwefel vollständig gelöst hatte. Die Lösung wurde mit 40 ml Wasser versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser und Ethanol gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurden 10,2 g (27,4 mmol, 55%) Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat **27** als oranger Feststoff erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,22 (t, 9H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH₃), 3,09 (q, 6H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, CH₂), 7,22 (br, 4H, CH_{Ph}), 7,34 (br, 4H, CH_{Ph}), 7,51 (br, 2H, CH_{Ph}), 9,56 (s br, 1H, NH).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125,8 MHz): δ /ppm = 8,9 (CH₃), 46,4 (CH₂), 126,5 (CH_{Ph}), 127,2 (CH_{Ph}), 127,4 (CH_{Ph}), 128,7 (CH_{Ph}), 129,1 (CH_{Ph}), 130,4 (CH_{Ph}), 143,3 (CH_{ipso.}), 143,6 (C'_{Hipso.}), 173,4 (NCO), 248,4 (SCS).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₆H₁₆N⁺ (Kation): 102,1277, gefunden 102,1275, $m \cdot z^{-1}$

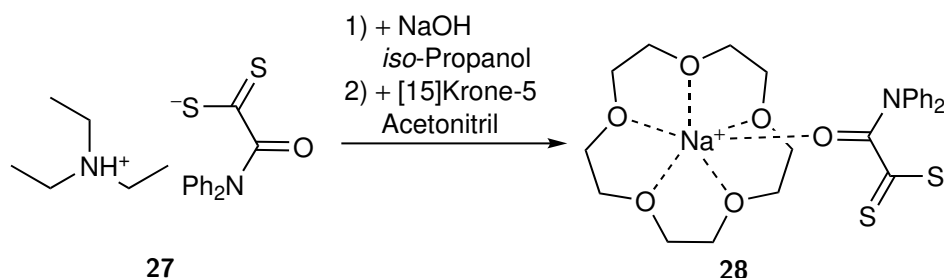
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₂₀H₂₆N₂OS₂H⁺: 375,1559, gefunden: 375,1554.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₄H₁₀NOS₂⁻ (Anion): 272,0209, gefunden: 272,0204.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2996 w, 2964 w, 2683 w, 2502 vw, 1663 w, 1609 m, 1576 s, 1488 vs, 1450 m, 1394 w, 1353 s, 1315 w, 1261 m, 1171 vw, 1156 w, 1098 m, 1074 m, 1040 vs, 1030 vs, 943 m, 919 vw, 904 vw, 800 s, 770 m, 759 s, 725 m, 702 vs, 691 vs, 648 m, 623 vw, 606 vw, 577 m, 554 vw, 533 w, 514 w, 462 w, 430 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₂₀H₂₆N₂OS₂ (374,56 g·mol⁻¹): C 64,13, H 7,00, N 7,48, S 17,12 gefunden: C 63,43, H 6,89, N 7,24, S 17,47.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Überschichten einer Chloroformlösung mit Diethylether erhalten.

7.4.13 Darstellung von [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28**

102 mg (273 μmol , 1,0 eq.) Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat **27** wurden in 2,0 ml *iso*-Propanol suspendiert und mit 11 mg (0,28 mmol, 1,0 eq.) Natriumhydroxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h gerührt, bis sich alle Komponenten gelöst hatten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum bei 60 °C wurde der Rückstand in 2,0 ml Acetonitril suspendiert und mit 60 mg (0,27 mmol, 1,0 eq.) [15]Krone-5 versetzt. Die Lösung wurde 10 min gerührt und mit Diethylether überschichtet. Es kristallisierten 51 mg (99 μmol , 36%) [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** in Form von orangen Nadeln aus.

Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 500,2 MHz): δ /ppm = 3,61 (s, 20H, CH₂), 7,17-7,21 (m, 2H, CH_{Ph}), 7,30 (br, 6H, CH_{Ph}), 7,44 (br, 2H, CH_{Ph}).

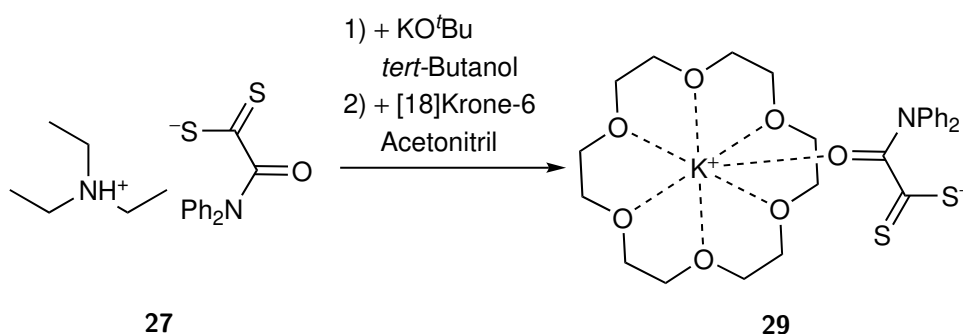
¹³C-NMR (CD₃CN, 125,8 MHz): δ /ppm = 69,4 (CH₂), 127,0 (CH_{Ph}), 128,3 (CH_{Ph}), 129,4 (CH_{Ph}), 129,4 (CH_{Ph}), 131,1 (CH_{Ph}), 144,9 (CH_{ipso}), 173,1 (NCO), 249,6 (SCS).

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₄H₁₀NOS₂⁻ (Anion): 272,0198, gefunden: 272,0195.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3051 vw, 2902 w br, 2866 w, 1630 s, 1598 m, 1490 m, 1474 vw, 1451 w, 1338 s, 1323 m, 1313 m, 1304 m sh, 1244 w, 1155 vw, 1099 vs, 1039 vs, 943 s, 904 vw, 862 w, 831 m, 796 m, 757 vs, 728 m, 698 vs, 692 vs, 646 m, 573 m, 555 vw, 541 vw, 526 w, 513 w, 455 vw, 432 w, 413 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₂₄H₃₀NNaO₆S₂ (515,61 g·mol⁻¹): C 55,91, H 5,86, N 2,72, S 12,44 gefunden: C 55,72, H 5,72, N 2,65, S 11,76.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus Acetonitril durch Überschichten mit Diethylether erhalten.

7.4.14 Darstellung von [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29**

51 mg (0,45 mmol, 1,0 eq.) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 5,0 ml *tert*-Butanol gelöst und mit 170 mg (454 μ mol, 1,0 eq.) Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxodithioacetat **27** versetzt. Nach Rühren des Reaktionsgemisches für 2 h wurden 120 mg (454 μ mol, 1,0 eq.) [18]Krone-6 zugegeben und die Lösung für weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Nach Überschichten mit Diethylether kristallisierten 130 mg (226 μ mol, 50%) [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** in Form von orangeroten Blöcken.

Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 300,2 MHz): δ /ppm = 3,57 (s, 24H, CH₂), 7,18 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,2 Hz, CH_{Ph}), 7,28 (br, 4H, CH_{Ph}), 7,39 (br, 4H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (CD₃CN, 75,5 MHz): δ /ppm = 70,9 (CH₂), 126,9 (CH_{Ph}), 129,3 (CH_{Ph}), 130,9 (CH_{Ph}), 145,1 (CH_{ipso}), 173,0 (NCO), 249,8 (SCS).

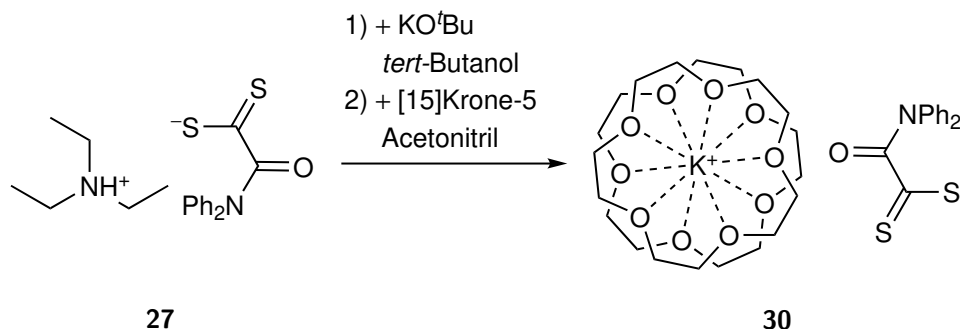
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₂H₂₄KO₆⁺ (Kation): 303,1204, gefunden: 303,1205.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₄H₁₀NOS₂⁻ (Anion): 272,0209 gefunden: 272,0210.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3051 vw, 2884 m sh, 2822 vw, 1978 vw, 1632 s, 1590 m, 1491 m, 1472 w, 1454 w, 1433 vw, 1349 m, 1332 m, 1282 s, 1247 m, 1103 vs, 1041 s, 1012 w, 961 s, 898 vw, 838 m, 796 w, 756 s, 724 m, 702 m, 691 s, 645 w, 576 w, 517 m, 454 vw, 420 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₂₆H₃₄KNO₇S₂ (575,78 g·mol⁻¹): C 54,24, H 5,95, N 2,43, S 11,14 gefunden: C 53,75, H 5,91, N 2,43, S 9,95.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer Chloroformlösung durch Überschichten mit Hexan erhalten.

7.4.15 Darstellung von $[K@([15]\text{Krone-5})_2]S_2\text{CCONPh}_2$ **30**

110 mg (982 μmol , 2,11 eq.) Kalium-*tert*-butanolat wurden in 5,0 ml *tert*-Butanol gelöst und mit 368 mg (982 μmol , 2,11 eq.) Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat **27** versetzt. Die Lösung wurde 1 h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 5,0 ml Acetonitril aufgenommen. Nach Zugabe von 205 mg (931 μmol , 1,00 eq.) [15]Krone-5 wurde die erhaltene Suspension 10 min gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand aus THF umkristallisiert. Es wurden 146 mg (194 μmol , 42%) $[K@([15]\text{Krone-5})_2]S_2\text{CCONPh}_2$ **30** als oranger, kristalliner Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 3,59 (s, 40H, CH_2), 7,15-7,39 (m, 10H, CH_{Ph}).

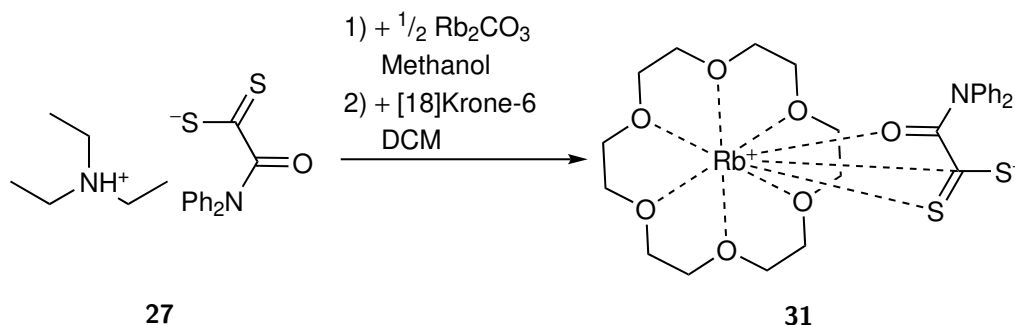
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 69,5 (CH_2), 126,9 (br, CH_{Ph}), 127,3 (CH_{Ph}), 128,9 (CH_{Ph}), 129,3 (br, CH_{Ph}), 129,7 (CH_{Ph}), 129,7 (CH_{Ph}), 130,6 (br, CH_{Ph}), 145,0 ($\text{CH}_{ipso.}$), 145,1 (br, $\text{CH}_{ipso.}$), 173,0 (NCO), 249,8 (SCS). Die Signale der Phenylgruppen sind stark verbreitert und überlagern sich gegenseitig.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NOS}_2^-$ (Anion): 272,0209 gefunden: 272,0210.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2948 vw, 2899 w, 2860 m, 1633, m, 1586 w, 1490 m, 1450 w, 1356 w, 1335 w, 1319 vw, 1283 m, 1272 m, 1246 m, 1192 vw, 1118 vs, 1091 vs, 1041 vs, 1031 vs, 982 m, 937 vs, 854 s, 829 w, 795 m, 754 vs, 723 m, 700 vs, 680 m, 646 w, 620 w, 575 w, 556 w, 517 m, 497 vw, 457 vw, 421 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{KNO}_{11}\text{S}_2$ (751,99 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 54,31, H 6,70, N 1,86, S 8,53 gefunden: C 53,97, H 6,52, N 1,94, S 7,78.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus THF erhalten.

7.4.16 Darstellung von [Rb@[18]Krone-6]S₂C(=O)NPh₂ **31**

Zu 454 mg (1,21 mmol, 1,00 eq.) Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat **27** und 140 mg (606 μ mol, 0,50 eq.) Rubidiumcarbonat wurden 5,0 ml Methanol gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 5 d gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in DCM suspendiert. Nach Zugabe von 322 mg (1,22 mmol, 1,00 eq.) [18]Krone-6 wurde die Lösung 10 min gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit heißem Toluol (105 °C) extrahiert. Bei –28 °C kristallisierten 119 mg (191 μ mol, 16%) [Rb@[18]Krone-6]S₂C(=O)NPh₂ **31** als gelboranger Feststoff.

Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 300,2 MHz): δ /ppm = 3,57 (s, 24H, CH₂), 7,17 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,8 Hz, CH_{para}), 7,23 (br, 6H, CH_{Ph}), 7,39 (br, 2H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (CD₃CN, 125,8 MHz): δ /ppm = 70,7 (CH₂), 126,9 (CH_{Ph}), 128,4 (CH_{Ph}), 129,4 (CH_{Ph}), 131,2 (CH_{Ph}), 145,0 (CH_{ipso}), 173,0 (NCO), 249,8 (SCS).

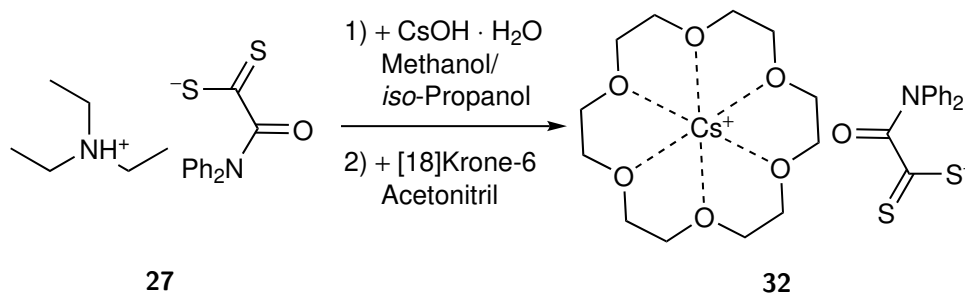
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₂H₂₄O₆Rb⁺ (Kation): 349,0685 gefunden: 349,0687.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₄H₁₀NOS₂⁻ (Anion): 272,0209 gefunden: 272,0210.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2962 w, 2897 w, 2820 vw, 1625 m, 1591 w, 1490 m, 1472 w, 1451 w, 1348 vw, 1336 m, 1303 vw, 1282 vw, 1260 m, 1195 vw, 1099 vs, 1037 vs, 958 s, 903 vw, 866 vw, 835 w, 794 s, 758 s, 726 m, 698 s, 649 w, 574 w, 528 vw, 513 vw, 468 w, 428 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₂₆H₃₄NO₇RbS₂ (622,15 g·mol⁻¹): C 50,19, H 5,51, N 2,25, S 10,31 gefunden: C 50,41, H 5,53, N 2,25, S 9,37.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer Chloroformlösung durch Überschichten mit Hexan erhalten.

7.4.17 Darstellung von $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **32**

Zu 669 mg (1,78 mmol, 1,00 eq.) Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat **27** und 300 mg (1,79 mmol, 1,01 eq.) Cäsiumhydroxid Monohydrat wurden je 5,0 ml Methanol und *iso*-Propanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 d gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril suspendiert. Nach Zugabe von 472 mg (1,79 mmol, 1,01 eq.) [18]Krone-6 wurde die Lösung 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand aus heißem Toluol umkristallisiert. 734 mg (1,10 mmol, 62%) $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]\text{S}_2\text{CCONPh}_2$ **32** wurden als gelboranger Feststoff erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 300,2 MHz): δ /ppm = 3,56 (s, 24H, CH₂), 7,18 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,5 Hz, CH_{para}), 7,29 (br, 4H, CH_{Ph}), 7,39 (br, 4H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (CD₃CN, 125,8 MHz): δ /ppm = 70,7 (CH₂), 126,9 (CH_{Ph}), 128,4 (CH_{Ph}), 129,4 (CH_{Ph}), 131,3 (CH_{Ph}), 144,9 (CH_{ipso}), 173,0 (NCO), 249,8 (SCS).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₂H₂₄CsO₆⁺ (Kation): 397,0622 gefunden: 397,0628.

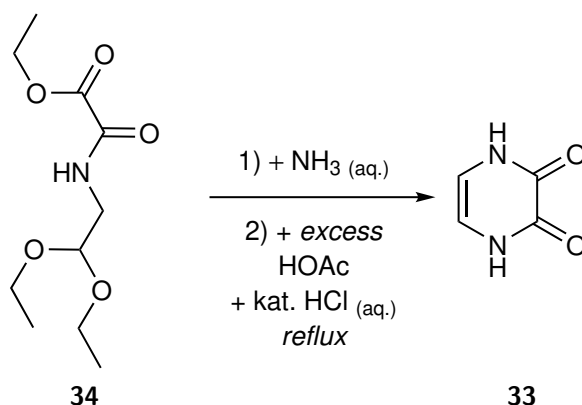
ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₄H₁₀NOS₂⁻ (Anion): 272,0209 gefunden: 272,0211.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3055 vw, 2895 w, 2820 vw, 1617 m, 1592 w, 1582 w, 1489 m, 1452 vw, 1430 w, 1345 s, 1303 w, 1282 w, 1247 w, 1235 vw, 1130 vw, 1100 vs, 1044 vs, 1017 w, 978 vw, 956 s, 941 w, 912 vw, 832 m, 802 w, 770m, 758 s, 730 m, 708 s, 700 s, 678 w, 646 w, 572 w, 530 vw, 512 w, 466 vw, 427 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₂₆H₃₄CsNO₇S₂ (669,08 g·mol⁻¹): C 46,64, H 5,12, N 2,09, S 9,58 gefunden: C 45,99, H 5,15, N 2,04, S 9,03.

7.5 Funktionale Lithiumsalze für die potentielle Anwendungen in Energiespeichersystemen

7.5.1 Darstellung von 2,3-Dihydroxypyrazin **33** nach Palamidessi *et al.*^[326]



Zu 4,28 g (18,3 mmol, 1,0 eq.) *N*-(Diethoxyethyl)-*O*-ethylxamat **34** wurden während intensiven Rührens 1,4 ml (19 mmol, 1,0 eq.) einer konzentrierten, wässrigen Ammoniaklösung gegeben. Die sich verfestigende Masse wurde 1 h mit Ultraschall behandelt, wobei sie gelegentlich umgerührt wurde. Der entstandene Feststoff wurde drei Mal mit 10 ml Wasser gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und in 10 ml Eisessig gegeben. Zu der Reaktionslösung wurden 50 μ l (0,65 μ mol, 0,036 eq.) konzentrierte Salzsäure gegeben und die Lösung wurde 25 min refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 663 mg (5,91 mmol, 44%) 2,3-Dihydroxypyrazin **33** als blassbraunes Pulver erhalten.

Analytik

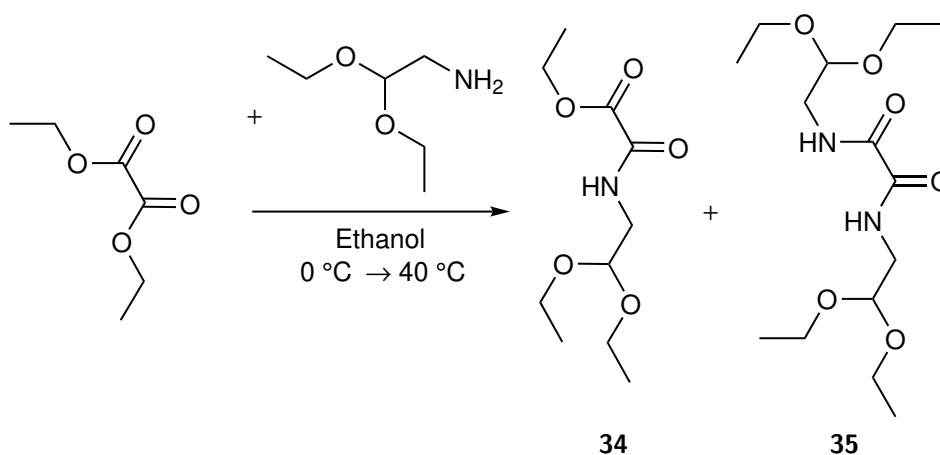
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300,2 MHz): δ /ppm = 6,24 (s, 2H, NCH), 11,12 (br, 2H, NH).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75,5 MHz): δ /ppm = 109,2 (CH), 156,8 (CO).

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₄H₄N₂O₂ (112,09 g·mol⁻¹): C 42,86, H 3,60, N 24,99 gefunden: C 42,39, H 3,64, N 24,50.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer gesättigten, wässrigen Lösung erhalten.

7.5.2 Darstellung von *N*-(Diethoxyethyl)-*O*-ethyloxamat **34** und *N,N'*-Bis(diethoxyethyl)oxamid **35**



Nach einer modifizierten Vorschrift von DENNIN *et al.*^[327]

Eine Lösung von 71,2 g (534 mmol, 1,00 eq.) Aminoacetaldehyddiethylacetal in 120 ml Ethanol wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 81,3 g (556 mmol, 1,04 eq.) Diethyloxalat in 150 ml Ethanol gegeben, das Reaktionsgemisch 2 h bei 40 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde destillativ (109 °C, 0,2 mbar) gereinigt. 103 g (441 mmol, 83%) *N*-(Diethoxyethyl)-*O*-ethyloxamat **34** wurden als farblose Flüssigkeit erhalten. Der Destillationsrückstand wurde aus DCM umkristallisiert, wobei 9,58 g (29,9 mmol, 11%) *N,N'*-Bis(diethoxyethyl)oxamid **35** erhalten wurden.

Analytik für *N*-(Diethoxyethyl)-*O*-ethyloxamat **34**

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,21 (t, 6H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CHOCH₂CH₃), 1,37 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,0 Hz, OCOCH₂CH₃), 3,46 (m, 2H, NCH₂), 3,51-3,59 (m, 2H, CHOCH₂), 3,59-3,71 (m, 2H, CHOCH₂'), 4,34 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, OCOCH₂), 4,52 (t, 1H, ³J_{HH} = 5,2 Hz, CH), 7,27 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ /ppm = 14,0 (OCOCH₂CH₃), 15,2 (CHOCH₂CH₃), 42,3 (NCH₂), 63,0 (CHOCH₂), 63,1 (OCOCH₂), 100,2 (CH), 155,7 (CO), 160,5 (CO).

Analytik für *N,N'*-Bis(diethoxyethyl)oxamid **35**

¹H-NMR (CDCl₃, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,22 (t, 12H, ³J_{HH} = 7,0 Hz, CH₃), 3,45 (m, 4H, NCH₂), 3,54 (dq, 4H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, ²J_{HH} = 9,2 Hz, CHOCH₂), 3,71 (dq, 4H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, ²J_{HH} = 9,2 Hz, CHOCH₂'), 4,52 (t, 2H, ³J_{HH} = 5,4 Hz, CH), 7,27 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ /ppm = 15,4 (CH_3), 42,3 (NCH_2), 63,0 (CHOCH_2), 100,5 (CH), 159,9 (CO).

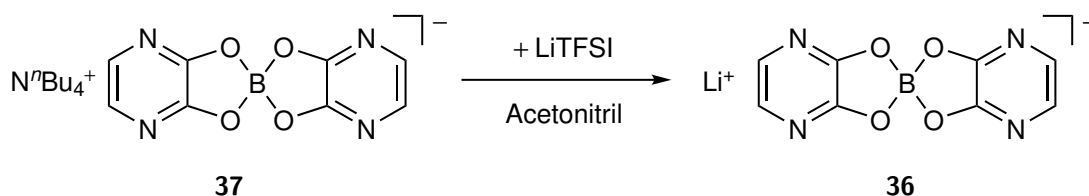
ESI-MS(+): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 343,4 (100) $[\text{M}]\text{Na}^+$.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}^+$: 343,1840, gefunden: 343,1839.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$ ($320,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 52,48, H 8,81, N 8,74 gefunden: C 52,41, H 8,84, N 8,79.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus DCM erhalten.

7.5.3 Darstellung von Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borat **36**^[325]



164 mg (346 μmol , 1,1 eq.) Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37** wurden in 1,5 ml Acetonitril gelöst und eine Lösung von 93 mg (0,32 mmol, 1,0 eq.) LiTFSI in 1,5 ml Acetonitril wurde tropfenweise hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wurde 24 h gerührt. Das Volumen der Suspension wurde um 50% im Feinvakuum reduziert und die Suspension mit 4,0 ml DCM versetzt. Nach Zentrifugieren und Dekantieren der Lösung wurde der Rückstand mit DCM ($2 \times 3 \text{ ml}$) gewaschen und im Hochvakuum bei 80°C getrocknet. Es wurden 73 mg (307 μmol , 95%) Lithiumbis(2,3-oxypyrazin)borat **36** als weißes Pulver erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 300,2 MHz): δ /ppm = 7,34 (s, 4H, NCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 75,5 MHz): δ /ppm = 130,9 (NCH), 154,6 (NCO).

$^7\text{Li-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 116,7 MHz): δ /ppm = 1,02.

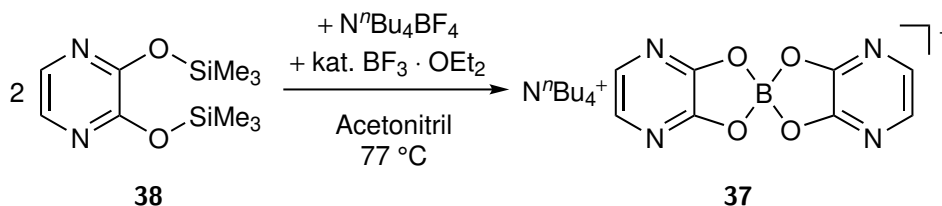
$^{11}\text{B-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 128,3 MHz): δ /ppm = 12,7.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{BN}_4\text{O}_4^-$ (Anion): 231,0333, gefunden: 231,0331.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1697 vw, 1634 vw, 1599 vw, 1512 w, 1475 vs, 1427 vw, 1401 vw, 1353 s, 1310 w, 1209 w, 1184 vs, 1124 m, 1066 vs, 936 m, 901 m, 806 s, 773 vw, 737 vw, 714 m, 619 w, 586 m, 472 vs, 434 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{BLiN}_4\text{O}_4$ ($238,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 40,39, H 1,69, N 23,55 gefunden: C 39,49, H 2,02, N 22,55.

7.5.4 Darstellung von Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37**^[325]



216 mg (842 μmol , 2,02 eq.) 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)pyrazin **38** und 137 mg (416 μmol , 1,00 eq.) Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat wurden in 3,0 ml Acetonitril gelöst. Zwei Tropfen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ wurden hinzugegeben und die Lösung wurde für 48 h auf 77 °C erhitzt. Die Reaktion wurde per ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Sollte die Reaktion vorzeitig stoppen, kann weiteres $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ hinzugegeben werden. Nach vollständigem Umsatz des Eduktes wurde die Suspension filtriert und das Filtrat mit Diethylether überschichtet. Nach der Kristallisation wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 166 mg (351 μmol , 84%) Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 0,95 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, CH_3), 1,35 (tq, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3, 7,3$ Hz, CH_2CH_3), 1,59 (tt, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3, 8,3$ Hz, NCH_2CH_2), 3,08 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, NCH_2), 7,32 (s, 4H, NCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 13,8 (CH_3), 20,3 (CH_2CH_3), 24,3 (NCH_2CH_2), 59,4 (NCH_2), 132,0 (NCH), 156,3 (NCO).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN , 128,3 MHz): δ /ppm = 12,2.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$ (Kation): 242,2842, gefunden: 242,2843.

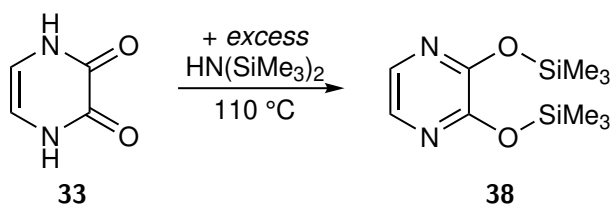
ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{BN}_4\text{O}_4^-$ (Anion): 231,0333, gefunden: 231,0330.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3069 vw, 2961 w, 2933 vw, 2874 w, 1610 vw, 1583 w, 1488 w, 1450 vs, 1400 w, 1382 w, 1351 s, 1327 w, 1295 m, 1201 m, 1178 s, 1102 s, 1063 vs, 1049 vs, 982 w, 944 vw, 926 m, 892 m, 846 s, 739 w, 709 m, 607 m, 566 m, 444 s, 411 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{BN}_5\text{O}_4$ (473,42 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 60,89, H 8,52, N 14,79 gefunden: C 60,14, H 8,33, N 15,02.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Überschichten einer Acetonitrillösung mit Diethylether erhalten.

7.5.5 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38** nach Cheeseman *et al.*^[331]



1,00 g (8,92 mmol, 1,0 eq.) 2,3-Dihydroxypyrazin **33** wurden in 6,0 ml (4,7 g, 29 mmol, 3,3 eq.) Hexamethyldisilazan suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei 110 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 100 mbar wurde der Rückstand destillativ gereinigt (90 °C, 6 mbar). 1,44 g (5,62 mmol, 63%) 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38** wurden als farbloses Öl erhalten, das nach mehreren Stunden kristallisierte.

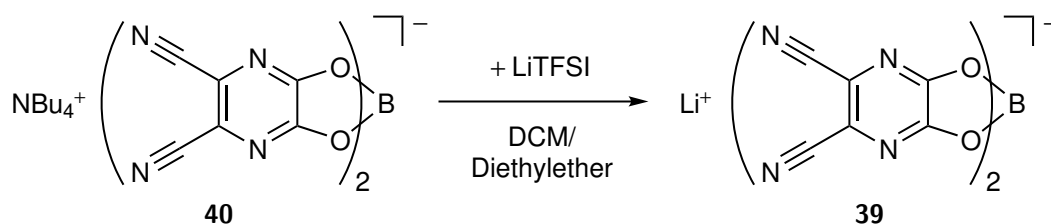
Analytik

¹H-NMR (C₆D₆, 300,2 MHz): δ /ppm = 0,35 (s, 18H, CH₃), 7,39 (s, 2H, CH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75,5 MHz): δ /ppm = 0,3 (CH₃), 133,3 (NCH), 150,9 (NCO).

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Sublimation erhalten.

7.5.6 Darstellung von Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39**^[325]



420 mg (732 μ mol, 1,00 eq.) Tetrabutylammoniumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **40** wurden in 6,0 ml DCM und 1,0 ml Diethylether gelöst. Eine Lösung von 210 mg (731 μ mol, 1,00 eq.) LiTFSI in je 4,0 ml DCM und Diethylether wurde hinzugegeben und die resultierende Suspension 1 h gerührt. Der Niederschlag alterte 15 h, ehe er abfiltriert wurde. Der Feststoff wurde zwei Mal mit je 5,0 ml Diethylether und DCM gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 127 mg (376 μ mol, 66%) Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39** als weißes Pulver erhalten. Das DME-Addukt wurde erhalten, indem das erhaltene Lithiumsalz in 3,0 ml DME gelöst und mit Pentan überschichtet wurde.

Analytik für Lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat 39

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75,5 MHz): δ /ppm = 114,8 (CN), 123,2 (CN), 156,2 (CO).

$^7\text{Li-NMR}$ (DMSO- d_6 , 116,7 MHz): δ /ppm = -0,75.

$^{11}\text{B-NMR}$ (DMSO- d_6 , 128,3 MHz): δ /ppm = 14,1.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{12}\text{BN}_8\text{O}_4^-$ (Anion): 331,0143, gefunden: 331,0141.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2268 w, 1602 w, 1589 w, 1580 w, 1512 vw, 1487 s, 1396 vw, 1353 s, 1289 w, 1275 m, 1235 vw, 1057 vs, 959 vw, 896 m, 801 vw, 732 s, 731 w, 704 vw, 561 m, 548 w, 526 vw, 482 w, 458 s, 441 m, 407 m.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{BN}_9\text{O}_4$ (337,93 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 42,65, N 33,16 gefunden: C 42,24, N 32,09.

Analytik für Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat 39 · DME

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300,2 MHz): δ /ppm = 3,24 (s, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, CH_3), 3,43 (s, 12H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75,5 MHz): δ /ppm = 58,0 (CH_3), 71,0 (CH_2), 114,8 (CN), 123,2 (CN), 156,2 (CO).

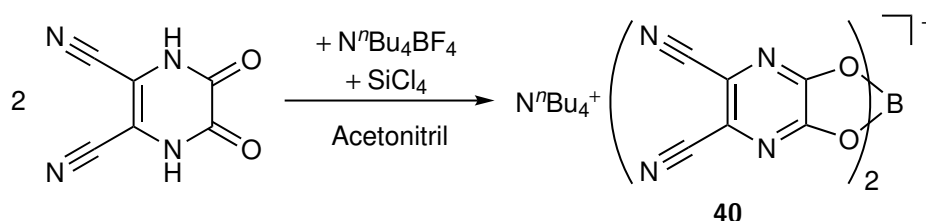
$^7\text{Li-NMR}$ (DMSO- d_6 , 116,7 MHz): δ /ppm = -0,73.

$^{11}\text{B-NMR}$ (DMSO- d_6 , 128,3 MHz): δ /ppm = 12,0.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{12}\text{BN}_8\text{O}_4^-$ (Anion): 331,0143, gefunden: 331,0141.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2960 w br, 2264 w, 2238 w, 1598 m, 1580 m, 1514 m, 1503 vs, 1454 w, 1364 s, 1273 s, 1234 w, 1190 vw, 1140 s, 1093 vs, 1040 vs, 1021 w, 911 m, 894 vw, 867 w, 849 w, 798 m, 733 w, 705 vw, 560 w, 548 w, 473 w, 439 s.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Überschichten einer DME-Lösung von Verbindung **39** mit Hexan erhalten.

7.5.7 Darstellung von Tetrabutylammoniumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat 40^[325]

Experimenteller Teil

1,51 g (9,31 mmol, 2,00 eq.) 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril und 1,53 g (4,66 mmol, 1,00 eq.) Tetrabutylammoniumtetrafluorborat wurden in 40 ml Acetonitril gelöst und kräftig gerührt. 870 mg (5,12 mmol, 1,10 eq.) Siliciumtetrachlorid in Acetonitril (20,09% w/w) wurden über 15 min tropfenweise hinzugegeben und die Lösung für weiter 15 h gerührt. Das Gesamtvolumen der Lösung wurde auf etwa 10 ml im Feinvakuum verringert und das Reaktionsgemisch erwärmt, bis alle Bestandteile gelöst waren. Durch Lagern bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierten farblose Nadeln. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Feinvakuum wurden 740 mg (1,29 mmol, 28%) Tetrabutylammoniumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **40** erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 0,96 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3\text{ Hz}$, CH_3), 1,35 (tq, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3, 7,3\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1,60 (tt, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3, 8,3\text{ Hz}$, NCH_2CH_2), 3,08 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8,5\text{ Hz}$, NCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 13,8 (CH_3), 20,4 (CH_2CH_3), 24,4 (NCH_2CH_2), 59,4 (NCH_2), 115,8 (CN), 124,7 (CN), 157,9 (NCO).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN , 128,3 MHz): δ /ppm = 12,9.

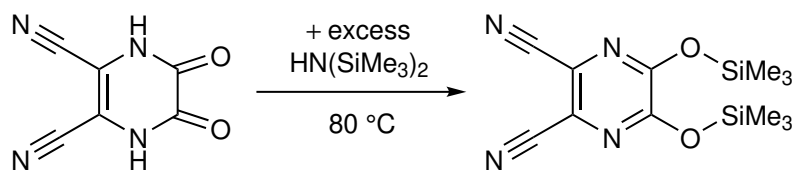
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$ (Kation): 242,2842, gefunden: 242,2836.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{12}\text{BN}_8\text{O}_4^-$ (Anion): 331,0143, gefunden: 331,0142.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2964 m, 2932 w, 2874 w, 2235 w, 1591 s, 1489 vs, 1354 vs, 1270 s, 1234 m, 1091 vs, 1064 vs, 927 m, 910 m, 877 m, 801 w, 756 vw, 738 vw, 727 s, 705 w, 559 w, 544 w, 514 vw, 472 vw, 435 s.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{BN}_9\text{O}_4$ ($573,45\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 58,64, H 6,33, N 21,98 gefunden: C 58,38, H 6,34, N 21,98.

7.5.8 Darstellung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin-5,6-dicarbonitril



950 mg (5,86 mmol, 1,0 eq.) 2,3-Dioxo-5,6-pyrazindicarbonitril wurden in 6,0 ml (4,7 g, 29 mmol, 4,9 eq.) Hexamethyldisilazan suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 2 d

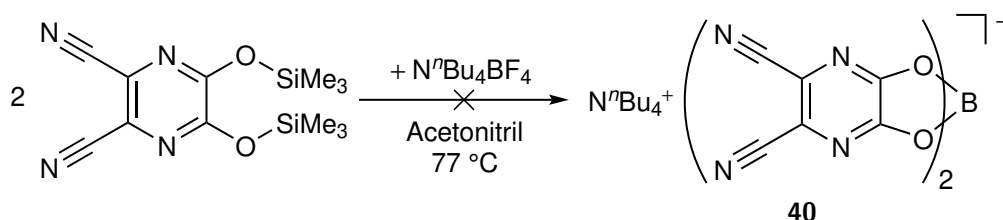
bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Rückstand sublimiert (70 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar). 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin-5,6-dicarbonitril wurde in Form farbloser Kristalle erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300,2 MHz): δ /ppm = 0,16 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75,5 MHz): δ /ppm = -0,4 (CH_3), 113,8 (CCN), 123,5 (CCN), 151,8 (NCO).

7.5.9 Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin-5,6-dicarbonitril mit Tetrabutylammoniumtetrafluorborat

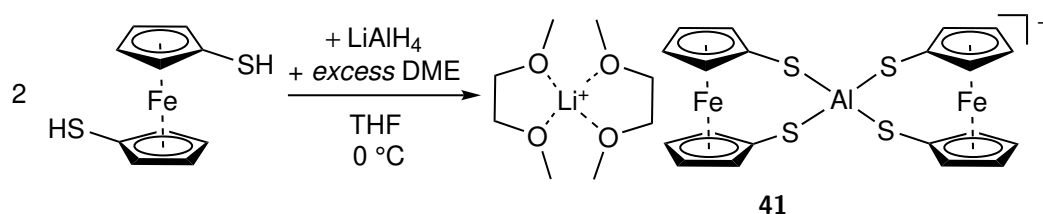


38 mg (0,12 mmol, 1,9 eq.) 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin-5,6-dicarbonitril und 20 mg (63 μmol , 1,0 eq.) Tetrabutylammoniumtetrafluorborat wurden in 4 ml Acetonitril gelöst und für 44 h bei 77 °C gerührt. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum weist ein breites Multiplett bei -143,7 ppm auf, das weder der Verschiebung vom Tetrafluorboratanion (-150,7 ppm) noch der von Me_3SiF (-157,3 ppm) entspricht. Das Signal weist auf eine nicht vollständige Reaktion und eine Substitution von zwei Fluoridoliganden durch eine Bis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)einheit hin.

Analytik

$^{19}\text{F-NMR}$ (CH_3CN , 128,3 MHz): δ /ppm = -143,7 (m, 98%).

7.5.10 Darstellung von Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat 41



102 mg (408 μmol , 2 eq.) 1,1'-Ferrocendithiol wurden in 3,0 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurde eine Lösung von 8 mg (0,2 mmol, 1 eq.) Lithiumaluminiumhydrid in 8,0 ml THF hinzugegeben. Die Lösung wurde 2 h gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Die Suspension wurde filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit 2,0 ml Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde in 5,0 ml DME gelöst und mit Hexan überschichtet. Nach der Kristallisation wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 62 mg (87 μmol , 40%) Bis(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat **41** als gelber Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 500,1 MHz): δ /ppm = 3,23 (s, 12H, CH_3), 3,43 (s, 8H, CH_2), 4,11 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 1,7$ Hz, CH_α), 4,56-4,57 (m, 8H, CH_β).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 75,5 MHz): δ /ppm = 58,7 (CH_3), 67,5 (CH_β), 72,3 (CH_2), 74,8 (CH_α), 87,0 (C_i).

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- d_8 , 194,4 MHz): δ /ppm = -0,29.

$^{11}\text{Al-NMR}$ (THF- d_8 , 130,3 MHz): δ /ppm = 146,3.

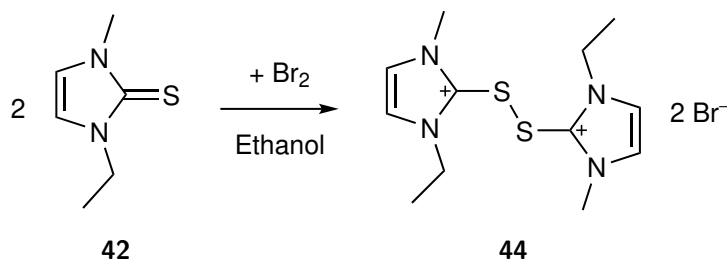
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3076 vw, 3000 vw, 2938 w sh, 2833 w, 1471 w, 1460 w, 1446 w, 1411 m, 1383 vw, 1364 m, 1325 vw, 1273 vw, 1243 w, 1188 m, 1154 m, 1102 m, 1065 vs, 1023 s, 891 m, 864 s, 831 w, 804 s, 616 vw, 575 w, 549 w, 518 vs, 497 vs, 472 m, 453 vs, 404 m.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{AlFe}_2\text{LiO}_4\text{S}_4$ (710,44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 47,34, H 5,11, S 18,05 gefunden: C 46,65, H 4,91, S 17,98.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden durch Überschichten einer DME-Lösung mit Pentan erhalten.

7.6 Oxidation von 1,3-Dialkyl-2*H*-imidazol-2-chalkogenonen und Tripyrrolidinylphosphinchalkogeniden

7.6.1 Darstellung von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **44**



In Anlehnung an die von ARDUENGO *et al.* beschriebene Darstellung von Dithio[di(1,3-dimethylimidazolium)]dibromid.^[348]

315 mg (2,21 mmol, 2,03 eq.) 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-thion **42** wurden in 5,0 ml Ethanol gelöst und 174 mg (1,09 mmol, 1,00 eq.) Brom wurden über 10 min hinzugegossen. Die entstandene Suspension wurde für 2 h gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Es wurden 472 mg (1,06 mmol, 96%) Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **44** als blassgelber Feststoff erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₃OD, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,48 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, CH₂CH₃), 3,74 (s, NCH₃), 4,21 (q, 4H, $^3J_{HH} = 7,3$ Hz, CH₂CH₃), 7,83 (d, 2H, $^3J_{HH} = 2,4$ Hz, H4/5), 7,91 (d, 2H, $^3J_{HH} = 2,0$ Hz, H4/5).

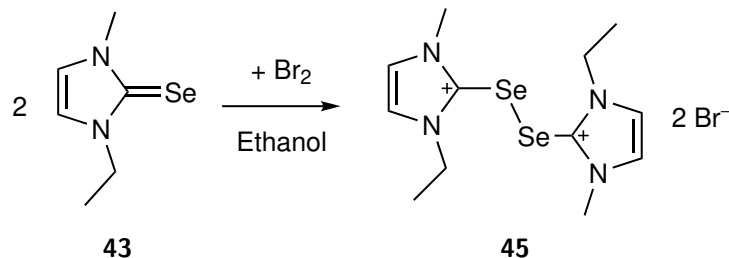
¹³C-NMR (CD₃OD, 75,5 MHz): δ /ppm = 15,2 (CH₂CH₃), 36,8 (NCH₃), 46,3 (CH₂CH₃), 124,9 (C4/5), 127,0 (C4/5). C2 konnte nicht detektiert werden.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3130 w, 3079 w, 3049 vw, 2990 vw sh, 2878 vw, 1738 vw, 1641 vw, 1561 m, 1498 s, 1460 w, 1444 m, 1404 m, 1381 m, 1351 w, 1328 vw, 1274 s, 1235 vs, 1177 w, 1123 m, 1102 w, 1088, w, 1049 vw, 1032 m, 956 w, 871 w, 810 m, 773 vs, 736 vw, 720 s, 675 vs, 635 w, 609 m, 589 vw, 570 vw, 535 vw, 519 vw, 495 m, 480 w, 454 vw, 435 m, 421 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₂H₂₀Br₂N₄S₂ (444,25 g·mol⁻¹): C 32,44, H 4,54, N 12,61, S 14,44 gefunden: C 33,15, H 4,67, N 13,18, S 14,83.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer Methanollösung erhalten, die mit Diethylether überschichtet wurde.

7.6.2 Darstellung von Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]-dibromid **45**



In Anlehnung an die von BIGOLI *et al.* beschriebene Darstellung von Diseleno[di(1,3-dimethylimidazolium)]dibromid.^[349]

280 mg (1,48 mmol, 1,95 eq.) 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-selenon **43** wurden in 5,0 ml Ethanol gelöst und 121 mg (757 μmol , 1,00 eq.) Brom wurden über 10 min hinzugegropft. Die Lösung wurde 2 h gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 275 mg (511 μmol , 69%) Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **45** als gelber Feststoff erhalten.

Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung von 2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolyliden **48** wurden durch Kühlen der filtrierten Ethanollösung erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₃OD, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,45 (t, 6H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, CH₂CH₃), 3,70 (s, 6H, NCH₃), 4,18 (q, 4H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, CH₂CH₃), 7,81 (d, 2H, ³J_{HH} = 1,6 Hz, H4/5), 7,89 (d, 2H, ³J_{HH} = 1,7 Hz, H4/5).

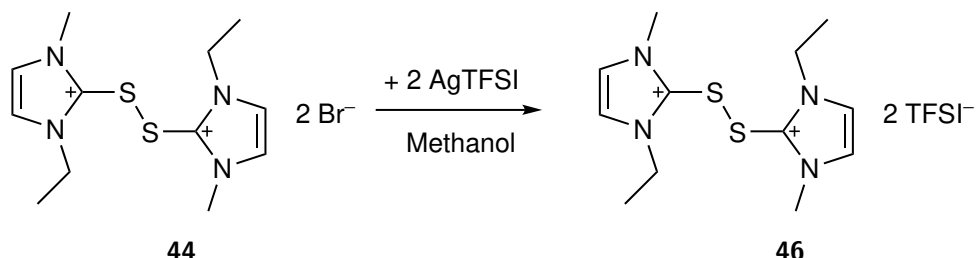
¹³C-NMR (CD₃OD, 75,3 MHz): δ /ppm = 15,4 (CH₂CH₃), 38,1 (NCH₃), 47,6 (CH₂CH₃), 125,1 (C4/5), 127,2 (C4/5). C2 konnte nicht detektiert werden.

⁷⁷Se-NMR (CD₃OD, 75,5 MHz): δ /ppm = 345,7.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3129 w, 3063 m sh, 2940 w, 1740 vw, 1640 vw, 1558 m, 1488 s, 1443 m sh, 1385 m, 1353 w, 1329 m, 1269 m, 1225 vs, 1154 m, 1117 m, 1093 m, 1028 m, 960 w, 873 w, 767 vs, 720 s, 665 vs, 631 vw, 601 w, 470 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₂H₂₀Br₂N₄Se₂ (538,05 g·mol⁻¹): C 26,79, H 3,75, N 10,41 gefunden: C 26,79, H 3,83, N 10,27.

7.6.3 Darstellung von Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **46**



Zu einer Lösung von 70 mg (0,16 mmol, 1,0 eq.) Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **44** in 1,0 ml Methanol wurde eine Lösung von 122 mg (314 μ mol, 2,0 eq.) AgTFSI in 1,0 ml Methanol gegeben. In Abwesenheit von Licht wurde die entstandene Suspension 2 h gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt. Es wurden 72 mg (85 μ mol, 53%) Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **46** als blassgelbes Pulver erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 300,2 MHz): δ /ppm = 1,39 (t, 6H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, CH₂CH₃), 3,68 (s, 6H, NCH₃), 4,11 (q, 4H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, CH₂CH₃), 7,63 (d, 2H, ³J_{HH} = 1,8 Hz, H4/5), 7,67 (d, 2H, ³J_{HH} = 2,0 Hz, H4/5).

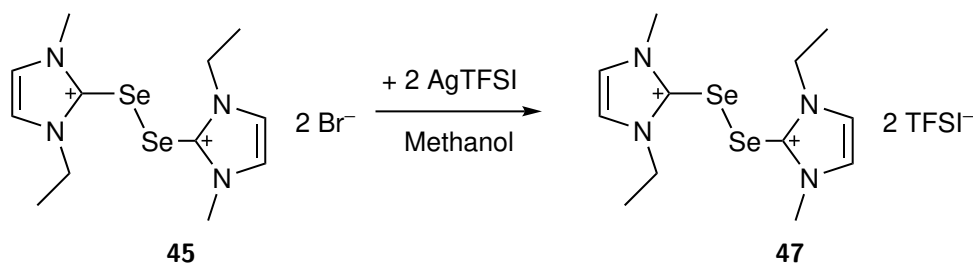
¹³C-NMR (CD₃CN, 75,5 MHz): δ /ppm = 15,4 (CH₂CH₃), 37,4 (NCH₃), 46,5 (CH₂CH₃), 121,0 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz, CF₃), 125,7 (C4/5), 127,9 (C4/5). C2 konnte nicht detektiert werden.

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 282,4 MHz): δ /ppm = -81,1.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3171 vw, 3145 w sh, 2962 vw, 1561 w, 1498 w, 1461 vw, 1450 vw, 1415 vw, 1391 s, 1347 s, 1277 vw, 1261 vw, 1224 w, 1178 vs, 1135 s, 1050 vs, 883 vw, 788 s, 766 m, 739 m, 723 vw, 679 w, 660 w, 610 vs, 568 s, 512 s, 410 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₁₆H₂₀F₁₂N₆O₈S₆ (844,71 g·mol⁻¹): C 22,75, H 2,39, N 9,95, S 22,77 gefunden: C 22,04, H 2,66, N 9,18, S 22,51.

7.6.4 Darstellung von Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]-di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **47**



145 mg (269 μmol , 1,00 eq.) Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **45** und 220 mg (567 μmol , 2,10 eq.) AgTFSI wurden in je 5,0 ml Methanol gelöst. Die [AgTFSI]-Lösung wurde tropfenweise zu der Bromidlösung gegeben, bis keine weitere Bildung von Silberbromid beobachtet wurde. In Abwesenheit von Licht wurde die entstandene Suspension 30 min gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt, der Rückstand mit DCM (2 \times 5,0 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 202 mg (215 μmol , 80%) Diseleno[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **47** als gelboranger Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,36 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, CH_2CH_3), 3,66 (s, 6H, NCH_3), 4,09 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, CH_2CH_3), 7,65 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, H4/5), 7,69 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, H4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 15,6 (CH_2CH_3), 38,7 (NCH_3), 47,7 (CH_2CH_3), 121,0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 322$ Hz, CF_3), 126,1 (C4/5), 128,2 (C4/5), 133,6 (C2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 282,4 MHz): δ /ppm = -79,4.

$^{77}\text{Se-NMR}$ (CD_3CN , 95,4 MHz): δ /ppm = 385,5.

ESI-MS(+): $m \cdot z^{-1}$ (relative Häufigkeit): 162,4 (24), 190,2 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Se}$] $^+$, 660 (25) [M-TFSI] $^+$.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Se}^+$ (0,5 Kationen): 190,0005, gefunden: 190,0004.

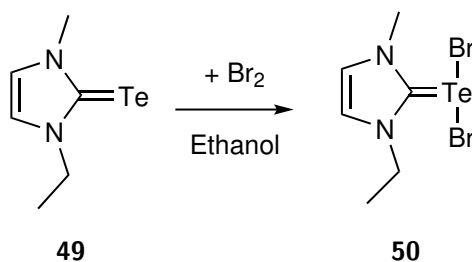
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{Se}_2^+$ (1 Kation + Anion): 659,9186, gefunden: 659,9190.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ (Anion): 279,9178, gefunden: 279,9180.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3164 w, 3143 w sh, 2993 vw, 1560 w, 1493 w, 1455 w, 1418 vw, 1338 s, 1273 vw, 1178 vs, 1132 s, 1091 w, 1048 vs, 871 vw, 792 w, 770 m, 740 m, 718 m, 676 w, 656 vw, 609 vs, 568 s, 512 s, 408 m.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{16}H_{20}F_{12}N_6O_8S_4Se_2$ ($938,51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):
C 20,48, H 2,15, N 8,95, S 13,66 gefunden: C 20,16, H 2,15, N 9,19, S 14,16.

7.6.5 Umsetzung von 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-tellon **49** mit Brom

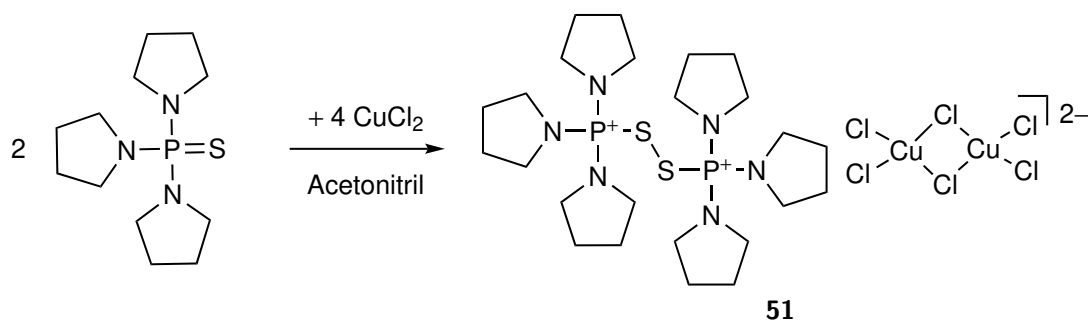


155 mg (652 μmol , 1,0 eq.) 1-Ethyl-3-methyl-2*H*-imidazol-2-tellon **49** wurden in 5 ml Ethanol gelöst und 51 mg (0,33 mmol, 0,5 eq.) Brom wurden tropfenweise hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde 2 h gerührt, filtriert und die gelbe Lösung bei -10°C gelagert, wobei sich wenige hellgelbe Kristalle bildeten.

Analytik

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung von 2-(Dibromotelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolyliiden **50** wurden aus der filtrierten Ethanollösung erhalten.

7.6.6 Darstellung von Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **51**



In Anlehnung an die von SLINKARD *et al.* beschriebene Darstellung von Dithio[bis(trimethylphosphonium)]hexachloridodicuprat.^[364,365]

666 mg (2,44 mmol, 2,00 eq.) Tripyrrolidinylphosphinsulfid wurden in 3,0 ml Acetonitril gelöst und 670 mg (4,98 mmol, 4,08 eq.) Kupferdichlorid wurden portionsweise über 30 min hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h gerührt. Nach Absetzen des Feststoffs wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 717 mg (809 μmol , 66%) Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **51** als dunkelroter mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Analytik

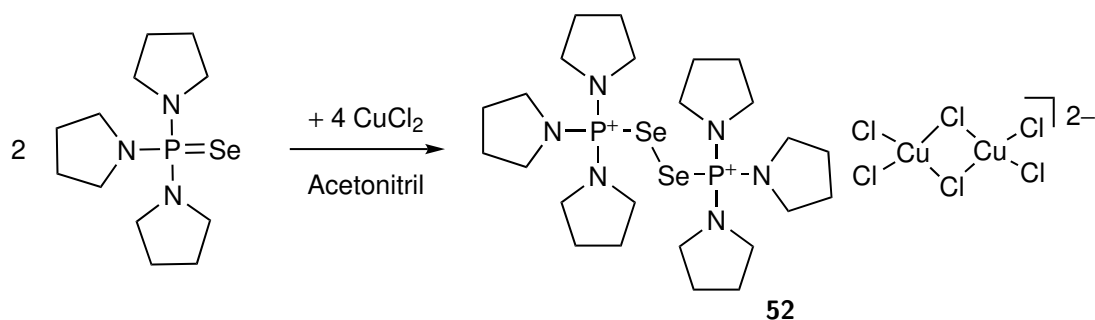
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 2,20 (br, 24H, NCH_2CH_2), 3,63 (br, 24H, NCH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$: (CD_3CN , 101,3 MHz): δ /ppm = 43,3.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2963 m, 2880 m, 1481 vw, 1456 w, 1337 w, 1298 vw, 1253 m, 1214 s, 1133 s, 1067 vs sh, 1020 vs, 963 w, 915 m, 856 m, 762 vw, 735 vw, 655 vw, 617 vw, 601 vw, 559 vs, 532 vs, 464 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_2$ ($886,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 32,51, H 5,46, N 9,48, S 7,23 gefunden: C 32,22, H 5,35, N 9,52, S 6,39.

7.6.7 Darstellung von Diseleno[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **52**



838 mg (2,62 mmol, 2,00 eq.) Tripyrrolidinylphosphinselenid und 703 mg (5,23 mmol, 4,00 eq.) Kupferdichlorid wurden in 10 ml Acetonitril gelöst und für 3 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zwei Mal mit 5,0 ml Acetonitril gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 403 mg (411 μmol , 31%) Diseleno[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **52** als rotes Pulver erhalten.

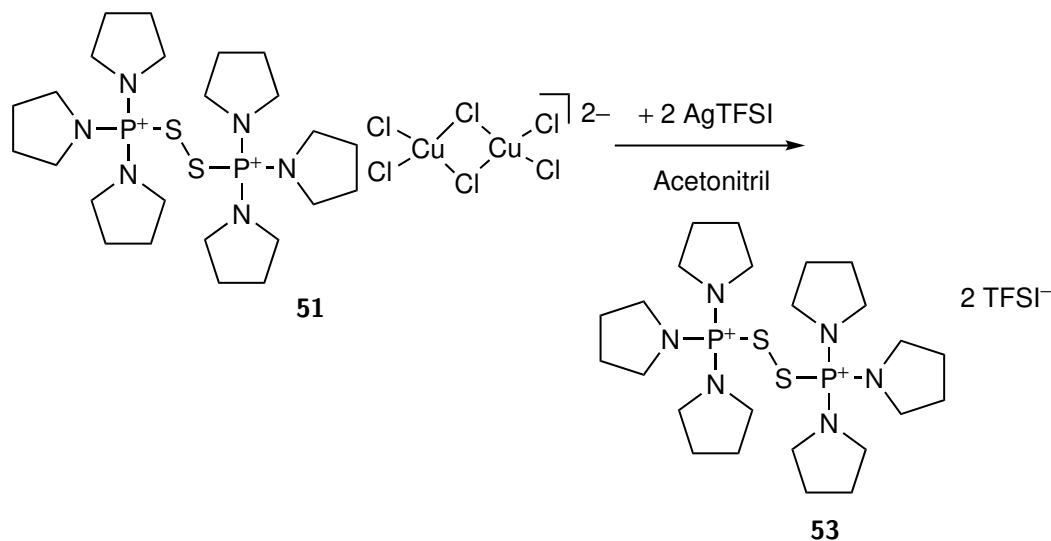
Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 2,12 (br, 24H, NCH_2CH_2), 3,53 (br, 24H, NCH_2).

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{24}H_{48}Cl_6Cu_2N_6P_2Se_2$ ($980,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 29,40, H 4,94, N 8,57 gefunden: C 29,37, H 4,97, N 8,80.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus Acetonitril erhalten.

7.6.8 Darstellung von Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]-di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **53**



240 mg (270 μmol , 1,00 eq.) Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **51** wurden in 2,0 ml Acetonitril gelöst. In Abwesenheit von Licht wurde eine Lösung von 210 mg (541 μmol , 2,00 eq.) AgTFSI in 2,0 ml Acetonitril hinzugegeben und die Suspension für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden 290 mg (262 μmol , 97%) Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **53** als braunes Glas erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300,2 MHz): δ /ppm = 2,06 (t, 24H, $^3J_{HH} = 6,5 \text{ Hz}$, NCH_2CH_2), 3,16 (m, 24H, NCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75,5 MHz): δ /ppm = 26,7 (d, $^3J_{CP} = 4,3 \text{ Hz}$, NCH_2CH_2), 49,7 (NCH_2). Das Signal der CF_3 -Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nicht detektiert.

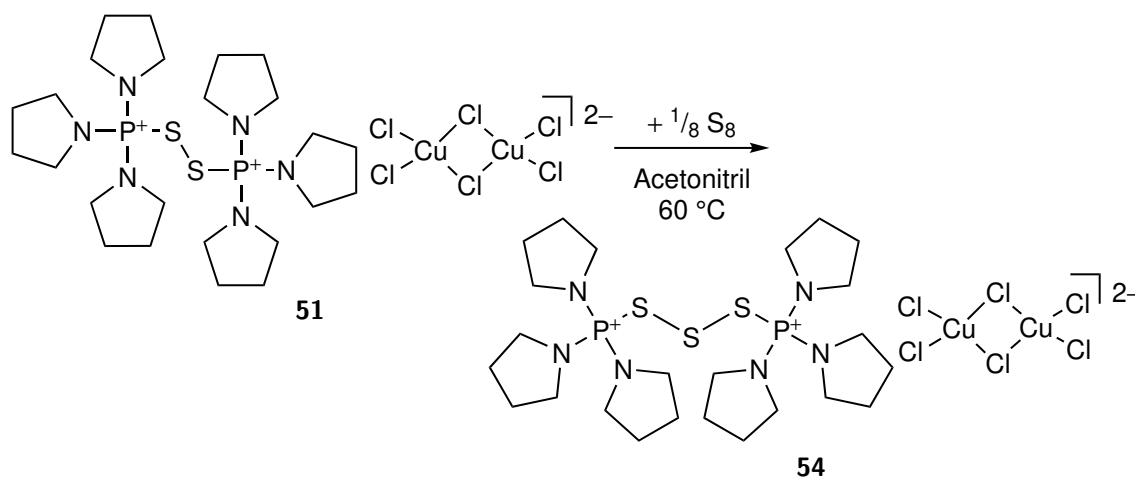
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101,3 MHz): δ /ppm = 41,9.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 282,4 MHz): δ /ppm = -80,1.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3141 \text{ vw sh}, 2977 \text{ w}, 2884 \text{ w}, 1453 \text{ w}, 1348 \text{ s}, 1330 \text{ w}, 1176 \text{ vs}, 1130 \text{ vs}, 1092 \text{ s}, 1052 \text{ vs}, 1019 \text{ s}, 915 \text{ m}, 844 \text{ m}, 788 \text{ m}, 763 \text{ w}, 740 \text{ m}, 652 \text{ vw}, 611 \text{ s}, 599 \text{ m}, 568 \text{ s}, 533 \text{ m}, 508 \text{ s}, 443 \text{ vw}, 408 \text{ w}.$

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_6$ ($1107,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 30,38, H 4,37, N 10,12, S 17,38 gefunden: C 30,09, H 4,42, N 10,12, S 17,44.

7.6.9 Darstellung von Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **54**



150 mg (169 μmol , 1,00 eq.) Dithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **51** wurden in 5,0 ml Acetonitril gelöst und 6,2 mg (0,19 mol, 0,11 eq.) Schwefel wurden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 8 h bei 60°C gerührt. Beim Abkühlen auf -26°C kristallisierten 130 mg (142 μmol , 84%) Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **54** in Form von dunkelroten Blöcken aus.

Analytik

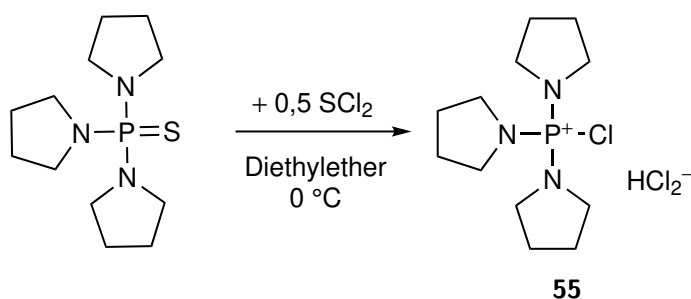
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): $\delta / \text{ppm} = 2,16$ (br, 24H, NCH_2CH_2), 3,65 (br, 24H, NCH_2).

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2964 \text{ m}, 2872 \text{ m}, 1446 \text{ w sh}, 1335 \text{ w}, 1297 \text{ vw}, 1257 \text{ w}, 1205 \text{ m}, 1130 \text{ m}, 1069 \text{ vs sh}, 1018 \text{ vs}, 963 \text{ w}, 912 \text{ w}, 843 \text{ m}, 766 \text{ w}, 734 \text{ vw}, 701 \text{ vw}, 667 \text{ vw}, 634 \text{ vw}, 617 \text{ vw}, 577 \text{ s}, 558 \text{ s}, 532 \text{ vs}, 470 \text{ s}.$

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_3$ ($918,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 31,38, H 5,27, N 9,15, S 10,47 gefunden: C 31,62, H 5,25, N 9,20, S 9,41.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus Acetonitril erhalten.

7.6.10 Umsetzung von Tripyrrolidinylphosphinsulfid mit Schwefeldichlorid



265 mg (969 μmol , 1,0 eq.) Tripyrrolidinylphosphinsulfid wurden in 5,0 ml Diethylether gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 50 mg (0,49 mmol, 0,51 eq.) frisch destilliertem Schwefeldichlorid in 3,0 ml Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 30 min gerührt, die entstandene Suspension zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Der Rückstand wurde in 3,0 ml THF aufgenommen, mit Diethylether überschichtet und bei $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Chlorotripyrrolidinylphosphoniumhydrogendichlorid **55** kristallisierte in geringen Mengen als farbloser Feststoff.

Analytik

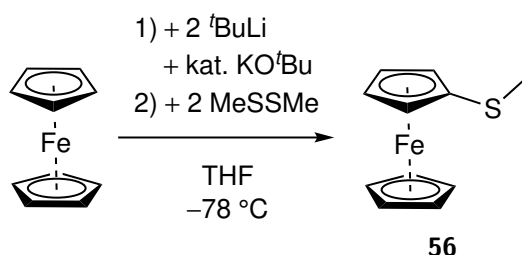
XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung von wurden aus einem THF/Diethylether-Gemisch erhalten.

7.7 Neue ferrocenylsubstituierte Sulfoniumsalze für den Einsatz als Redoxmediator

7.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von ferrocenylsubstituierten Sulfoniumsalzen

Eine Mischung eines Alkylferrocenylsulfids mit einem Überschusses Alkylbis(trifluormethylsulfonyl)imid wurde auf die angegebene Temperatur für die angegebene Reaktionszeit erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend in Acetonitril aufgenommen. Es wurden zwei Spatelspitzen Aktivkohle, die zuvor bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet wurde, hinzugegeben und die Suspension wurde 1 h gerührt. Nach Absetzen der Aktivkohle wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet.

7.7.2 Darstellung von Ferrocenylmethylsulfid **56**^[384]

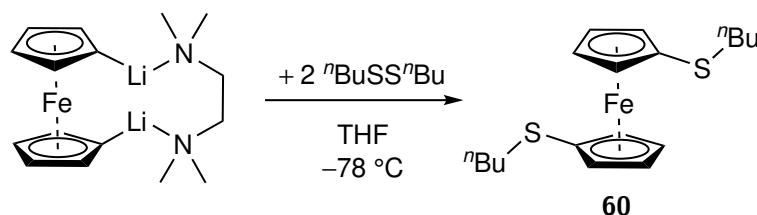


In Anlehnung an eine Synthese von DITER *et al.*^[449]

Eine Lösung von 3,00 g (16,1 mmol, 1,0 eq.) Ferrocen und 260 mg (2,31 mmol, 0,14 eq.) Kalium-*tert*-butanolat in 150 ml THF wurde auf -78°C gekühlt und 17,5 ml einer *tert*-Butyllithiumlösung ($1,83 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 32,0 mmol, 2,0 eq.) in Pentan wurden über 15 min tropfenweise hinzugegeben. Die Suspension wurde 1 h bei -78°C gerührt und über 2 min mit 3,3 ml (3,5 g, 37 mmol, 2,3 eq.) Dimethyldisulfid versetzt. Nachdem sich alle festen Bestandteile gelöst hatten, wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde weitere 18 h gerührt, 30 ml einer wässrigen Natriumhydroxidlösung ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wurden hinzugegeben und die organische Phase wurde separiert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($3 \times 30 \text{ ml}$) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit je 75 ml Wasser und einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand destillativ (49°C - 60°C , $\leq 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) gereinigt. 2,88 g (12,4 mmol, 77%) Ferrocenylmethylsulfid **56** wurden als oranges Öl erhalten.

Die analytischen Daten entsprechen denen, die in der Literatur beschrieben wurden.^[449]

7.7.3 Darstellung von 1,1'-Di(butylthio)ferrocen **60**^[384]



Die Verbindung wurde bereits von SATO *et al.* über eine andere Route dargestellt.^[386] Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 790 mg (2,51 mmol, 1,00 eq.) 1,1'-Dilithioferrocen · TMEDA in 5,0 ml THF wurden 912 mg (5,12 mmol, 2,04 eq.) Dibutyldisulfid über 10 min gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 15 h gerührt. Nach Zugabe von 5,0 ml Wasser wurde die organische Phase isoliert und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert ($3 \times 10\text{ ml}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die weitere Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (Hexan/Diethylether im Verhältnis 100/0 mit einem Gradient zum Verhältnis 90/10) mithilfe des BÜCHI SEPACORE PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY-Systems. 460 mg (1,27 mmol, 51%) 1,1'-Di(butylthio)ferrocen **60** wurden als orangerotes Öl erhalten.

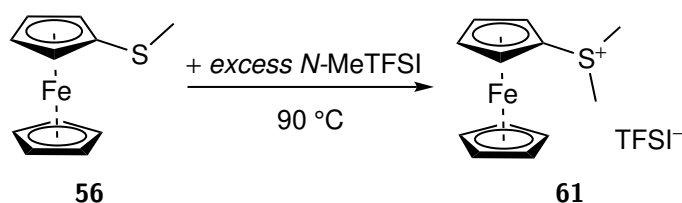
Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 300,2 MHz): δ /ppm = 0,88 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7,2\text{ Hz}$, CH₃), 1,39 (tq, 4H, $^3J_{HH} = 7,2, 7,2\text{ Hz}$, CH₂CH₃), 1,44-1,54 (m, 4H, SCH₂CH₂), 2,61 (t, 4H, $^3J_{HH} = 7,2\text{ Hz}$, SCH₂), 4,21 (t, 4H, $^3J_{HH} = 1,8\text{ Hz}$, CH_{α/β}), 4,25 (t, 4H, $^3J_{HH} = 1,8\text{ Hz}$, CH_{α/β}).

¹³C-NMR (CD₃CN, 75,5 MHz): δ /ppm = 13,9 (CH₃), 22,4 (CH₂CH₃), 32,6 (CH₂CH₂), 37,2 (SCH₂), 71,2 (CH_{α/β}), 74,9 (CH_{α/β}), 83,3 (C_i).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₈H₂₆FeS₂H⁺: 363,0898, gefunden: 363,0869.

7.7.4 Darstellung von Ferrocenyldimethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **61**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 251 mg (1,08 mmol, 1,00 eq.) Ferrocenylmethylsulfid **56** und 440 mg (1,49 mmol, 1,38 eq.) *N*-MeTFSI bei 90 °C für 18 h. Es wurden 463 mg (878 μ mol, 81%) Ferrocenyldimethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfon-yl)imid **61** als gelboranges Öl erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 3,03 (s, 6H, CH_3), 4,47 (s, 5H, CH_{Cp}), 4,72 (t, 2H, $^3J_{HH} = 2,0$ Hz, CH_β), 4,81 (t, 2H, $^3J_{HH} = 2,0$ Hz, CH_α).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 31,0 (CH_3), 70,0 (C_α), 71,8 (C_{Cp}), 73,6 (C_β), 75,1 (C_i), 121,0 (q, $^1J_{CF} = 308,7$ Hz, CF_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 282,4 MHz): δ /ppm = -81,0.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FeS}^+$ (Kation): 247,0239, gefunden: 247,0240.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ (Anion): 279,9178, gefunden: 279,9178.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3110 vw, 3029 vw, 2937 vw, 1415 w, 1346 s, 1327 m, 1225 w, 1176 vs, 1132 vs, 1107 w, 1050 vs, 998 m, 885 w, 825 m, 787 m, 762 w, 739 m, 653 w, 611 s, 599 s, 569 s, 504 s, 490 s, 442 m, 408 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{S}_3$ (512,27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 31,89, H 2,87, N 2,66, S 18,24 gefunden: C 31,84, H 2,84, N 2,90, S 18,55.

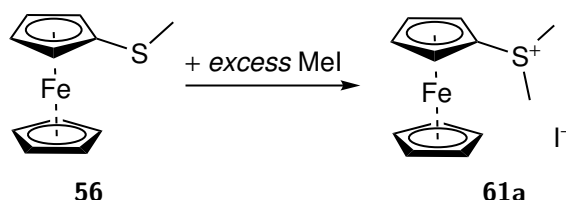
Glasübergangstemperatur: -44,6 °C (DSC, 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 238 °C (exotherm, 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

CV: $E_{1/2} = 530$ mV (10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{max} = 431$ nm ($\epsilon = 177(2)$ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.7.5 Darstellung von Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a** nach Knox *et al.*^[247]

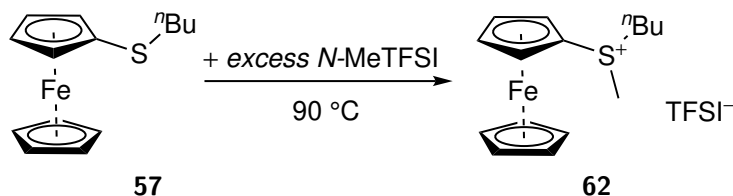


0,20 ml (46 mg, 3,2 mmol, 74 eq.) Iodmethan wurden zu 10 mg (43 μ mol, 1,0 eq.) Ferrocenylmethylsulfid **56** gegeben und das Reaktionsgemisch bei -12 °C gelagert. Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a** wurde in Form blassgelber Plättchen erhalten.

Analytik

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer Iodmethanolösung erhalten.

7.7.6 Darstellung von Butylferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **62**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 175 mg (638 μmol , 1,00 eq.) Butylferrocenylsulfid **57** und 628 mg (2,13 mmol, 3,33 eq.) *N*-MeTFSI bei 90 °C für 44 h. Es wurden 363 mg (621 μmol , 97%) Butylferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **62** als oranges Öl erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 300,2 MHz): δ /ppm = 0,90 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7,2$ Hz, CH₂CH₃), 1,41 (tq, 2H, $^3J_{HH} = 7,4, 7,4$ Hz, CH₂CH₃), 1,53-1,64 (m, 2H, SCH₂CH₂), 3,12 (s, 3H, SCH₃), 3,17 (dt, 1H, $^2J_{HH} = 12,4$ Hz, $^3J_{HH} = 7,2$ Hz, SCH₂), 3,35 (dt, 1H, $^2J_{HH} = 12,4$ Hz, $^3J_{HH} = 7,8$ Hz, SCH₂'), 4,47 (s, 5H, CH_{Cp}), 4,72-4,77 (m, 3H, CH $_{\alpha'+\beta+\beta'}$), 4,82-4,83 (m, 1H, CH $_{\alpha}$).

¹³C-NMR (CD₃CN, 75,5 MHz): δ /ppm = 13,6 (CH₂CH₃), 21,9 (CH₂CH₃), 26,7 (SCH₂CH₂), 27,1 (SCH₃), 48,4 (SCH₂), 67,8 (C $_{\alpha}$), 71,9 (C $_{Cp}$), 73,1 (C $_i$), 73,2 (C $_{\alpha'}$), 73,8 (C $_{\beta+\beta'}$), 121,0 (d, $^1J_{CF} = 321,2$ Hz, CF₃). Das Signal der CF₃-Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nur als Dublett beobachtet.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ /ppm = 13,5 (CH₂CH₃), 21,3 (CH₂CH₃), 26,2 (SCH₂CH₂), 26,8 (SCH₃), 48,4 (SCH₂), 66,4 (C $_{\alpha}$), 71,1 (C $_{Cp}$), 71,8 (C $_i$), 72,4 (C $_{\alpha'}$), 72,9 (C $_{\beta}$), 73,2 (C $_{\beta'}$), 119,9 (d, $^1J_{CF} = 323,6$ Hz, CF₃). Das Signal der CF₃-Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nur als Dublett beobachtet.

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 282,4 MHz): δ /ppm = -78,9.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₁₅H₂₁FeS⁺ (Kation): 289,0709, gefunden: 289,0708.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₂F₆NO₄S₂⁻ (Anion): 279,9178, gefunden: 279,9178.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3112 w, 3032 vw, 2967 w, 2938 w, 2879 w, 1468 vw, 1416 w, 1347 s, 1329 m, 1226 w, 1176 vs, 1132 vs, 1107 w, 1050 vs, 1003 m, 982 w, 919

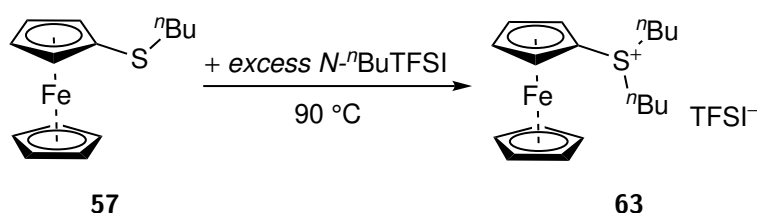
vw, 885 w, 828 m, 787 m, 762 w, 739 m, 653 w, 612 s, 599 s, 569 s, 507 s, 490 s, 460 w, 444 m, 408 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{17}H_{24}F_6FeNO_4S_3$ ($569,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 35,86, H 3,72, N 2,46, S 16,89 gefunden: C 35,67, H 3,71, N 2,61, S 16,98.

CV: $E_{1/2} = 531 \text{ mV}$ ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{max} = 435 \text{ nm}$ ($\epsilon = 175(4) \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.7.7 Darstellung von Dibutylferrocenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **63**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 158 mg ($577 \mu\text{mol}$, 1,00 eq.) Butylferrocenylsulfid **57** und 448 mg ($1,33 \text{ mmol}$, 2,30 eq.) $N\text{-}^{\text{nBu}}\text{TFSI}$ bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ für 44 h. Es wurden 328 mg ($536 \mu\text{mol}$, 93%) Dibutylferrocenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **63** als gelboranges Öl erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 0,95 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Hz}$, CH_3), 1,48 (tq, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4, 7,4 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1,64-1,75 (m, 4H, SCH_2CH_2), 3,30 (dt, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12,9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,8 \text{ Hz}$, SCH_2), 3,47 (dt, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12,9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7,6 \text{ Hz}$, SCH_2'), 4,46 (s, 5H, CH_{Cp}), 4,74 (br, 4H, $\text{CH}_{\alpha+\beta}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 13,6 (CH_3), 22,1 (CH_2CH_3), 27,0 (SCH_2CH_2), 45,0 (SCH_2), 70,7 ($\text{C}_{\alpha/\beta}$), 71,9 (C_{Cp}), 72,8 (C_i), 73,7 ($\text{C}_{\alpha/\beta}$), 121,0 (d, $^1J_{\text{CF}} = 320,0 \text{ Hz}$, CF_3). Das Signal der CF_3 -Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nur als Dublett beobachtet.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 282,4 MHz): δ /ppm = $-80,2$.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{FeS}^+$ (Kation): 331,1178, gefunden: 331,1171.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ (Anion): 279,9178, gefunden: 279,9174.

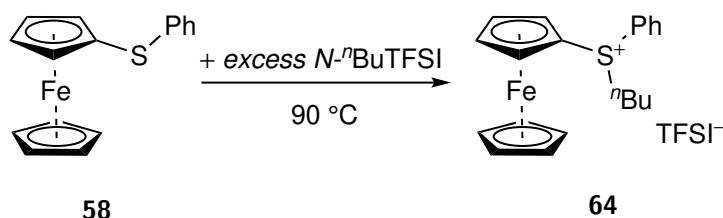
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3109 \text{ vw}, 2966 \text{ w}, 2937 \text{ w}, 2878 \text{ vw}, 1467 \text{ w}, 1415 \text{ w}, 1346 \text{ s}, 1329 \text{ m}, 1225 \text{ w}, 1177 \text{ vs}, 1133 \text{ vs}, 1108 \text{ w}, 1051 \text{ vs}, 1005 \text{ w}, 920 \text{ vw}, 885 \text{ vw}, 835 \text{ m}, 787 \text{ m}, 761 \text{ w}, 738 \text{ m}, 652 \text{ m}, 613 \text{ s}, 599 \text{ s}, 569 \text{ s}, 508 \text{ s sh}, 461 \text{ w}, 443 \text{ vw}, 405 \text{ vw}$.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{S}_3$ ($611,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 39,29, H 4,45, N 2,29, S 15,73 gefunden: C 38,79, H 4,38, N 2,47, S 16,09.

CV: $E_{1/2} = 525 \text{ mV}$ ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$ ($\epsilon = 191(6) \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.7.8 Darstellung von Butylferrocenylphenylsulfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid **64**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 225 mg (765 μmol , 1,00 eq.) Ferrocenylphenylsulfid **58** und 472 mg (1,40 mmol, 1,83 eq.) $N\text{-}^n\text{BuTFSI}$ bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ für 18 h. Es wurden 150 mg (238 μmol , 31%) Butylferrocenylphenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **64** als gelboranges Öl erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 500,1 MHz): $\delta / \text{ppm} = 0,91$ (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$, CH_3), 1,44-1,72 (m, 4H, CH_2CH_3 , SCH_2CH_2), 3,74-3,83 (m, 2H, SCH_2), 4,30 (s, 5H, CH_{Cp}), 4,72-4,75 (m, 2H, $\text{CH}_{\alpha+\beta}$), 4,77 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1,3, 2,6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\beta'}$), 4,97 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1,2, 2,6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\alpha'}$), 7,72 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,9 \text{ Hz}$, H_{meta}), 7,82 (tt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 1,2 \text{ Hz}$, H_{para}), 7,88 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,4 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 1,0 \text{ Hz}$, H_{ortho}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): $\delta / \text{ppm} = 13,6$ (CH_3), 21,9 (CH_2), 27,4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 48,0 (SCH_2), 70,8 (C_α), 71,0 ($\text{C}_{\alpha'}$), 72,1 (C_{Cp}), 73,6 ($\text{C}_{\beta'}$), 74,4 (C_β), 75,0 (C_i), 126,8 ($\text{C}_{\text{ipso}}(\text{Ph})$), 131,6 (C_{ortho}), 132,1 (C_{meta}), 135,8 (C_{para}). Das Signal der CF_3 -Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nicht detektiert.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 282,4 MHz): $\delta / \text{ppm} = -80,2$.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{FeS}^+$ (Kation): 351,0865, gefunden: 351,0864.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ (Anion): 279,9178, gefunden: 279,9173.

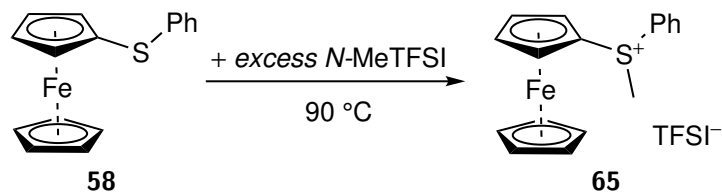
IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3112 vw, 2965 w, 2937 vw, 2878 vw, 1467 vw, 1447 w, 1416 vw, 1347 s, 1329 m, 1226 m, 1176 vs, 1132 s, 1108 w, 1050 s, 1022 w, 1000 w, 922 vw, 883 vw, 833 m, 787 m, 750 w, 739 m, 686 m, 652 w, 611 s, 598, s, 569 s, 499 m, 480 m, 433 vw, 405 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{S}_3$ ($631,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 41,85, H 3,67, N 2,22, S 15,23 gefunden: C 40,96, H 3,57, N 2,71, S 15,40.

CV: $E_{1/2} = 538 \text{ mV}$ ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{\text{max}} = 434 \text{ nm}$ ($\epsilon = 305(5) \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.7.9 Darstellung von Ferrocenylmethylphenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **65**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 212 mg (721 μmol , 1,00 eq.) Ferrocenylphenylsulfid **58** und 558 mg (1,89 mmol, 2,62 eq.) *N*-MeTFSI bei 90 °C für 18 h. Es wurden 283 mg (480 μmol , 67%) Ferrocenylmethylphenylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **65** als gelbes Öl erhalten, das über den Zeitraum eines Jahres auskristallisierte.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 3,46 (s, 3H, CH_3), 4,44 (s, 5H, CH_{Cp}), 4,75 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1,3, 2,6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\alpha/\beta}$), 4,79 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1,3, 2,7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\beta'}$), 4,81 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1,3, 2,0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\alpha/\beta}$), 4,96 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1,3, 2,6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_{\alpha'}$), 7,62-7,68 (m, 2H, CH_{meta}), 7,71-7,78 (m, 3H, CH_{ortho} , CH_{para}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 30,9 (CH_3), 68,5 ($\text{C}_{\alpha'}$), 72,1 (C_{Cp}), 72,4 ($\text{C}_{\alpha/\beta}$), 73,9 ($\text{C}_{\beta'}$), 74,6 ($\text{C}_{\alpha/\beta}$), 75,3 (C_i), 121,0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320,9 \text{ Hz}$, CF_3), 129,6 ($\text{C}_{\text{ipso(Ph)}}$), 130,1 (C_{meta}), 131,9 (C_{ortho}), 135,2 (C_{para}).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 282,4 MHz): δ /ppm = -80,1.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{FeS}^+$ (Kation): 309,0395, gefunden: 309,0395.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ (Anion): 279,9178, gefunden: 279,9173.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3112 w, 3032 vw, 2942 vw, 1478 vw, 1447 w, 1414 w, 1347 s, 1328 s, 1226 w, 1175 vs, 1131 vs, 1108 w, 1049 vs, 1000 w, 976 m, 883 w, 835 m, 787 m, 748 m, 739 m, 713 vw, 684 m, 652 w, 610 s, 598 s, 569 s, 498 s sh, 477 s, 448 w, 433 m, 405 vw.

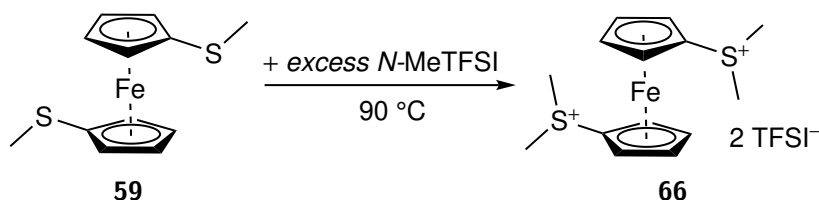
Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{S}_3$ (589,37 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 38,72, H 2,91, N 2,38, S 16,32 gefunden: C 38,80, H 2,82, N 2,54, S 16,88.

Schmelzpunkt: 55 °C (optisch, 1,0 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

CV: $E_{1/2}$ = 548 mV (10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: λ_{max} = 437 nm (ϵ = 303(1) $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.7.10 Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **66**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 147 mg (529 μmol , 1,00 eq.) 1,1'-Di(methylthio)ferrocen **59** und 569 mg (1,93 mmol, 3,65 eq.) *N*-MeTFSI bei 90 °C für 18 h. Es wurden 318 mg (366 μmol , 69%) 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **66** als gelboranger Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 3,07 (s, 12H, CH_3), 4,98 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, CH_β), 5,09 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, CH_α).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 30,6 (CH_3), 72,5 (C_α), 75,7 (C_β), 78,3 (C_i), 120,9 (d, $^1J_{\text{CF}} = 322,2$ Hz, CF_3). Das Signal der CF_3 -Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nur als Dublett beobachtet.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 282,4 MHz): δ /ppm = -80,7.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{S}_4^+$ (Kation + 1 Anion): 587,9524 gefunden: 587,9523.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ (Anion): 279,9178 gefunden: 279,9172.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3117 w, 3033 w, 2943 vw, 1419 w, 1344 s, 1327 w, 1223 vw, 1172 vs, 1135 s, 1049 vs, 1000 m, 891 w, 871 w, 837 m, 790 m, 763 w, 740 m, 609 s, 569 s, 513 s, 438 vw, 409 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{18}H_{20}F_{12}FeN_2O_8S_6$ ($868,58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 24,89, H 2,32, N 3,23, S 22,15 gefunden: C 24,90, H 2,36, N 3,25, S 22,59.

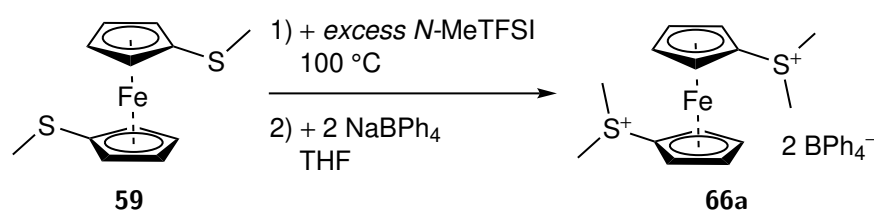
Schmelzpunkt: $84 \text{ }^\circ\text{C}$ (optisch, $1,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): $206 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

CV: $E_{1/2} = 1001 \text{ mV}$ ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{max} = 439 \text{ nm}$ ($\epsilon = 305(44) \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.7.11 Darstellung von 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a**^[384]



Zu 102 mg ($367 \mu\text{mol}$, 1,00 eq.) 1,1'-Di(methylthio)ferrocen **59** wurden 353 mg ($1,19 \text{ mmol}$, 3,25 eq.) *N*-MeTFSI gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 10 ml Pentan gewaschen und das erhaltene Öl bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet. Das Öl wurde in 5,0 ml THF gelöst und 252 mg ($734 \mu\text{mol}$, 2,00 eq.) Natriumtetraphenylborat wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 2,0 ml Stickstoff-gesättigtem Wasser gewaschen, alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus einem Acetonitril/THF/Diethylether-Gemisch umkristallisiert. Es wurden 72 mg ($71 \mu\text{mol}$, 19%) des THF-Addukts von 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a** als gelber Feststoff erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,81 (t, 4H, $^3J_{HH} = 6,0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (THF)), 2,98 (s, 12H, CH_3), 3,65 (t, 4H, $^3J_{HH} = 5,7 \text{ Hz}$, CH_2O (THF)), 4,92 (br, 4H, CH_β), 5,01 (br, 4H, CH_α), 6,85 (t, 8H, $^3J_{HH} = 6,4 \text{ Hz}$, CH_{para}), 7,00 (t, 16H, $^3J_{HH} = 6,8 \text{ Hz}$, CH_{meta}), 7,28 (br, 16H, CH_{ortho}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 25,9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (THF)), 30,6 (CH_3), 68,1 (CH_2O (THF)), 72,4 (C_α), 75,7 (C_β), 78,3 (C_i), 122,8 (C_{para}), 126,7 (C_{meta}), 136,8 (C_{ortho}). Das Signal der $\text{C}_{\text{ispo(Ph)}}$ -Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nicht beobachtet.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{14}H_{20}FeS_2^{2+}$ (Kation): 154,0172 gefunden: 154,0169.

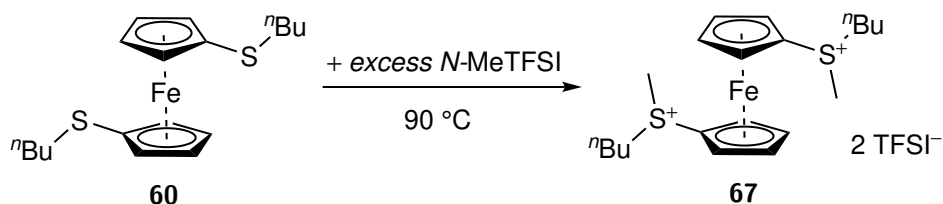
ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{24}H_{20}B^-$ (Anion): 319,1668 gefunden: 319,1657.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3107 \text{ vw}, 3078 \text{ vw}, 3052 \text{ m}, 3000 \text{ m sh}, 2916 \text{ vw}, 1578 \text{ w}, 1476 \text{ m}, 1415 \text{ m}, 1396 \text{ m}, 1325 \text{ vw}, 1303 \text{ vw}, 1261 \text{ w}, 1175 \text{ w}, 1123 \text{ w}, 1063 \text{ w}, 1032 \text{ m}, 987 \text{ w}, 918 \text{ vw}, 887 \text{ vw}, 833 \text{ w}, 811 \text{ vw}, 750 \text{ m}, 731 \text{ s}, 707 \text{ vs}, 624 \text{ vw}, 611 \text{ s}, 510 \text{ m}, 495 \text{ m}, 469 \text{ w}, 453 \text{ vw}, 442 \text{ w}.$

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{62}H_{60}B_2FeS_2 \cdot C_4H_8O$ ($1018,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 77,80, H 6,73, S 6,29 gefunden: C 77,15, H 6,47, S 6,92.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einem Acetonitril/THF/Diethylether-Gemisch erhalten.

7.7.12 Darstellung von 1,1'-Bis(butylmethylsulfonium)ferrocen-di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **67**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 187 mg (516 μmol , 1,00 eq.) 1,1'-Di(butylthio)ferrocen **60** und 406 mg (1,37 mmol, 2,66 eq.) *N*-MeTFSI bei 90 °C für 18 h. Nach zusätzlichem Umfällen des Produkts aus DCM mit Hexan und Trocknen im Hochvakuum wurden 372 mg (391 μmol , 76%) 1,1'-Bis(butylmethylsulfonium)ferrocen-di{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **67** als dunkelroter Feststoff erhalten. Das Produkt wurde als racemisches Gemisch erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD_3CN , 300,2 MHz): $\delta / \text{ppm} = 0,91$ (t, 6H, $^3J_{HH} = 7,1 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1,42 (tq, 4H, $^3J_{HH} = 7,2, 7,2 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1,53-1,65 (m, 4H, SCH_2CH_2), 3,14 (s, 6H, SCH_3), 3,22 (m, 2H, SCH_2), 3,39 (dt, 2H, $^2J_{HH} = 12,2 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 7,8 \text{ Hz}$, SCH_2'), 4,99 (s, 4H, $\text{CH}_{\alpha/\beta}$) 5,03 (s, 2H, $\text{CH}_{\alpha/\beta}$), 5,11 (s, 2H, $\text{CH}_{\alpha/\beta}$).

¹³C-NMR (CD_3CN , 75,5 MHz): $\delta / \text{ppm} = 13,5$ (CH_2CH_3), 21,9 (CH_2CH_3), 26,5 ($\text{SCH}_3/\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 26,5 ($\text{SCH}_3/\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 26,6 ($\text{SCH}_3/\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 48,4 (SCH_2), 48,4 (SCH_2), 70,3 (C_α), 70,5 (C_α), 75,2 ($C_{\alpha'}$), 75,5 ($C_{\alpha'}$), 75,9 ($2 \times C_\beta$), 76,0 ($2 \times C_\beta$), 76,5 (C_i), 76,5 (C_i), 121,0 (d, $^1J_{CF} = 322,4 \text{ Hz}$, CF_3). Das Signal der CF_3 -Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nur als Dublett beobachtet.

^{19}F -NMR (CD_3CN , 282,4 MHz): δ /ppm = -79,0.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{S}_4^+$ (Kation + 1 Anion): 672,0463 gefunden: 672,0456.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ (Anion): 279,9178 gefunden: 279,9172.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3117 vw, 3023 vw, 2969 w, 2940 w, 2880 vw, 1469 vw, 1423 w, 1344 s, 1329 w, 1181 vs br, 1134 s, 1047 vs, 985 w, 892 w, 872 vw, 836 m, 791 m, 763 w, 739 m, 654 vw, 610 vs, 569 s, 511 s, 438 vw, 408 w.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{FeN}_2\text{O}_8\text{S}_6$ (952,74 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 30,26, H 3,39, N 2,94, S 20,19 gefunden: C 30,48, H 3,42, N 3,13, S 20,25.

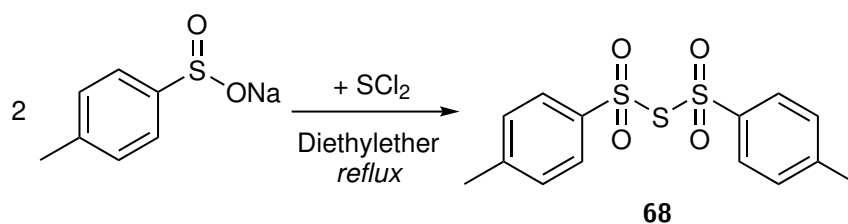
Schmelzpunkt: 93 °C (endotherm, SDTA, 10,0 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 215 °C (10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$).

CV: $E_{1/2}$ = 1005 mV (10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: λ_{max} = 424 nm (ϵ = 319(5) $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.7.13 Darstellung von Bis(*p*-tolylsulfonyl)sulfid **68**^[384]



In Anlehnung an die von DOSTERT *et al.* beschriebene Darstellung von Bis(phenylsulfonyl)sulfid.^[388] Die Verbindung wurde über andere Synthesewege u.a. von TAYLOR *et al.* beschrieben.^[450]

3,00 g (16,7 mmol, 1,81 eq.) Natrium-*p*-tolylsulfinat wurden in 20 ml Diethylether gelöst und eine Lösung von 950 mg (9,23 mmol, 1,00 eq.) Schwefeldichlorid in 2,0 ml Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung 2 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 20 ml Wasser hinzugegeben und ausgefallener Feststoff abfiltriert. Dieser wurde aus Aceton umkristallisiert. 1,06 g (3,10 mmol, 37%) Bis(*p*-tolylsulfonyl)sulfid **68** wurden in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten.

Analytik

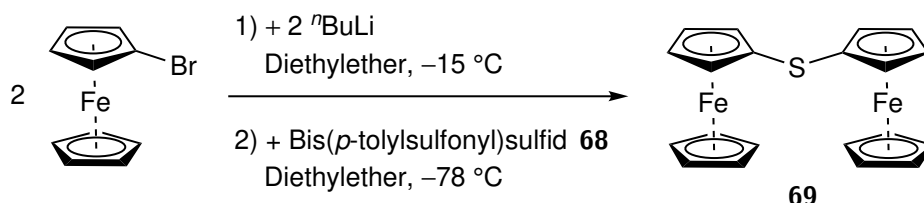
^1H -NMR (CDCl_3 , 300,2 MHz): δ /ppm = 2,48 (s, 6H, CH_3), 7,36 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,2 Hz, H_{Ph}), 7,89 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,5 Hz, H_{Ph}).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ /ppm = 21,9 (CH_3), 128,3 (C_{Ph}), 130,0 (C_{Ph}), 141,8 (C_{Ph}), 146,4 (C_{Ph}).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{14}H_{14}O_4S_3Na^+$: 364,9946 gefunden: 364,9948.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{14}H_{14}O_4S_3$ ($342,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 49,10, H 4,12, S 28,09 gefunden: C 48,82, H 4,10, S 28,77.

7.7.14 Darstellung von Diferrocenylsulfid **69**^[384]



In Anlehnung an die von O'CONNOR SALAZAR *et al.* beschriebene Synthese mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid.^[389]

Eine Lösung von 1,45 g (5,47 mmol, 2,0 eq.) Bromferrocen in 15 ml Diethylether wurde auf $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 2,2 ml einer Butyllithiumlösung ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 5,5 mmol, 2,0 eq.) in Hexan wurden tropfenweise über 15 min hinzugegeben. Die Lösung wurde weitere 45 min bei $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Kühlen auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Lösung von 935 mg (2,73 mmol, 1,0 eq.) Bis(*p*-tolylsulfonyl)sulfid **68** in 75 ml Diethylether über 2 h hinzugegeben. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde weitere 6 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. 12 ml Wasser wurden hinzugegeben und das zwei-Phasengemisch wurde für 10 min gerührt. Nach Isolieren der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert ($2 \times 12 \text{ ml}$). Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phase wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan/DCM im Verhältnis 90/10 mit einem Gradient zum Verhältnis 0/100). 738 mg (1,84 mmol, 67%) Diferrocenylsulfid **69** wurden in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Analytik

¹H-NMR (C_6D_6 , 300,2 MHz): δ /ppm = 3,90 (t, 4 H, $^3J_{HH} = 1,8 \text{ Hz}$, $CH_{\alpha/\beta}$), 4,09 (s, 10H, CH_{Cp}), 4,30 (t, 4H, $^3J_{HH} = 1,8 \text{ Hz}$, $CH_{\alpha/\beta}$).

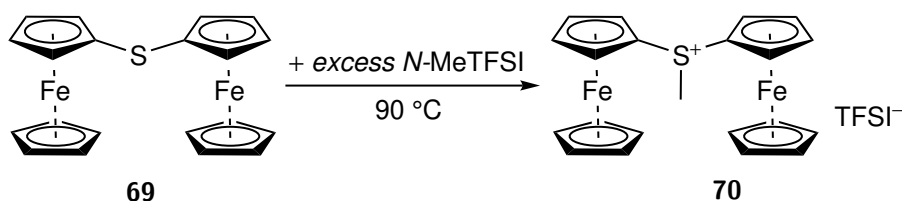
¹³C-NMR (C_6D_6 , 75,5 MHz): δ /ppm = 69,0 ($CH_{\alpha/\beta}$), 69,8 (C_{Cp}), 72,8 ($CH_{\alpha/\beta}$), 83,9 (C_i).

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $C_{20}H_{18}Fe_2S^+$: 401,9823 gefunden: 401,9826.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{20}H_{18}Fe_2S$ ($402,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 59,74, H 4,51, S 7,97 gefunden: C 59,47, H 4,50, S 7,79.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einem Chloroform/Hexan-Gemisch erhalten.

7.7.15 Darstellung von Diferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **70**^[384]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.7.1 mit 123 mg (306 μmol , 1,00 eq.) Diferrocenylsulfid **69** und 286 mg (969 μmol , 3,17 eq.) *N*-MeTFSI bei 90 °C für 3 d. Es wurden 142 mg (204 μmol , 67%) Diferrocenylmethylsulfoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid **70** als dunkelorange Öl erhalten.

Analytik

¹H-NMR (CD₃CN, 300,2 MHz): δ /ppm = 3,39 (s, 3H, CH₃), 4,40 (s, 10H, CH_{Cp}), 4,69-4,73 (m, 4H, CH_β), 4,74 (m, 2H, CH_α), 4,82 (m, 2H, CH_{α'}).

¹³C-NMR (CD₃CN, 75,5 MHz): δ /ppm = 32,5 (CH₃), 68,6 (C_α), 71,5 (C_α), 71,9 (C_{Cp}), 73,5 (C_β), 73,5 (C_β), 78,6 (C_i), 121,1 (d, ¹J_{CF} = 321,5 Hz, CF₃). Das Signal der CF₃-Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nur als Dublett beobachtet.

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 282,4 MHz): δ /ppm = -79,5.

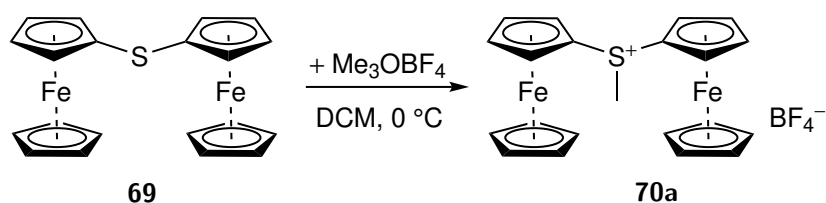
ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₂₁H₂₁Fe₂S⁺ (Kation): 417,0058 gefunden: 417,0048.

ESI-HRMS(-): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für C₂F₆NO₄S₂⁻ (Anion): 279,9178 gefunden: 279,9173.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3109 w, 2942 vw, 1414 w, 1394 vw, 1347 s, 1329 s, 1225 w, 1176 vs, 1132 vs, 1107 w, 1049 vs, 1004 w, 972 m, 881 w, 827 s, 787 m, 761 w, 738 m, 652 m, 612 s, 598 s, 568 s, 506 s, 487 s, 447 s, 404 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₂₃H₂₁F₆Fe₂NO₄S₃ (697,29 g·mol⁻¹): C 39,62, H 3,04, N 2,01, S 13,80 gefunden: C 39,21, H 3,04, N 2,14, S 14,13.

7.7.16 Darstellung von Diferrocenylmethylsulfoniumtetrafluoroborat **70a**^[384]



Eine Lösung von 195 mg (485 μmol , 1,0 eq.) Diferrocenylsulfid **69** in 3,0 ml DCM wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 73 mg (0,49 mmol 1,0 eq.) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 2,0 ml DCM wurde tropfenweise über 10 min zugegeben. Die Lösung wurde 18 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Die Lösung wurde mit THF, gefolgt von Diethylether, überschichtet. Nach der Kristallisation des Produkts wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Es wurden 85 mg (0,16 mmol, 32%) Diferrocenylmethylsulfoniumtetrafluoroborat **70a**, das 0,75 Äquivalente Acetonitril enthält, in Form von orangegelben Nadeln erhalten.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300,2 MHz): δ /ppm = 1,96 (s, 2,25H, CH_3CN), 3,40 (s, 3H, CH_3), 4,40 (s, 10H, CH_{Cp}), 4,69-4,72 (m, 4H, CH_β), 4,74-4,76 (m, 2H, CH_α), 4,82-4,84 (m, 2H, $\text{CH}_{\alpha'}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 75,5 MHz): δ /ppm = 32,4 (CH_3), 68,6 (C_α), 71,5 ($\text{C}_{\alpha'}$), 71,9 (C_{Cp}), 73,5 (C_β), 73,5 (C_β), 78,7 (C_i).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN , 282,4 MHz): δ /ppm = -152,4.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{S}^+$ (Kation): 417,0058 gefunden: 417,0058.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3097 w, 3030 vw, 1413 m, 1390 w, 1368 vw, 1322 w, 1283 w, 1215 w, 1162 m, 1025 vs sh, 974 w, 889 w, 829 s sh, 738 w, 638 vw, 487 vs, 447 vs.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{Fe}_2\text{S} \cdot 0,75 \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ (534,72 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 50,54, H 4,38, N 1,96 gefunden: C 49,44, H 4,33, N 1,92.

Schmelzpunkt: 131 °C (optisch, 2,0 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$).

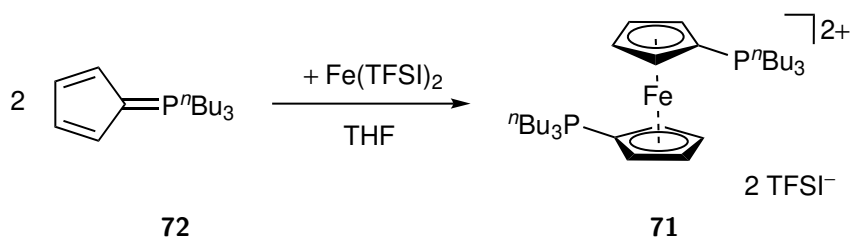
Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 234 °C (10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$).

CV: $E_{1/2} = 499 \text{ mV}$, 667 mV (50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$ ($\epsilon = 549(4) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Acetonitril).

7.8 Ferrocenyl- und cobaltocenylsubstituierte Phosphoniumsalze für den Einsatz als Redoxmediator

7.8.1 Darstellung von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **71**



Zu einer Suspension von 94 mg (0,15 mmol, 1,0 eq.) $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ in 5,0 ml THF wurde eine Lösung von 94 mg (0,35 mmol, 2,4 eq.) Tributylcyclopentadienylidenphosphoran **72** in 5,0 ml THF gegeben. Die erhaltene Lösung wurde 15 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und die Lösung mit Diethylether überschichtet. 49 mg (43 μmol , 29%) 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **71** kristallisierten in Form gelber Nadeln.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300,2 MHz): δ /ppm = 0,98 (t, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, CH_3), 1,53-1,55 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,28-2,37 (m, 12H, PCH_2), 4,94-4,95 (m, 4H, CH_α), 4,99-4,99 (m, 4H, CH_β).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75,5 MHz): δ /ppm = 13,5 (CH_3), 21,4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 50,1$ Hz, CH_2CH_3), 24,2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16,1$ Hz, PCH_2CH_2), 24,5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 4,5$ Hz, PCH_2), 63,9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 92,6$ Hz, C_i), 73,9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11,0$ Hz, C_α), 76,1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9,8$ Hz, C_β), 120,4 (d, $^1J_{\text{CF}} = 322,0$, CF_3). Das Signal der CF_3 -Gruppe wurde wegen der geringen Intensität nur als Dublett beobachtet.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 282,4 MHz): δ /ppm = -79,9.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): δ /ppm = 31,6.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{FeNO}_4\text{P}_2\text{S}_2^+$ (Kation + 1 Anion): 868,2842 gefunden: 868,2836.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3112 vw, 2965 m, 2938 m, 2878 w, 1466 w, 1408 vw, 1384 vw, 1343 s, 1327 s, 1260 w, 1226 m, 1185 vs, 1134 m, 1098 w, 1049 vs, 968 vw, 916 m, 896 w, 851 w, 838 vw, 796 s, 762 w, 739 m, 723 m, 655 w, 605 vs, 569 vs, 512 s, 447 m, 447 vw, 408 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $C_{38}H_{62}F_{12}FeN_2O_8P_2S_4$ ($1148,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 39,72, H 5,44, N 2,44, S 11,16 gefunden: C 39,32, H 5,35, N 2,66, S 10,92.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einer DCM-Lösung durch Überschichten mit Diethylether erhalten.

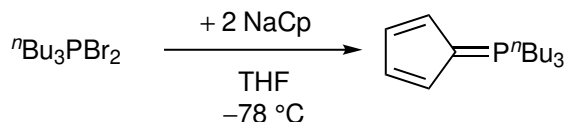
Schmelzpunkt: $121 \text{ }^\circ\text{C}$ (endotherm, SDTA, $10,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): $309 \text{ }^\circ\text{C}$ (exotherm, $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

CV: $E_{1/2} = 898 \text{ mV}$ ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{max} = 445 \text{ nm}$ (Acetonitril).

7.8.2 Darstellung von Tributylcyclopentadienylidenphosphoran **72**



72

In Anlehnung an die von KÜBLER beschriebene Synthese mit ${}^n\text{Bu}_3\text{PCl}_2$.^[227]

Zu einer auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von $2,00 \text{ g}$ ($5,52 \text{ mmol}$, $1,00 \text{ eq.}$) ${}^n\text{Bu}_3\text{PBr}_2$ in 50 ml THF wurde eine Lösung von 980 mg ($11,1 \text{ mmol}$, $2,00 \text{ eq.}$) NaCp in 50 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h gerührt, wobei es langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Suspension wurde über Kieselgel (getrocknet bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde Tributylcyclopentadienylidenphosphoran **72** als braunrotes Glas erhalten.

Analytik

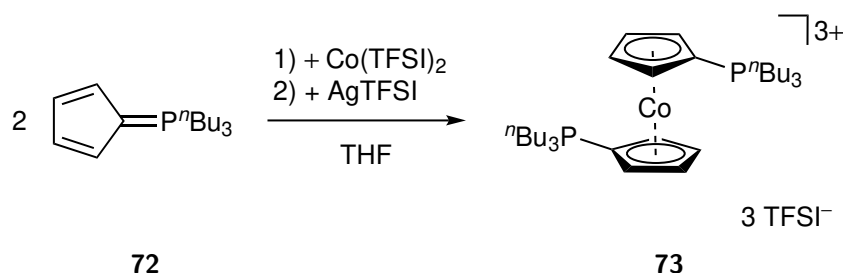
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $300,2 \text{ MHz}$): δ /ppm = $0,95$ (t, 9H , ${}^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, CH_3), $1,35$ - $1,65$ (m, 12H , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1,95$ - $2,10$ (m, 6H , PCH_2), $6,25$ - $6,40$ (m, 4H , $\text{CH}_{\alpha+\beta}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , $75,5 \text{ MHz}$): δ /ppm = $13,6$ (CH_3), $23,4$ (d, ${}^1J_{\text{CP}} = 54,1 \text{ Hz}$, PCH_2), $24,3$ (d, ${}^2J_{\text{CP}} = 3,8 \text{ Hz}$, PCH_2CH_2), $24,3$ (d, ${}^3J_{\text{CP}} = 14,8 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), $78,2$ (d, ${}^1J_{\text{CP}} = 105,0 \text{ Hz}$, C_i), $112,1$ (d, $J_{\text{CP}} = 14,7 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\alpha/\beta}$), $112,8$ (d, $J_{\text{CP}} = 16,7 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\alpha/\beta}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , $121,5 \text{ MHz}$): δ /ppm = $14,2$.

ESI-HRMS(+): $m \cdot z^{-1}$ berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{PH}^+$: $267,2236$ gefunden: $267,2239$.

7.8.3 Darstellung von 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltoceniumtri{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **73**



Zu einer Suspension von 110 mg (178 μmol , 1,0 eq.) $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ in 2,0 ml THF wurde eine Lösung von 97 mg (0,36 mmol 2,0 eq.) Tributylcyclopentadienylylidene phosphoran **72** in 2,0 ml THF gegeben. Nach 15 min Rühren und vollständigem Lösen der Edukte wurde eine Lösung von 80 mg (0,21 mmol, 1,2 eq.) AgTFSI in 5,0 ml THF tropfenweise hinzugegeben, bis kein weiteres elementares Silber mehr ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit Hexan überschichtet. Nach der Kristallisation des Produkts wurde das Lösungsmittelgemisch dekantiert und die Kristalle mit 3,0 ml DCM gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 73 mg (51 μmol , 29%) 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltoceniumtri{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **73** als gelbgrüner Feststoff erhalten.

Eine Isolierung des Zwischenprodukts nach der Reaktion von $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ mit Tributylcyclopentadienylylidene phosphoran **72** durch Kristallisation aus THF oder DCM durch Abkühlen oder Überschichten mit Hexan war nicht erfolgreich.

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500,1 MHz): δ /ppm = 1,00 (t, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, CH_3), 1,58 (dt, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$, 7,2 Hz, CH_2CH_3), 1,63-1,70 (m, 12H, PCH_2CH_2), 2,69-2,75 (m, 12H, PCH_2), 6,68 (m, 4H, CH_β), 6,75 (m, 4H, CH_α).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 125,8 MHz): δ /ppm = 13,6 (CH_3), 21,0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 44,9$ Hz, PCH_2), 24,7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17,1$ Hz, CH_2CH_3), 24,8 (br, PCH_2CH_2), 86,2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 70,1$ Hz, C_i), 90,9 (br, C_β), 92,0 (br, C_α), 120,9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 321,2$ Hz, CF_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (THF- d_8 , 282,4 MHz): δ /ppm = -79,6.

$^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8 , 101,3 MHz): δ /ppm = 29,7.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3103 vw sh, 2969 w, 2940 w, 2880 vw, 1464 w, 1343 s, 1326 m, 1181 vs sh, 1131 vs sh, 1050 vs sh, 916 w, 877 w, 786 m sh, 739 m, 719 w, 650 m, 612 s, 598 s, 568 s, 509 s, 447 vw, 407 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{CoF}_{18}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_6$ (1432,18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 33,55, H 4,36, N 2,93, S 13,43 gefunden: C 33,61, H 4,41, N 3,02, S 13,27.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus THF erhalten.

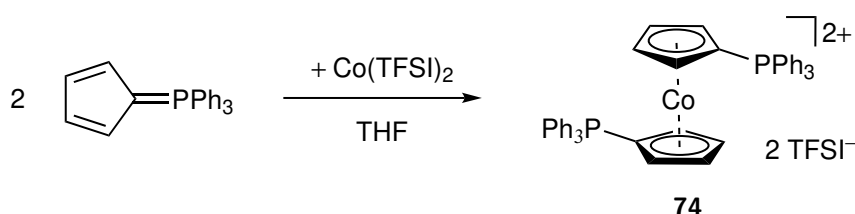
Schmelzpunkt: 175 °C (endotherm, SDTA, 10,0 K·min⁻¹).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 334 °C (exotherm, 10 K·min⁻¹).

CV: $E_{1/2} = -1337$ mV, -341 mV (10 mV·s⁻¹, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{max} = 317$ nm, 418 nm (Acetonitril).

7.8.4 Darstellung von 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **74**



Zu 105 mg (322 μ mol, 2,81 eq.) Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran und 71 mg (115 μ mol, 1,00 eq.) Co(TFSI)₂ wurden 5,0 ml THF gegeben. Die erhaltene Lösung wurde 2 h gerührt. Anschließend wurden 10 ml Toluol hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei -26 °C gelagert. Kristallisiertes Produkt wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. 114 mg (89,6 μ mol, 78%) 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **74** wurden als dunkelroter, kristalliner Feststoff erhalten.

Analytik

EPR (DCM, 140 K): $g_1 = 2,0892$ ($A_1 = 14,05$ mT), $g_2 = 2,0218$ ($A_2 = 1,26$ mT), $g_3 = 1,8884$ ($A_3 = 6,34$ mT). Euler Winkel /° = 5,2, 5,4, $-4,1$. Linienbreiten /mT = 5,44, 4,34, 6,16.

IR (Reinsubstanz): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3108 w, 3062 vw, 1586 vw, 1483 w, 1437 m, 1347 vs, 1227 m, 1197 vs, 1176 vs, 1138 s, 1109 vs, 1050 vs, 1034 w, 997 m, 928 vw, 897 vw, 854 w, 827 m, 790 m, 762 vw, 742 m, 724 s, 690 s, 656 vw, 612 s, 569 m, 552 vs, 527 s, 508 vs, 465 vw, 441 vw, 408 vw.

Elementaranalytik: (%) berechnet für C₅₀H₃₈CoF₁₂N₂O₈P₂S₄ (1271,96 g·mol⁻¹): C 47,21, H 3,01, N 2,20, S 10,08 gefunden: C 47,25, H 2,94, N 2,52, S 9,82.

XRD: Kristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus einem THF/Toluol-Gemisch erhalten.

Schmelzpunkt: 165 °C (endotherm, SDTA, 10,0 K·min⁻¹).

Zersetzungstemperatur (3%-Abbau): 265 °C (exotherm, 10 K·min⁻¹).

Experimenteller Teil

CV: $E_{1/2} = -1169 \text{ mV}, -165 \text{ mV}$ ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, [EMIM]TFSI).

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{max} = 312 \text{ nm}, 452 \text{ nm}$ (Acetonitril).

8 Kristallographischer Teil

8.1 Informationen zur Kristallstrukturbestimmung und den Kristalldatenblättern

Die kristallinen Proben der dargestellten Verbindungen wurden von der zentralen Abteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Dr. HARMS in der Regel mit inertem Öl präpariert und vermessen. Dazu wurden Diffraktometer der Typen D8 Quest (BRUKER AXS INC.), IPDS 2 (STOE) oder StadiVari (STOE) verwendet. Die Zellbestimmung, Integration, Datenreduktion und Absorptionskorrektur erfolgten mit den Programmen der Diffraktometer BRUKER Instrument Service,^[451] SAINT,^[452] APEX2^[453] oder APEX3^[454] sowie SADABS^[455] (für nicht-merohedrisch verzwilligte Kristalle: TWINABS^[456]) bzw. STOE X-AREA und STOE X-RED^[457] sowie LANA.^[458]

Zur Lösung der integrierten Daten wurden die Programme Sir 92,^[459] Sir2014,^[460] Superflip^[461] oder ShelXT^[462] verwendet und zur anschließenden Verfeinerung ShelXL.^[463]

Diese Programme wurden unter Verwendung der WinGX^[464] Programmoberfläche genutzt. Zur Visualisierung der Daten wurden die Programme Mercury^[465] und ShelXle^[466] eingesetzt.

Die Prüfung auf Reproduzierbarkeit erfolgte mit dem Programm PLATON.^[467] Zur Verbildlichung der Strukturen in dieser Arbeit wurde das Programm DIAMOND^[468] verwendet; die Darstellung der Auslenkungsellipsoide erfolgte für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden für eine idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert. Die Protonen, die nicht kohlenstoffgebunden sind, wurden in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Auf die Darstellung von berechneten Protonen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen verzichtet. Selbiges gilt für Fehlorderungen und nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle.

Die Farbgebung der Atome in den Molekülstrukturen ist in Tabelle 8.1 zugeordnet und entspricht der von JMOL^[469] verwendeten.

Tabelle 8.1: Farbgebung der Atome, wie sie in den Molekülstrukturen dieser Arbeit abgebildet sind.

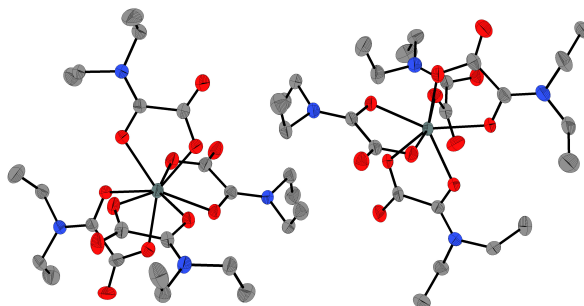
H																		
Li	Be													B	C	N	O	F
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
*																		
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				

8.1.1 Erläuterung zu den verwendeten Symbolen

a, b, c	Länge der kristallographischen Achsen
α, β, γ	Winkel der Kristallzelle
$C()$	<i>completeness</i> bis zum angegebenen Winkel
χ	finale Maximalverhältnis der Änderung im letzten Verfeinerungszyklus zur Standardabweichung
ΔD_{max}	Maximum der Differenzfourierkarte
ΔD_{min}	Minimum der Differenzfourierkarte
$F(000)$	(effektive) Anzahl der Elektronen pro Elementarzelle
$Goof$	<i>goodness of fit</i> für F^2
λ	Wellenlänge
I	Intensität
M	molare Masse
μ	Absorptionskoeffizient
$R_1()$	Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich der in der Klammer angegebenen Reflexe
$wR_2()$	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich der in der Klammer angegebenen Reflexe
R_{int}	Zuverlässigkeitsfaktor bezüglich Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe
ρ_{calc}	berechnete Dichte
T	Temperatur
Θ	Beugungswinkel der gemessenen Reflexe
Tr	Transmissionskoeffizient
V	Volumen
x	FLACK-Parameter ^[470]

8.2 Eigene Kristallstrukturen

8.2.1 Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) 2



Kristalldaten

$C_{24}H_{40}N_4O_{12}Sn$	$M = 695,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 13,0316(1) \text{ \AA}$	$b = 13,2043(1) \text{ \AA}$	$c = 18,981(2) \text{ \AA}$
$\alpha = 88,180(1)^\circ$	$\beta = 69,998(1)^\circ$	$\gamma = 87,406(1)^\circ$
$V = 3065,50(5) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,507 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 7,193 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1432$
farblose Nadel	$0,20 \times 0,11 \times 0,10 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,478 \rightarrow 74,999^\circ$
$h = -16 \rightarrow 16$	$k = -15 \rightarrow 16$	$l = -23 \rightarrow 16$
62953 gemessene Reflexe	12317 unabhängige Reflexe	11723 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0466$	$C(67,686^\circ) = 0,994$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,0962$	$Tr_{max} = 0,0126$

Verfeinerung

12317 Reflexe	0 Restraints	756 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2017/1 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0443$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1013$	
$R_1(I) = 0,0460$	$wR_2(I) = 0,1022$	
$Goof(F^2) = 1,092$	$\Delta D_{max} = 2,798 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -1,960 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Aufgrund einer nicht-meroedrischen Verzwilligung des Kristalls befindet sich in der Nähe der Zinnatome eine nicht zuordenbare Restelektronendichte von $2,798 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Eine Integration und Verfeinerung der Daten als nicht-meroedrischer Zwillings war nicht erfolgreich. Der Datensatz wurde von Dr. HARMS integriert und mit einem Extinktionskoeffizient von $0,000169(18)$ verfeinert.

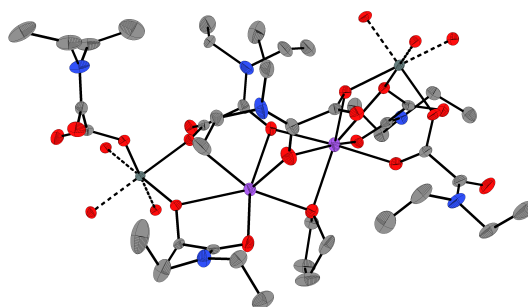
Tabelle 8.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) 2.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,6032(3)	0,1305(3)	0,3533(2)	0,0289(8)	C42	0,8475(4)	0,2949(3)	0,2723(3)	0,0376(10)
C2	0,5992(3)	0,0176(3)	0,3350(2)	0,0264(8)	C43	1,2367(3)	0,6040(3)	0,1427(2)	0,0276(8)
C3	0,6418(3)	-0,0541(3)	0,4457(2)	0,0331(9)	C44	1,1885(3)	0,4975(3)	0,1559(2)	0,0246(7)

Tabelle 8.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrakis(*N,N*-diethyloxamato)zinn(IV) **2** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C4	0,7643(3)	-0,0655(4)	0,4294(3)	0,0350(9)	C45	1,1837(4)	0,3192(3)	0,1368(3)	0,0352(9)
C5	0,6135(4)	-0,1617(3)	0,3477(3)	0,0375(10)	C46	1,1605(4)	0,2696(4)	0,2126(3)	0,0486(12)
C6	0,4968(4)	-0,1939(4)	0,3696(3)	0,0510(13)	C47	1,3648(3)	0,4029(3)	0,0940(2)	0,0338(9)
C7	0,7462(3)	0,1812(3)	0,1147(2)	0,0260(8)	C48	1,3987(4)	0,4066(4)	0,0092(3)	0,0490(13)
C8	0,6828(3)	0,2830(3)	0,1417(2)	0,0237(7)	N1	0,6171(3)	-0,0587(3)	0,3751(2)	0,0295(7)
C9	0,6580(3)	0,4637(3)	0,1495(2)	0,0286(8)	N2	0,7287(3)	0,3713(2)	0,12391(18)	0,0257(7)
C10	0,6452(4)	0,4881(3)	0,2296(2)	0,0338(9)	N3	0,3875(3)	-0,0908(3)	0,1302(2)	0,0349(8)
C11	0,8467(3)	0,3879(3)	0,0855(2)	0,0303(8)	N4	0,2194(3)	0,3066(3)	0,38947(19)	0,0300(7)
C12	0,8729(4)	0,4101(4)	0,0024(2)	0,0413(10)	N5	0,8799(3)	0,8501(2)	0,12904(19)	0,0278(7)
C13	0,4270(3)	0,0955(3)	0,1038(2)	0,0297(8)	N6	1,1275(3)	0,8404(2)	0,36959(18)	0,0256(7)
C14	0,4263(3)	-0,0073(3)	0,1451(2)	0,0294(8)	N7	0,7710(3)	0,4228(2)	0,37162(18)	0,0250(6)
C15	0,3793(4)	-0,1802(3)	0,1830(3)	0,0460(12)	N8	1,2447(3)	0,4137(2)	0,12953(19)	0,0290(7)
C16	0,4868(5)	-0,2375(4)	0,1650(4)	0,0690(19)	O1	0,5831(2)	0,18977(19)	0,30404(16)	0,0285(6)
C17	0,3533(4)	-0,1047(4)	0,0641(3)	0,0406(11)	O2	0,6271(3)	0,1565(2)	0,40643(18)	0,0389(7)
C18	0,2306(3)	-0,0939(3)	0,0848(2)	0,0344(9)	O3	0,5805(2)	0,00163(19)	0,27491(16)	0,0284(6)
C19	0,3347(3)	0,1517(3)	0,3507(2)	0,0281(8)	O4	0,6878(2)	0,1032(2)	0,14385(17)	0,0305(6)
C20	0,2229(3)	0,2046(3)	0,3876(2)	0,0280(8)	O5	0,8382(2)	0,1764(2)	0,06979(17)	0,0341(6)
C21	0,3161(4)	0,3689(3)	0,3685(3)	0,0380(10)	O6	0,5827(2)	0,27781(19)	0,18126(15)	0,0263(5)
C22	0,3398(4)	0,4210(4)	0,2924(3)	0,0459(12)	O7	0,4797(2)	0,1608(2)	0,12573(16)	0,0317(6)
C23	0,1124(4)	0,3599(3)	0,4210(2)	0,0355(9)	O8	0,4623(2)	-0,0072(2)	0,19955(18)	0,0339(7)
C24	0,0848(5)	0,3803(4)	0,5032(3)	0,0508(13)	O9	0,3812(3)	0,1102(3)	0,05824(18)	0,0407(7)
C25	0,8758(3)	0,6608(3)	0,1482(2)	0,0310(9)	O10	0,3804(2)	0,1792(2)	0,27997(15)	0,0294(6)
C26	0,9127(3)	0,7671(3)	0,1570(2)	0,0262(8)	O11	0,3707(3)	0,0877(2)	0,38360(18)	0,0390(7)
C27	0,7984(4)	0,8580(3)	0,0907(3)	0,0412(11)	O12	0,1428(2)	0,1519(2)	0,41157(19)	0,0385(7)
C28	0,8520(6)	0,8551(4)	0,0066(3)	0,0618(17)	O13	0,9108(2)	0,5924(2)	0,18434(17)	0,0326(6)
C29	0,9306(3)	0,9462(3)	0,1363(3)	0,0313(9)	O14	0,8234(3)	0,6459(2)	0,1063(2)	0,0453(8)
C30	0,8817(4)	0,9896(4)	0,2132(3)	0,0468(12)	O15	0,9796(2)	0,7707(2)	0,19135(16)	0,0294(6)
C31	1,1455(3)	0,6503(3)	0,3477(2)	0,0304(8)	O16	1,1030(2)	0,5855(2)	0,31762(17)	0,0312(6)
C32	1,1018(3)	0,7596(3)	0,3405(2)	0,0232(7)	O17	1,2093(3)	0,6316(2)	0,3812(2)	0,0448(8)
C33	1,0710(3)	0,9377(3)	0,3638(2)	0,0304(8)	O18	1,0344(2)	0,76768(19)	0,30604(15)	0,0258(5)
C34	1,1241(5)	0,9906(3)	0,2900(3)	0,0453(11)	O19	0,8505(2)	0,6796(2)	0,32745(16)	0,0315(6)
C35	1,2100(4)	0,8431(3)	0,4067(3)	0,0352(9)	O20	0,6912(2)	0,6314(2)	0,41044(18)	0,0384(7)
C36	1,1592(5)	0,8323(4)	0,4905(3)	0,0481(12)	O21	0,9303(2)	0,49689(19)	0,31166(15)	0,0267(6)
C37	0,7820(3)	0,6134(3)	0,3645(2)	0,0283(8)	O22	1,1641(2)	0,6729(2)	0,17627(16)	0,0309(6)
C38	0,8295(3)	0,5047(3)	0,3482(2)	0,0237(7)	O23	1,3298(2)	0,6180(2)	0,10295(18)	0,0385(7)
C39	0,6520(3)	0,4203(3)	0,4104(2)	0,0296(8)	O24	1,0868(2)	0,49578(19)	0,19086(15)	0,0261(5)
C40	0,6228(4)	0,4091(4)	0,4941(3)	0,0401(10)	Sn1	0,53236(2)	0,12736(2)	0,21904(2)	0,02322(7)
C41	0,8298(3)	0,3233(3)	0,3527(2)	0,0291(8)	Sn2	1,00750(2)	0,63260(2)	0,25128(2)	0,02439(7)

8.2.2 (Tetrahydrofuran)dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3** · 2 DCM



Kristalldaten

$C_{42}H_{72}Cl_4N_6Na_2O_{19}Sn$

$M = 1271,52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

triklin, $P\bar{1}$

$a = 12,8164(8) \text{ Å}$

$b = 15,6431(10) \text{ Å}$

$c = 16,1344(11) \text{ Å}$

$\alpha = 96,695(2)^\circ$

$\beta = 108,216(2)^\circ$

$\gamma = 106,906(2)^\circ$

$V = 2862,2(3) \text{ Å}^3$

$Z = 2$

$\rho_{\text{calc}} = 1,475 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\mu = 0,721 \text{ mm}^{-1}$

$F(000) = 1316$

farblose Platte

$0,18 \times 0,09 \times 0,09 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,466 \rightarrow 27,215^\circ$
$h = -16 \rightarrow 16$	$k = -20 \rightarrow 20$	$l = -20 \rightarrow 19$
66595 gemessene Reflexe	12709 unabhängige Reflexe	9639 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0709$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6420$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

12709 Reflexe	186 Restraints	800 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0387$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0910$	
$R_1(I) = 0,0613$	$wR_2(I) = 0,1025$	
$Goof(F^2) = 1,011$	$\Delta D_{max} = 1,268 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,999 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Kommentar

Drei Ethylgruppen wurden fehlgeordnet verfeinert (55/45, 64/36, 68/32). Zur Verfeinerung einer Gruppe wurde ein RIGU Restraint verwendet. Ein Dichlormethanmolekül wurde über drei Positionen fehlgeordnet verfeinert (39/24/37). Hierzu wurden die Befehle SAME, SIMU, DFIX und SUMP verwendet.

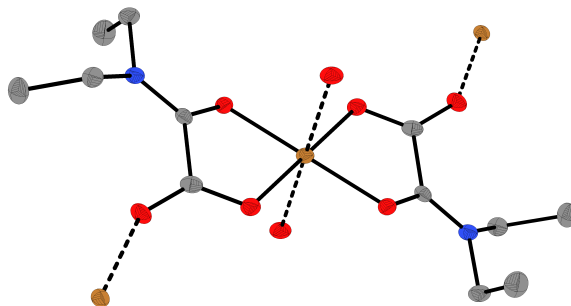
Tabelle 8.3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für (Tetrahydrofuran)dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3** · 2 DCM.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Sn2	0,5000	0,5000	0,5000	0,01310(7)	C36	-0,0186(3)	0,5878(3)	0,2020(3)	0,0401(9)
Sn1	0,0000	0,0000	0,0000	0,01424(7)	C37	0,2261(3)	0,4455(3)	0,0572(2)	0,0344(8)
C11	0,73475(11)	0,26180(8)	0,26167(7)	0,0621(3)	C22	0,2447(4)	0,3035(3)	0,8262(3)	0,0545(12)
O14	0,60171(17)	0,35746(14)	0,40417(14)	0,0236(5)	C27	0,3292(3)	0,0870(2)	0,2408(2)	0,0314(7)
O8	0,06131(16)	0,20500(13)	-0,04640(14)	0,0214(4)	C13	-0,0313(2)	0,14798(19)	-0,09776(19)	0,0179(6)
O19	0,29747(16)	0,39590(14)	0,10096(13)	0,0219(4)	C23	0,3725(3)	0,2736(2)	0,6831(3)	0,0380(9)
O5	0,12865(17)	0,04823(14)	-0,14426(13)	0,0212(4)	C1	-0,0115(2)	0,15123(19)	0,12860(19)	0,0180(6)
O6	0,35759(17)	0,20882(14)	0,01988(14)	0,0228(4)	C5B	0,1390(15)	0,2872(11)	0,3755(11)	0,027(3)
O11	0,49697(17)	0,49615(15)	0,70249(14)	0,0260(5)	C5A	0,1262(19)	0,3076(14)	0,3619(14)	0,030(3)
O17	0,40537(18)	0,66451(14)	0,40833(15)	0,0269(5)	C31	0,3363(2)	0,58691(19)	0,38704(18)	0,0174(6)
O15	0,36396(19)	0,26817(14)	0,23154(14)	0,0269(5)	C25	0,4966(2)	0,33395(19)	0,38082(19)	0,0177(6)
O12	0,23039(18)	0,44206(15)	0,66702(15)	0,0280(5)	C39	0,4247(3)	0,5271(2)	0,0777(3)	0,0397(9)
O2	-0,11442(16)	0,13641(14)	0,08946(14)	0,0217(4)	C17	-0,1949(3)	0,2299(3)	-0,0832(2)	0,0368(9)
O4	0,16635(15)	0,06370(13)	0,00413(13)	0,0165(4)	C3	-0,0190(3)	0,1376(2)	0,3003(2)	0,0344(8)
O7	-0,07787(16)	0,06393(13)	-0,09339(13)	0,0190(4)	C21	0,2012(3)	0,2794(3)	0,7245(3)	0,0410(9)
O1	0,05356(16)	0,10900(13)	0,10648(13)	0,0178(4)	C18	-0,1154(3)	0,3229(3)	-0,0247(3)	0,0473(10)
O16	0,35515(16)	0,51429(13)	0,41177(13)	0,0171(4)	C38	0,3116(4)	0,5415(3)	0,0766(3)	0,0454(10)
O13	0,43546(16)	0,37505(13)	0,41002(13)	0,0171(4)	C16	-0,3692(3)	0,1598(3)	-0,2972(3)	0,0485(11)
O18	0,19874(18)	0,51245(15)	0,24221(14)	0,0257(5)	C41	0,6653(3)	0,3407(3)	0,2276(3)	0,0403(9)
O10	0,38506(16)	0,43376(13)	0,55728(13)	0,0171(4)	C4	0,0486(4)	0,0771(3)	0,3352(3)	0,0643(13)
O3	0,13478(19)	0,29576(15)	0,19717(16)	0,0321(5)	C24	0,3209(4)	0,2003(3)	0,5973(3)	0,0602(12)
N2	0,3865(2)	0,11247(17)	-0,08099(17)	0,0212(5)	Na2	0,68888(9)	0,58915(7)	0,74498(7)	0,0199(2)
N3	-0,1804(2)	0,21129(19)	-0,16936(18)	0,0281(6)	Na1	0,22364(9)	0,23287(8)	0,08798(8)	0,0214(2)
O9	-0,0891(2)	0,15539(17)	-0,25148(15)	0,0360(6)	Cl2	0,69884(8)	0,38366(6)	0,13933(6)	0,0419(2)
N4	0,2928(2)	0,32170(18)	0,6907(2)	0,0292(6)	Cl4B	0,6751(3)	0,0452(2)	0,4865(2)	0,0579(8)
N6	0,1278(2)	0,57260(19)	0,33803(18)	0,0265(6)	Cl3B	0,9147(3)	0,0750(2)	0,4964(2)	0,0612(8)
N5	0,4047(2)	0,16725(17)	0,31585(19)	0,0303(6)	C42B	0,8211(8)	0,0629(11)	0,5582(7)	0,067(2)
N1	0,0548(2)	0,2230(2)	0,28842(18)	0,0335(7)	C30B	0,4166(12)	0,1189(11)	0,4437(8)	0,056(4)
C20	0,2993(2)	0,4016(2)	0,66674(19)	0,0203(6)	C29B	0,4814(15)	0,1501(10)	0,3856(10)	0,030(3)
C14	-0,1046(3)	0,1717(2)	-0,1806(2)	0,0237(6)	C30A	0,5596(6)	0,1209(4)	0,4203(4)	0,051(2)
C9	0,3483(3)	0,0244(2)	-0,1446(2)	0,0243(6)	C29A	0,4551(9)	0,1517(6)	0,4118(6)	0,034(2)
C11	0,5090(2)	0,1726(2)	-0,0554(2)	0,0273(7)	C33A	0,1413(13)	0,6037(10)	0,4388(10)	0,019(3)
C2	0,0651(3)	0,2301(2)	0,2099(2)	0,0238(6)	C34A	0,1474(10)	0,7024(8)	0,4527(7)	0,036(3)
C15	-0,2532(3)	0,2366(2)	-0,2456(2)	0,0327(8)	C33B	0,1520(7)	0,6342(6)	0,4214(6)	0,038(2)
C8	0,3215(2)	0,13731(19)	-0,03855(19)	0,0184(6)	C34B	0,1157(6)	0,5833(6)	0,4860(5)	0,066(3)
C32	0,2126(2)	0,55550(18)	0,3162(2)	0,0185(6)	C6B	0,0829(8)	0,3532(6)	0,3983(9)	0,042(3)
C26	0,4149(2)	0,2517(2)	0,3026(2)	0,0200(6)	C6A	0,0738(9)	0,3182(12)	0,4318(8)	0,044(4)
C7	0,1932(2)	0,07509(18)	-0,06678(19)	0,0170(6)	Cl4A	0,7583(6)	0,0217(4)	0,5081(5)	0,0760(15)
C40	0,4050(2)	0,4276(2)	0,0846(2)	0,0226(6)	Cl3A	0,9944(7)	0,1165(6)	0,5234(5)	0,102(2)
C19	0,4048(2)	0,44790(19)	0,64246(19)	0,0187(6)	C42A	0,8584(13)	0,1308(9)	0,5149(18)	0,081(3)

Tabelle 8.3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für (Tetrahydrofuran)dinatriumhexakis(*N,N*-diethyloxamato)stannat(IV) **3** · 2 DCM (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C10	0,3119(3)	0,0323(2)	-0,2414(2)	0,0315(7)	Cl3C	0,8106(4)	0,0375(3)	0,4857(3)	0,0803(12)
C12	0,5911(3)	0,1432(2)	0,0164(2)	0,0322(7)	Cl4C	0,9956(3)	0,2098(2)	0,52779(19)	0,0551(8)
C35	0,0066(3)	0,5331(2)	0,2722(2)	0,0301(7)	C42C	0,9425(12)	0,1106(9)	0,5672(8)	0,069(3)
C28	0,3919(3)	0,0618(2)	0,1820(2)	0,0350(8)					

8.2.3 Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer 5



Kristalldaten

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_6$	$M = 351,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 10,7773(4) \text{ \AA}$	$b = 7,7930(3) \text{ \AA}$	$c = 8,8333(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 95,693(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 738,23(5) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,583 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 2,366 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 366$
blauschwarze Platte	$0,20 \times 0,14 \times 0,08 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$	$\Theta = 8,266 \rightarrow 75,085^\circ$
$h = -12 \rightarrow 13$	$k = -7 \rightarrow 9$	$l = -7 \rightarrow 11$
11926 gemessene Reflexe	1494 unabhängige Reflexe	1412 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0485$	$C(70,00^\circ) = 0,992$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,3884$	$Tr_{\text{max}} = 1,0000$

Verfeinerung

1494 Reflexe	0 Restraints	99 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0409$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1076$	
$R_1(I) = 0,0429$	$wR_2(I) = 0,1098$	
$\text{Goof}(F^2) = 1,129$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,607 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,631 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

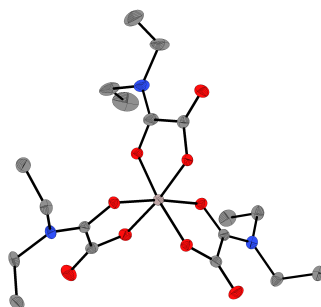
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekülfragment.

Tabelle 8.4: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(*N,N*-diethyloxamato)kupfer **5**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,5649(2)	0,8289(3)	0,2531(3)	0,0158(5)	N1	0,72102(19)	1,0399(3)	0,1732(2)	0,0148(4)
C2	0,6532(2)	0,9851(3)	0,2798(3)	0,0131(5)	O1	0,47794(15)	0,8279(2)	0,34035(18)	0,0167(4)
C3	0,8104(2)	1,1799(3)	0,2127(3)	0,0204(5)	O2	0,58872(16)	0,7170(2)	0,16201(19)	0,0188(4)
C4	0,9243(2)	1,1185(4)	0,3126(3)	0,0274(6)	O3	0,66028(15)	1,0493(2)	0,41110(18)	0,0147(3)
C5	0,6959(2)	0,9985(3)	0,0100(3)	0,0169(5)	Cu1	0,5000	1,000	0,5000	0,01372(19)
C6	0,8030(2)	0,9005(4)	-0,0488(3)	0,0234(5)					

8.2.4 Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium 10 · 0,35 Hexan · 1,09 DCM · 0,21 THF



Kristalldaten

$\text{C}_{22,02}\text{H}_{37,65}\text{AlCl}_{3,27}\text{N}_3\text{O}_{9,21}$	$M = 634,74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 9,4479(9) \text{ Å}$	$b = 11,4937(4) \text{ Å}$	$c = 14,8436(5) \text{ Å}$
$\alpha = 81,5685(13)^\circ$	$\beta = 75,9774(13)^\circ$	$\gamma = 80,5759(13)^\circ$
$V = 1533,08(15) \text{ Å}^3$	$Z = 2$	$F(000) = 666$
$\rho_{\text{calc}} = 1,375 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,402 \text{ mm}^{-1}$	
farbloser Block	$0,25 \times 0,21 \times 0,18 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,172 \rightarrow 29,208^\circ$
$h = -11 \rightarrow 12$	$k = -15 \rightarrow 15$	$l = -20 \rightarrow 20$
45541 gemessene Reflexe	8241 unabhängige Reflexe	6518 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0382$	$C(25,242^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,7069$	$Tr_{\text{max}} = 0,7458$

Verfeinerung

8241 Reflexe	242 Restraints	477 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0474$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1163$	
$R_1(I) = 0,0660$	$wR_2(I) = 0,1257$	
$Goof(F^2) = 1,013$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,533 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,547 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Kommentar

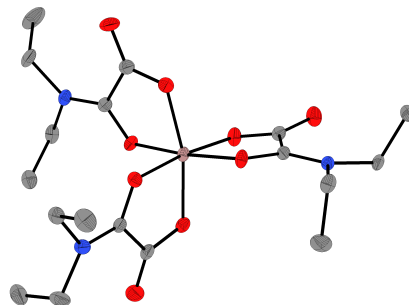
Eine Diethylamingruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (74/26). An einer Position wurden die Lösungsmittelmoleküle Hexan, DCM und THF im Verhältnis 35/9/21 substitutionsfehlgeordnet verfeinert. Das

Hexanmolekül befindet sich nur zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit und wird über ein weiteres halbes Molekül in der Nachbarzelle vervollständigt. Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle wurden die Restriants DFIX, DANG, SIMU und SUMP verwendet. Des Weiteren wurden zwei Störsignale mit dem OMIT-Befehl unterdrückt.

Tabelle 8.5: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tris(*N,N*-diethyloxamato)aluminium **10** · 0,35 Hexan · 1,09 DCM · 0,21 THF

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,76843(18)	0,43063(14)	0,78527(11)	0,0168(3)	C100	0,8590(2)	0,79464(18)	0,64606(14)	0,0282(4)
C2	0,80994(18)	0,42164(14)	0,67800(11)	0,0149(3)	C11	0,71021(7)	0,78454(8)	0,74294(4)	0,0553(2)
C3	0,77144(19)	0,41229(16)	0,52556(12)	0,0190(3)	C12	0,88082(10)	0,94318(5)	0,60612(5)	0,0570(2)
C4	0,7808(2)	0,28274(17)	0,51143(14)	0,0254(4)	C13	0,83354(6)	0,72197(5)	0,55611(4)	0,03747(14)
C5	0,55326(18)	0,45011(16)	0,65616(13)	0,0210(3)	N3	1,2267(3)	0,05663(19)	0,7233(2)	0,0236(6)
C6	0,4953(2)	0,58000(17)	0,63573(14)	0,0251(4)	C15	1,3641(3)	-0,0161(2)	0,6800(2)	0,0326(8)
C7	1,11860(18)	0,60541(14)	0,77044(11)	0,0163(3)	C16	1,3475(5)	-0,0656(4)	0,5954(3)	0,0505(12)
C8	1,17952(18)	0,50517(14)	0,83923(11)	0,0152(3)	C17	1,1117(6)	-0,0082(4)	0,7877(4)	0,0356(11)
C9	1,2428(2)	0,63978(16)	0,93611(12)	0,0210(3)	C18	1,1201(6)	-0,0136(4)	0,8874(4)	0,0521(13)
C10	1,3860(2)	0,68867(17)	0,88983(14)	0,0245(4)	N3A	1,1864(7)	0,0634(5)	0,6834(5)	0,0144(14)
C11	1,3065(2)	0,41822(16)	0,95860(12)	0,0215(4)	C15A	1,2829(9)	-0,0023(6)	0,6066(5)	0,0200(18)
C12	1,1914(2)	0,36146(18)	1,03431(14)	0,0305(4)	C16A	1,4051(10)	-0,0850(7)	0,6370(6)	0,029(2)
C13	1,29766(19)	0,25457(15)	0,63680(13)	0,0199(3)	C17A	1,0808(14)	-0,0048(11)	0,7542(8)	0,022(2)
C14	1,1951(2)	0,17318(16)	0,70626(14)	0,0264(4)	C18A	1,1188(13)	-0,0248(9)	0,8479(9)	0,027(2)
N1	0,71544(15)	0,42913(13)	0,62557(10)	0,0166(3)	C200	0,6332(8)	0,1389(5)	0,8011(4)	0,0853(16)
N2	1,23992(16)	0,52329(13)	0,90562(10)	0,0178(3)	C201	0,5027(7)	0,0358(5)	0,9568(4)	0,0830(17)
O1	1,08229(13)	0,22736(10)	0,75469(8)	0,0170(2)	C202	0,6476(7)	0,0758(8)	0,8979(4)	0,118(3)
O2	1,24010(13)	0,36332(10)	0,64006(8)	0,0164(2)	C101	0,614(2)	0,160(3)	0,8648(14)	0,078(4)
O3	1,41463(14)	0,21668(12)	0,58842(10)	0,0261(3)	C14	0,4371(12)	0,1187(8)	0,8838(8)	0,072(2)
O4	1,07169(13)	0,56004(10)	0,71112(8)	0,0168(2)	C15	0,6905(15)	0,1478(9)	0,7430(7)	0,074(3)
O5	1,12144(15)	0,71003(11)	0,77301(9)	0,0234(3)	C16	0,7250(17)	0,0642(13)	0,9350(9)	0,093(3)
O6	1,17070(13)	0,40136(10)	0,82415(8)	0,0173(2)	O10	0,7355(14)	0,1478(11)	0,8787(8)	0,090(3)
O7	0,94781(12)	0,40377(10)	0,64397(8)	0,0154(2)	C401	0,666(2)	0,0397(14)	0,9049(13)	0,104(5)
O8	0,88562(13)	0,41087(10)	0,81763(8)	0,0173(2)	C402	0,5350(16)	0,0604(13)	0,8618(10)	0,073(3)
O9	0,64307(14)	0,45314(13)	0,82930(9)	0,0273(3)	C403	0,5650(17)	0,1559(15)	0,7826(11)	0,078(3)
All	1,06651(5)	0,39509(4)	0,73042(3)	0,01381(11)	C404	0,7231(16)	0,1724(16)	0,7695(8)	0,078(4)

8.2.5 Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13**



Kristalldaten

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{GaN}_3\text{O}_9$

$M = 502,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

monoklin, $P2_1/n$

$a = 7,8695(4) \text{ Å}$

$b = 18,9613(8) \text{ Å}$

$c = 15,3974(7) \text{ Å}$

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 98,584(2)^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

$V = 2271,80(18) \text{ Å}^3$

$Z = 4$

$\rho_{\text{calc}} = 1,468 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$\mu = 1,264 \text{ mm}^{-1}$

$F(000) = 1048$

farbloser Block

$0,24 \times 0,19 \times 0,09 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 110(2) \text{ K}$

$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$

$\Theta = 2,148 \rightarrow 28,324^\circ$

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = -25 \rightarrow 24$

$l = -20 \rightarrow 20$

50644 gemessene Reflexe 5649 unabhängige Reflexe 4724 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,0777$ $C(25,00^\circ) = 1,000$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,4935$ $Tr_{max} = 0,7457$

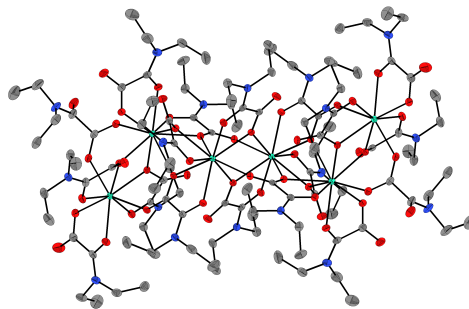
Verfeinerung

5649 Reflexe 0 Restraints 286 Parameter
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0427$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,978$
 $R_1(I) = 0,0568$ $wR_2(I) = 0,1036$
 $Goof(F^2) = 1,068$ $\Delta D_{max} = 0,937 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ $\Delta D_{min} = -0,862 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tris(*N,N*-diethyloxamato)gallium **13**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,4645(3)	0,32950(12)	0,55514(13)	0,0145(4)	C17	0,2416(3)	0,31861(13)	0,08166(14)	0,0196(5)
C2	0,5813(3)	0,35802(11)	0,49013(13)	0,0134(4)	C18	0,4209(3)	0,34026(16)	0,06676(17)	0,0290(6)
C3	0,7833(3)	0,42074(12)	0,60492(14)	0,0170(4)	Ga1	0,29895(3)	0,30521(2)	0,38724(2)	0,01292(8)
C4	0,9236(3)	0,37424(13)	0,65346(16)	0,0231(5)	N1	0,7216(2)	0,39465(10)	0,51507(11)	0,0137(4)
C5	0,8208(3)	0,41973(13)	0,44649(15)	0,0186(5)	N2	-0,0693(2)	0,16194(10)	0,32658(12)	0,0160(4)
C6	0,7495(3)	0,48933(14)	0,40810(17)	0,0273(6)	N3	0,1663(3)	0,37026(10)	0,13703(12)	0,0176(4)
C7	0,2563(3)	0,16189(12)	0,35959(14)	0,0173(4)	O1	0,5336(2)	0,34347(9)	0,40947(10)	0,0165(3)
C8	0,0748(3)	0,19565(12)	0,35151(14)	0,0151(4)	O2	0,3183(2)	0,30910(9)	0,51444(10)	0,0186(3)
C9	-0,0843(3)	0,09068(12)	0,28793(15)	0,0223(5)	O3	0,5148(2)	0,32622(10)	0,63358(10)	0,0228(4)
C10	-0,1249(5)	0,03551(15)	0,3528(2)	0,0412(8)	O4	0,3760(2)	0,20808(8)	0,37900(10)	0,0171(3)
C11	-0,2324(3)	0,20040(13)	0,32787(15)	0,0201(5)	O5	0,2768(2)	0,09833(9)	0,35221(12)	0,0254(4)
C12	-0,2742(3)	0,25028(14)	0,25025(15)	0,0224(5)	O6	0,0716(2)	0,25998(8)	0,37544(10)	0,0157(3)
C13	0,1242(3)	0,41187(12)	0,28857(14)	0,0170(4)	O7	0,1847(2)	0,39655(8)	0,36854(10)	0,0170(3)
C14	0,1982(3)	0,36261(11)	0,22287(14)	0,0147(4)	O8	0,0230(2)	0,45869(9)	0,26415(11)	0,0267(4)
C15	0,0508(4)	0,42379(14)	0,08889(16)	0,0255(5)	O9	0,2948(2)	0,31321(8)	0,25709(10)	0,0157(3)
C16	-0,1316(4)	0,39719(15)	0,07352(17)	0,0319(6)					

8.2.6 [Dy₆{O(CO)₂NEt₂}]₁₈ **14 · 4 Wasser · 4 Toluol**



Kristalldaten

$C_{136}H_{220}Dy_6N_{18}O_{58}$ $M = 4010,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ triklin, $P\bar{1}$
 $a = 15,0447(6) \text{ \AA}$ $b = 16,5905(7) \text{ \AA}$ $c = 18,71418(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = 72,2557(14)^\circ$ $\beta = 67,3455(14)^\circ$ $\gamma = 84,7152(14)^\circ$
 $V = 4108,3(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$
 $\rho_{calc} = 1,621 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $\mu = 2,783 \text{ mm}^{-1}$ $F(000) = 2022$
 farbloser Quader $0,25 \times 0,17 \times 0,09 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,190 \rightarrow 27,558^\circ$
$h = -19 \rightarrow 19$	$k = -21 \rightarrow 21$	$l = -24 \rightarrow 24$
84230 gemessene Reflexe	18939 unabhängige Reflexe	16229 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0371$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6396$	$Tr_{max} = 0,7462$

Verfeinerung

18939 Reflexe	131 Restraints	1040 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,004$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0259$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0580$	
$R_1(I) = 0,0357$	$wR_2(I) = 0,0617$	
$Goof(F^2) = 1,042$	$\Delta D_{max} = 1,787 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,963 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Molekülfragment, zwei Moleküle H₂O und zwei Moleküle Toluol. Zwei Diethylamingruppen wurden fehlgeordnet verfeinert (84/16 und 85/15). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints DFIX und SIMU sowie der Befehl EADP verwendet. Zwei Fremdreflexe wurden mit dem OMIT-Befehl unterdrückt.

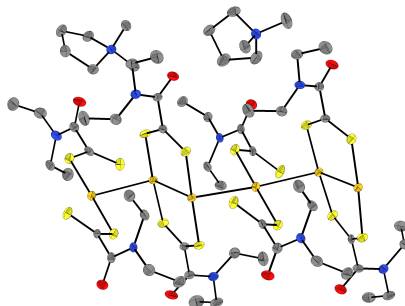
Tabelle 8.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [Dy₆{O(CO)₂NEt₂}]₁₈ · 4 H₂O · 4 Toluol.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C1	0,0782(2)	0,31180(17)	0,95141(17)	0,0130(6)	O8	-0,02751(16)	0,13123(14)	0,68428(13)	0,0201(5)
C2	0,1399(2)	0,37332(17)	0,96222(17)	0,0144(6)	O9	0,15322(15)	0,03518(13)	0,74880(12)	0,0159(4)
C3	0,0288(2)	0,35871(19)	1,10478(17)	0,0178(6)	O10	0,13856(14)	0,17765(12)	0,83994(12)	0,0140(4)
C4	-0,0589(3)	0,4093(2)	1,1002(2)	0,0302(8)	O11	0,26765(14)	0,25987(12)	0,80459(13)	0,0160(4)
C5	0,1760(2)	0,45498(19)	1,03410(19)	0,0188(6)	O12	0,23733(14)	0,04063(12)	0,84896(12)	0,0149(4)
C6	0,2565(2)	0,4146(2)	1,0612(2)	0,0235(7)	O13	-0,04715(14)	0,14532(12)	0,93348(12)	0,0128(4)
C7	0,2066(2)	0,31120(18)	0,65296(17)	0,0148(6)	O14	0,11096(14)	-0,09957(12)	0,93084(12)	0,0134(4)
C8	0,2844(2)	0,38068(18)	0,59636(18)	0,0174(6)	O15	-0,12077(15)	0,29411(12)	0,93363(12)	0,0155(4)
C13	0,0267(2)	0,12007(18)	0,72056(17)	0,0151(6)	O16	-0,07766(14)	-0,03918(12)	0,99207(12)	0,0127(4)
C14	0,1204(2)	0,07041(18)	0,69556(17)	0,0138(6)	O17	-0,21120(15)	-0,11588(14)	1,02433(13)	0,0212(5)
C15	0,2459(3)	0,0083(2)	0,6048(2)	0,0268(7)	O18	-0,02394(15)	-0,03063(13)	0,84125(12)	0,0168(4)
C16	0,3379(3)	0,0549(3)	0,5865(2)	0,0391(9)	O19	0,10815(16)	0,49608(13)	0,74348(13)	0,0182(4)
C17	0,1352(2)	0,1089(2)	0,55271(19)	0,0239(7)	O20	-0,02573(15)	0,41623(12)	0,78557(12)	0,0169(4)
C18	0,0718(3)	0,0552(3)	0,5370(2)	0,0351(9)	O21	-0,09148(17)	0,59178(15)	0,75399(14)	0,0269(5)
C19	0,2269(2)	0,19059(17)	0,82219(17)	0,0132(6)	O22	0,28937(16)	0,53770(13)	0,74522(13)	0,0206(5)
C20	0,2850(2)	0,10856(18)	0,82220(17)	0,0142(6)	O23	0,3900(2)	0,61446(15)	0,76186(19)	0,0393(7)
C21	0,4282(2)	0,0288(2)	0,7909(2)	0,0295(8)	O24	0,38704(15)	0,40206(13)	0,76407(13)	0,0181(4)
C22	0,4418(3)	-0,0154(3)	0,8691(3)	0,0529(13)	O25	0,00167(15)	0,31252(13)	0,68366(12)	0,0162(4)
C23	0,4440(2)	0,1862(2)	0,7577(2)	0,0228(7)	O26	-0,08948(17)	0,34751(16)	0,60903(13)	0,0272(5)
C24	0,4577(3)	0,2298(2)	0,6696(2)	0,0379(9)	O27	-0,15352(15)	0,26014(13)	0,81481(12)	0,0174(4)
C25	-0,0997(2)	0,15169(17)	1,00308(17)	0,0124(5)	Dy1	0,06697(2)	0,04081(2)	0,88326(2)	0,01050(3)
C26	-0,1539(2)	0,23579(18)	0,99849(18)	0,0139(6)	Dy2	0,00279(2)	0,27056(2)	0,81549(2)	0,01157(3)
C27	-0,2866(2)	0,32337(19)	1,04562(19)	0,0204(6)	Dy3	0,22777(2)	0,40570(2)	0,77055(2)	0,01256(3)
C28	-0,3610(3)	0,3139(2)	1,0122(2)	0,0323(8)	O200	0,7645(2)	0,4497(2)	0,82119(19)	0,0375(7)
C29	-0,2763(2)	0,1821(2)	1,13908(18)	0,0213(7)	O100	0,2418(2)	0,53916(19)	0,33434(18)	0,0458(7)
C30	-0,2374(3)	0,1956(2)	1,1982(2)	0,0331(8)	C40B	-0,1126(16)	0,6543(14)	0,5766(13)	0,0237(8)
C31	-0,1342(2)	-0,08003(17)	0,97752(17)	0,0128(5)	C39B	-0,0202(17)	0,6704(17)	0,5908(13)	0,0237(8)
C32	-0,0970(2)	-0,07609(17)	0,88736(17)	0,0140(6)	N7B	0,0261(16)	0,6000(14)	0,6287(12)	0,024(4)
C33	-0,2197(2)	-0,18090(19)	0,9054(2)	0,0208(7)	C41B	0,1124(19)	0,5717(16)	0,5734(14)	0,037(4)
C34	-0,3196(3)	-0,1482(2)	0,9158(2)	0,0302(8)	C42B	0,088(3)	0,501(2)	0,549(2)	0,068(9)
C35	-0,1108(2)	-0,0928(2)	0,76990(18)	0,0221(7)	C41A	0,0683(3)	0,5278(3)	0,5811(2)	0,0250(9)
C36	-0,0271(3)	-0,1455(2)	0,7339(2)	0,0315(8)	C42A	0,1660(3)	0,5738(3)	0,5396(3)	0,0295(10)
C37	0,0245(2)	0,48289(18)	0,74891(17)	0,0153(6)	N7A	-0,0069(3)	0,5721(3)	0,6309(2)	0,0237(8)
C38	-0,0274(2)	0,5565(2)	0,71004(19)	0,0210(7)	C40A	-0,0342(4)	0,7215(3)	0,5738(3)	0,0494(14)
C43	0,3628(2)	0,54872(19)	0,7583(2)	0,0217(7)	C39A	-0,0656(4)	0,6332(3)	0,5933(3)	0,0362(11)
C44	0,4195(2)	0,46441(19)	0,77179(18)	0,0170(6)	C12B	0,4095(15)	0,5364(12)	0,4318(12)	0,0178(7)
C45	0,5429(2)	0,5244(2)	0,8016(2)	0,0253(7)	C10B	0,367(2)	0,2850(17)	0,4480(17)	0,032(4)
C46	0,5069(3)	0,5234(3)	0,8889(2)	0,0417(10)	N2B	0,3455(17)	0,3913(17)	0,5172(16)	0,0178(7)

Tabelle 8.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für $[\text{Dy}_6\{\text{O}(\text{CO})_2\text{NET}_2\}_{18}] \cdot 14 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{Toluol}$ (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C47	0,5351(2)	0,3712(2)	0,8098(2)	0,0240(7)	C11B	0,431(2)	0,4471(15)	0,4725(15)	0,0178(7)
C48	0,4720(3)	0,3127(2)	0,8915(2)	0,0279(7)	C9B	0,310(2)	0,3571(19)	0,4708(17)	0,031(5)
C49	-0,0743(2)	0,31107(19)	0,67129(18)	0,0175(6)	N2A	0,3110(3)	0,3976(2)	0,5170(2)	0,0178(7)
C50	-0,1571(2)	0,26111(18)	0,74854(18)	0,0168(6)	C9A	0,2619(4)	0,3640(3)	0,4768(2)	0,0232(9)
C51	-0,3005(2)	0,1743(2)	0,8240(2)	0,0271(7)	C10A	0,3210(4)	0,3014(3)	0,4349(3)	0,0362(11)
C52	-0,2633(3)	0,0886(2)	0,8596(3)	0,0413(10)	C11A	0,3908(3)	0,4598(3)	0,4640(2)	0,0252(10)
C53	-0,2325(3)	0,2117(2)	0,6725(2)	0,0342(9)	C12A	0,4877(3)	0,4210(3)	0,4546(3)	0,0371(12)
C54	-0,3009(3)	0,2674(3)	0,6441(3)	0,0429(10)	C100	0,3347(3)	0,12275(16)	0,34712(16)	0,0609(14)
N1	0,11614(18)	0,39161(15)	1,03114(15)	0,0153(5)	C101	0,2541(2)	0,1527(2)	0,32919(18)	0,0728(19)
N3	0,16115(19)	0,06173(16)	0,62159(15)	0,0186(5)	C102	0,2596(2)	0,2297(2)	0,2709(2)	0,0647(15)
N4	0,38046(18)	0,11009(15)	0,79205(16)	0,0177(5)	C103	0,3457(2)	0,27680(16)	0,23051(17)	0,0543(12)
N5	-0,23394(18)	0,24443(15)	1,05899(15)	0,0152(5)	C104	0,42634(19)	0,24686(18)	0,24845(17)	0,0507(12)
N6	-0,14366(18)	-0,11432(15)	0,85869(15)	0,0166(5)	C105	0,4208(2)	0,16984(19)	0,30675(18)	0,0492(12)
N8	0,49597(19)	0,45664(16)	0,79169(16)	0,0201(5)	C106	0,4998(4)	0,1377(3)	0,3317(3)	0,0639(15)
N9	-0,22818(19)	0,22178(17)	0,74635(16)	0,0211(6)	C200	0,2737(3)	0,88460(18)	0,46869(17)	0,0681(16)
O1	0,08500(14)	0,33244(12)	0,87727(11)	0,0133(4)	C201	0,3689(3)	0,8864(2)	0,46177(19)	0,0745(17)
O2	0,03380(15)	0,25157(13)	1,00687(12)	0,0180(4)	C202	0,39747(19)	0,8319(3)	0,5214(2)	0,0733(17)
O3	0,21343(15)	0,40592(13)	0,90119(12)	0,0171(4)	C203	0,3308(3)	0,7757(2)	0,5880(2)	0,0651(15)
O4	0,15374(14)	0,33180(12)	0,71760(12)	0,0145(4)	C204	0,2355(2)	0,77392(17)	0,59491(16)	0,0492(12)
O5	0,20509(16)	0,24475(13)	0,63875(13)	0,0202(5)	C205	0,2070(2)	0,82837(19)	0,53527(19)	0,0574(13)
O6	0,31694(15)	0,41835(13)	0,63046(12)	0,0188(4)	C206	0,1675(3)	0,7184(3)	0,6658(2)	0,0446(10)
O7	0,01335(14)	0,14083(12)	0,78455(12)	0,0138(4)					

8.2.7 Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}trauratpolymer 23



Kristalldaten

 $\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{Au}_6\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_{16}$
 $a = 13,2688(6) \text{ Å}$
 $\alpha = 100,0250(16)^\circ$
 $V = 4403,7(4) \text{ Å}^3$
 $\rho_{\text{calc}} = 2,106 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

intensiv braun-grünrote Nadeln

 $M = 2792,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 14,6366(7) \text{ Å}$
 $\beta = 92,1145(15)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 10,388 \text{ mm}^{-1}$
 $0,52 \times 0,19 \times 0,18 \text{ mm}^3$

 triklin, $P\bar{1}$
 $c = 23,0606(11) \text{ Å}$
 $\gamma = 91,8882(16)^\circ$
 $F(000) = 2664$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

 $T = 100(2) \text{ K}$
 $h = -19 \rightarrow 19$

245097 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0,0565$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{\text{min}} = 0,0245$
 $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$
 $k = -21 \rightarrow 21$

27087 unabhängige Reflexe

 $C(30,00^\circ) = 0,980$
 $\Theta = 2,130 \rightarrow 31,944^\circ$
 $l = -32 \rightarrow 33$

 22954 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $Tr_{\text{max}} = 0,1022$

Verfeinerung

27087 Reflexe

321 Restraints

988 Parameter

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0408$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0950$

$R_1(I) = 0,0542$

$wR_2(I) = 0,1006$

$Goof(F^2) = 1,066$

$\Delta D_{max} = 5,801 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

$\Delta D_{min} = -5,479 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Ein Dimethylpyrrolidiniumion wurde fehlgeordnet verfeinert (77/23). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints RIGU, SIMU und DFIX verwendet. Die Restelektronendichten, die nicht zugeordnet werden konnten, liegen alle in der Nähe der Goldatome und sind einerseits auf eine geringfügige Schichtung des Kristalls, andererseits auf den großen Absorptionskoeffizienten in Verbindung mit der Größe des Kristalls zurückzuführen, sodass geringe Abweichungen des Kristalls verhältnismäßig große Fehlreflexe erzeugen.

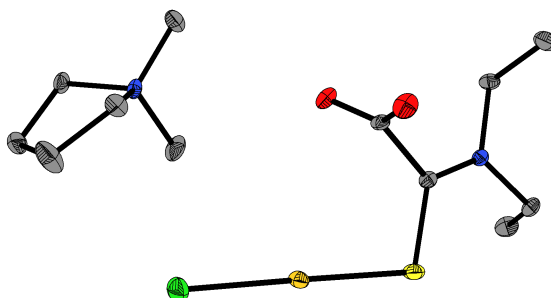
Tabelle 8.8: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für das Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}triatratpolymer **23**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,9473(4)	0,1328(3)	0,3066(2)	0,0171(10)	Au1	0,71632(2)	0,20699(2)	0,28637(2)	0,01524(4)
C2	1,0449(4)	0,1315(4)	0,3432(2)	0,0193(10)	Au2	0,75813(2)	0,38941(2)	0,25220(2)	0,01463(4)
C3	1,1402(4)	0,0680(5)	0,4165(3)	0,0259(12)	Au3	0,78568(2)	0,57254(2)	0,21770(2)	0,01566(5)
C4	1,1417(5)	0,1477(5)	0,4685(3)	0,0296(13)	Au4	0,70867(2)	0,72410(2)	0,29896(2)	0,01559(5)
C5	0,9695(4)	-0,0058(4)	0,3783(3)	0,0238(12)	Au5	0,75577(2)	0,89519(2)	0,25355(2)	0,01501(4)
C6	0,9027(5)	0,0157(5)	0,4301(3)	0,0322(14)	Au6	0,78661(2)	1,06278(2)	0,19776(2)	0,01537(5)
C7	0,6201(4)	0,4344(3)	0,3649(2)	0,0174(10)	N1	1,0501(4)	0,0654(3)	0,3773(2)	0,0203(9)
C8	0,5354(4)	0,4802(3)	0,4006(2)	0,0165(10)	N2	0,5560(3)	0,5632(3)	0,43490(19)	0,0156(8)
C9	0,4745(4)	0,6099(4)	0,4680(2)	0,0196(10)	N3	0,9526(3)	0,1999(3)	0,0711(2)	0,0176(9)
C10	0,4202(5)	0,6726(4)	0,4327(3)	0,0260(12)	N4	1,0428(4)	0,6075(4)	0,4073(2)	0,0223(10)
C11	0,6548(4)	0,6123(4)	0,4401(3)	0,0213(11)	N5	0,4471(4)	0,6658(3)	0,1062(2)	0,0214(10)
C12	0,7173(5)	0,5977(4)	0,4949(3)	0,0264(12)	N6	0,5162(4)	1,0776(3)	0,4169(2)	0,0219(10)
C13	0,8946(4)	0,3340(3)	0,1384(2)	0,0151(9)	N7	0,9514(3)	0,6939(3)	0,0784(2)	0,0169(9)
C14	0,9780(4)	0,2829(4)	0,1045(2)	0,0185(10)	N8	0,4527(3)	1,1732(3)	0,0946(2)	0,0190(9)
C15	1,0310(5)	0,1472(4)	0,0384(3)	0,0274(13)	N9	0,2573(4)	0,8060(3)	0,2641(2)	0,0201(9)
C16	1,0733(5)	0,0748(4)	0,0711(3)	0,0348(15)	O1	1,1128(3)	0,1900(3)	0,3410(2)	0,0270(9)
C17	0,8509(4)	0,1564(4)	0,0655(2)	0,0197(10)	O2	0,4523(3)	0,4386(3)	0,39622(18)	0,0236(8)
C18	0,7928(5)	0,1698(4)	0,0094(3)	0,0271(12)	O3	1,0638(3)	0,3195(3)	0,10930(19)	0,0248(9)
C19	0,9386(4)	0,6567(4)	0,3294(2)	0,0164(10)	O4	1,1003(3)	0,7233(3)	0,36174(19)	0,0280(9)
C20	1,0348(4)	0,6646(4)	0,3678(2)	0,0184(10)	O5	0,3821(3)	0,5787(3)	0,1692(2)	0,0270(9)
C21	1,1318(5)	0,6210(5)	0,4481(3)	0,0304(14)	O6	0,4113(3)	0,9671(3)	0,3625(2)	0,0278(9)
C22	1,1237(6)	0,7063(6)	0,4957(3)	0,0390(16)	O7	1,0647(3)	0,8121(3)	0,11501(18)	0,0224(8)
C23	0,9648(5)	0,5378(5)	0,4154(3)	0,0288(13)	O8	0,3792(3)	1,0955(3)	0,1596(2)	0,0270(9)
C24	0,9919(6)	0,4394(5)	0,3889(4)	0,0417(17)	S1	0,86007(10)	0,19605(10)	0,34370(6)	0,0194(3)
C25	0,5537(4)	0,6302(4)	0,1873(2)	0,0160(9)	S2	0,94950(10)	0,07594(10)	0,23712(6)	0,0195(3)
C26	0,4529(4)	0,6229(4)	0,1528(2)	0,0184(10)	S3	0,62174(11)	0,46172(9)	0,29640(6)	0,0191(3)
C27	0,3530(5)	0,6536(4)	0,0699(3)	0,0278(13)	S5	0,89442(10)	0,31613(9)	0,20925(6)	0,0176(2)
C28	0,3452(6)	0,5595(5)	0,0296(3)	0,0361(16)	S6	0,82212(11)	0,40001(10)	0,10463(6)	0,0216(3)
C29	0,5293(5)	0,7219(4)	0,0872(3)	0,0237(11)	S7	0,94222(10)	0,58279(10)	0,26581(6)	0,0193(3)
C30	0,5163(6)	0,8249(5)	0,1044(3)	0,0346(15)	S8	0,85230(10)	0,73049(10)	0,35915(6)	0,0197(3)
C31	0,5877(4)	0,9442(4)	0,3547(2)	0,0177(10)	S9	0,63817(10)	0,55408(9)	0,15935(6)	0,0185(2)
C32	0,4966(4)	0,9984(4)	0,3790(2)	0,0201(10)	S12	0,61887(11)	0,97448(9)	0,28997(6)	0,0196(3)
C33	0,4292(5)	1,1346(5)	0,4362(3)	0,0299(14)	S15	0,63106(10)	1,05400(9)	0,14812(6)	0,0186(2)
C34	0,3995(6)	1,1956(5)	0,3920(4)	0,0386(16)	S16	0,56178(10)	1,21574(10)	0,23897(6)	0,0201(3)
C35	0,6171(4)	1,1155(4)	0,4378(3)	0,0221(11)	S4	0,69333(12)	0,36617(10)	0,39645(6)	0,0247(3)
C36	0,6455(5)	1,0922(4)	0,4980(3)	0,0316(14)	S13	0,89266(10)	0,81699(9)	0,21479(6)	0,0182(2)
C37	0,8951(4)	0,8308(3)	0,1434(2)	0,0146(9)	S14	0,82581(11)	0,89599(9)	0,10686(6)	0,0203(3)
C38	0,9786(4)	0,7773(4)	0,1106(2)	0,0167(10)	S10	0,55637(10)	0,71286(10)	0,24736(6)	0,0203(3)
C39	0,8491(4)	0,6519(4)	0,0742(3)	0,0209(11)	S11	0,63466(12)	0,86832(10)	0,39226(6)	0,0225(3)
C40	0,7905(5)	0,6648(4)	0,0180(3)	0,0267(12)	C62	0,306(2)	0,281(2)	0,2954(13)	0,033(5)
C41	1,0292(5)	0,6381(4)	0,0471(3)	0,0280(13)	C66	0,169(2)	0,380(2)	0,2822(15)	0,036(5)
C42	1,0705(5)	0,5687(5)	0,0833(4)	0,0387(17)	C63	0,303(3)	0,386(2)	0,2223(14)	0,043(5)
C43	0,5534(4)	1,1357(4)	0,1781(2)	0,0160(9)	N11	0,245(2)	0,318(2)	0,2525(13)	0,035(4)
C44	0,4532(4)	1,1336(4)	0,1432(2)	0,0173(10)	C61	0,187(4)	0,242(3)	0,212(2)	0,029(7)
C45	0,3602(4)	1,1599(4)	0,0564(3)	0,0249(12)	C64	0,307(3)	0,479(2)	0,2664(15)	0,047(6)
C46	0,3528(5)	1,0629(5)	0,0191(3)	0,0320(14)	C65	0,222(2)	0,471(2)	0,3097(15)	0,045(6)
C47	0,5380(4)	1,2263(4)	0,0764(3)	0,0222(11)	N10	0,2442(5)	0,3418(5)	0,2307(3)	0,0223(14)
C48	0,5267(5)	1,3295(5)	0,0916(3)	0,0333(14)	C55	0,2080(14)	0,2427(10)	0,2224(8)	0,040(4)

Tabelle 8.8: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für das Dimethylpyrrolidiniumtetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}triatratpolymer **23** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C49	0,1874(5)	0,7365(4)	0,2265(3)	0,0235(11)	C56	0,2972(7)	0,3577(6)	0,1770(4)	0,0285(18)
C50	0,3111(4)	0,7610(4)	0,3089(3)	0,0247(12)	C57	0,3128(7)	0,3681(6)	0,2847(4)	0,0350(19)
C51	0,2000(5)	0,8886(4)	0,2920(3)	0,0292(13)	C58	0,3107(8)	0,4749(7)	0,2994(5)	0,042(2)
C52	0,1866(6)	0,9463(5)	0,2433(4)	0,0410(18)	C59	0,2122(6)	0,5000(6)	0,2692(4)	0,0302(18)
C53	0,2678(5)	0,9155(5)	0,1987(4)	0,0370(16)	C60	0,1601(6)	0,4087(6)	0,2423(4)	0,0282(17)
C54	0,3298(4)	0,8484(4)	0,2263(3)	0,0253(12)					

8.2.8 Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat **24**



Kristalldaten



$$a = 11,2857(7) \text{ Å}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$V = 1632,44(17) \text{ Å}^3$$

$$\rho_{\text{calc}} = 2,005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

farbloser Block

$$M = 492,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$b = 8,0625(5) \text{ Å}$$

$$\beta = 90,336(2)^\circ$$

$$Z = 4$$

$$\mu = 9,303 \text{ mm}^{-1}$$

$$0,26 \times 0,15 \times 0,12 \text{ mm}^3$$

 monoklin, $P2_1/n$

$$c = 17,9410(10) \text{ Å}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

$$F(000) = 952$$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$$T = 100(2) \text{ K}$$

$$h = -16 \rightarrow 15$$

29616 gemessene Reflexe

$$R_{\text{int}} = 0,0227$$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{\text{min}} = 0,4479$

$$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$$

$$k = -10 \rightarrow 11$$

4835 unabhängige Reflexe

$$C(25,00^\circ) = 0,998$$

$$Tr_{\text{min}} = 0,4479$$

$$\Theta = 2,770 \rightarrow 30,543^\circ$$

$$l = -24 \rightarrow 24$$

 4582 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$$Tr_{\text{max}} = 0,7461$$

Verfeinerung

4835 Reflexe

 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$

$$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0180$$

$$R_1(I) = 0,0197$$

$$GooF(F^2) = 1,097$$

0 Restraints

$$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0433$$

$$wR_2(I) = 0,0440$$

$$\Delta D_{\text{max}} = 2,813 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$$

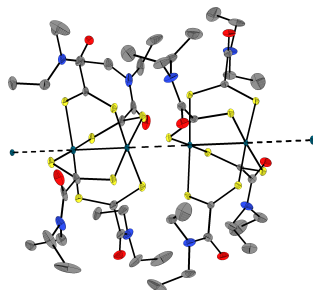
176 Parameter

$$\Delta D_{\text{min}} = -1,438 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$$

Tabelle 8.9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Dimethylpyrrolidiniumchlorido{2-(diethylamino)-2-thioacetato}aurat **24**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,19958(18)	0,7411(3)	0,61415(11)	0,0106(4)	C11	0,7159(2)	0,7931(3)	0,51006(16)	0,0230(5)
C2	0,31956(19)	0,7040(2)	0,65257(12)	0,0102(4)	C12	0,9239(2)	0,7531(3)	0,47661(13)	0,0171(4)
C3	0,2323(2)	0,7898(3)	0,77070(12)	0,0123(4)	Au1	0,38495(2)	0,69377(2)	0,48124(2)	0,01227(3)
C4	0,1497(2)	0,6625(3)	0,80408(14)	0,0185(4)	Cl1	0,33790(5)	0,75813(8)	0,36126(3)	0,02054(11)
C5	0,43480(19)	0,6629(3)	0,76654(12)	0,0126(4)	N1	0,32825(16)	0,7166(2)	0,72508(10)	0,0099(3)
C6	0,5207(2)	0,8052(3)	0,78041(14)	0,0175(4)	N2	0,83875(16)	0,7649(2)	0,53927(10)	0,0112(3)
C7	0,8439(2)	0,6111(3)	0,58783(12)	0,0141(4)	O1	0,13683(15)	0,6148(2)	0,60790(10)	0,0182(3)
C8	0,7891(2)	0,6643(3)	0,66151(14)	0,0181(4)	O2	0,17906(15)	0,8867(2)	0,59523(9)	0,0163(3)
C9	0,8138(3)	0,8521(4)	0,66693(15)	0,0293(6)	S1	0,43537(5)	0,63165(8)	0,60011(3)	0,01508(10)
C10	0,8730(2)	0,9003(3)	0,59351(13)	0,0156(4)					

8.2.9 Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium **25**



Kristalldaten

$C_{24}H_{40}N_4O_4Pd_2S_8$	$M = 917,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	tetragonal, $P4/n$
$a = 17,2787(9) \text{ Å}$	$b = 17,2787(9) \text{ Å}$	$c = 11,8285(7) \text{ Å}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3531,4(4) \text{ Å}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,726 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,527 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1856$
gelbbrauner Block	$0,19 \times 0,11 \times 0,09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,357 \rightarrow 27,150^\circ$
$h = -22 \rightarrow 21$	$k = -21 \rightarrow 22$	$l = -15 \rightarrow 15$
51173 gemessene Reflexe	3920 unabhängige Reflexe	3104 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0681$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6666$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

3920 Reflexe	32 Restraints	217 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0400$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,743$	
$R_1(I) = 0,0586$	$wR_2(I) = 0,0798$	
$GoodF(F^2) = 1,139$	$\Delta D_{max} = 1,803 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -1,946 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

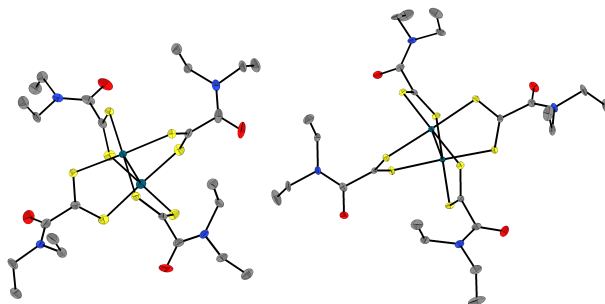
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Viertel Molekülfragmente. Eine Ethylgruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (69/31). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints DFIX und SIMU genutzt. Auf der Pd-Pd-Achse befinden sich die nicht zuordenbaren Restelektronendichten von $1,8 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

 Tabelle 8.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium **25**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,7525(2)	0,5785(2)	0,8662(4)	0,0117(8)	O2	0,5125(2)	0,5704(2)	0,3873(3)	0,0318(9)
C2	0,7556(3)	0,4902(3)	0,8682(4)	0,0169(9)	S1	0,72238(6)	0,61855(6)	0,98701(9)	0,0129(2)
C3	0,6199(3)	0,4897(3)	0,7994(4)	0,0238(11)	S2	0,78361(6)	0,61925(6)	0,74558(9)	0,0124(2)
C4	0,5563(3)	0,4832(4)	0,8854(6)	0,0513(18)	S3	0,68565(7)	0,63160(7)	0,48948(9)	0,0182(2)
C7	0,6387(3)	0,6193(3)	0,3667(4)	0,0191(9)	S4	0,64197(7)	0,66945(7)	0,24574(9)	0,0174(2)
C8	0,5799(3)	0,5532(3)	0,3679(4)	0,0252(11)	Pd1	0,7500	0,7500	0,98189(5)	0,00779(14)
C9	0,5524(4)	0,4162(4)	0,3555(5)	0,0439(17)	Pd2	0,7500	0,7500	0,75031(5)	0,00925(14)
C10	0,5826(4)	0,3494(3)	0,4245(8)	0,067(3)	Pd3	0,7500	0,7500	0,48417(5)	0,01051(14)
C11	0,6850(3)	0,4669(3)	0,3049(4)	0,0271(12)	Pd4	0,7500	0,7500	0,25144(5)	0,01212(15)
C12	0,6831(3)	0,4516(3)	0,1783(4)	0,0277(12)	C6A	0,6767(7)	0,3301(5)	0,7351(9)	0,056(3)
N1	0,6921(2)	0,4523(2)	0,8356(4)	0,0254(10)	C5A	0,6906(7)	0,3672(5)	0,8484(9)	0,032(2)
N2	0,6072(3)	0,4817(3)	0,3506(3)	0,0285(10)	C6	0,6941(12)	0,3340(11)	0,9250(16)	0,035(3)
O1	0,81613(19)	0,46034(18)	0,9004(3)	0,0232(8)	C5	0,700(2)	0,3685(11)	0,8104(19)	0,040(4)

8.2.10 Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium · Chloroform **25** · CHCl₃


Kristalldaten

$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}_2\text{S}_8$	$M = 1156,61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	tetragonal, $P4cc$
$a = 18,7961(8) \text{ Å}$	$b = 18,7961(8) \text{ Å}$	$c = 12,4253(5) \text{ Å}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4389,8(4) \text{ Å}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,750 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,602 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 2320$
blaugelbe Nadel	$0,80 \times 0,07 \times 0,06 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,423 \rightarrow 27,104^\circ$
$h = -24 \rightarrow 24$	$k = -23 \rightarrow 24$	$l = -15 \rightarrow 15$
42568 gemessene Reflexe	4840 unabhängige Reflexe	4360 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0518$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6466$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

4840 Reflexe	146 Restraints	281 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0247$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,447$	
$R_1(I) = 0,0320$	$wR_2(I) = 0,0465$	
$Goof(F^2) = 1,037$	$\Delta D_{max} = 0,615 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,476 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
$x = -0,011(15)$		

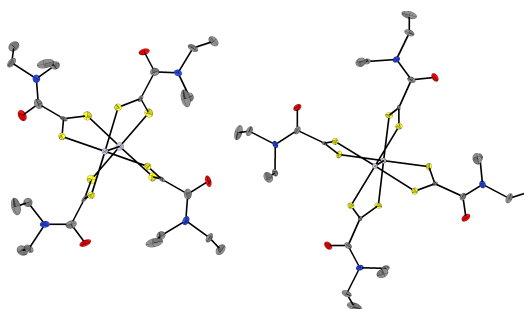
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Viertel Molekülfragmente sowie ein Chloroformmolekül. Eine Diethylamineinheit wurde fehlgeordnet verfeinert (56/44). Diese Gruppe wurde mit den Befehlen DFIX und SIMU bzw. ISOR restrained.

Tabelle 8.11: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}dipalladium · Chloroform **25** · CHCl_3 .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,36235(19)	0,42297(19)	0,5123(3)	0,0097(8)	Cl3	0,09095(8)	0,51480(9)	0,65199(12)	0,0540(4)
C2	0,2878(2)	0,3896(2)	0,5163(3)	0,0122(8)	Pd1	0,5000	0,5000	0,62157(4)	0,00663(15)
C3	0,3361(2)	0,2796(2)	0,4335(3)	0,0164(9)	Pd2	0,5000	0,5000	0,40108(5)	0,00678(13)
C4	0,3372(3)	0,2760(2)	0,3120(4)	0,0261(11)	Pd3	0,0000	0,0000	0,23487(4)	0,01069(16)
C5	0,2052(2)	0,2968(2)	0,4692(3)	0,0177(9)	Pd4	0,0000	0,0000	0,45657(5)	0,01751(16)
C6	0,1832(3)	0,2565(3)	0,5692(4)	0,0333(13)	N1	0,27820(17)	0,32512(18)	0,4745(3)	0,0127(7)
C7	0,1498(2)	0,0474(2)	0,3455(4)	0,0161(9)	C9	0,262(2)	-0,0380(15)	0,282(3)	0,022(4)
C8	0,2269(2)	0,0740(2)	0,3489(4)	0,0237(10)	C10	0,2801(11)	-0,0333(11)	0,161(2)	0,028(3)
C13	0,1754(2)	0,5291(3)	0,7086(4)	0,0285(11)	C11	0,3504(6)	0,0576(9)	0,3470(17)	0,029(4)
O1	0,24066(14)	0,42585(15)	0,5580(2)	0,0169(6)	C12	0,3951(9)	0,0017(8)	0,4024(16)	0,024(3)
O2	0,23624(18)	0,13538(16)	0,3793(3)	0,0360(9)	N2	0,2780(5)	0,0285(6)	0,3363(13)	0,018(3)
S1	0,40848(5)	0,41720(5)	0,62700(8)	0,0110(2)	N2A	0,2775(4)	0,0282(5)	0,3079(9)	0,017(2)
S2	0,38117(5)	0,46428(5)	0,39600(9)	0,00982(19)	C9A	0,2659(19)	-0,0459(12)	0,271(3)	0,021(3)
S3	0,10684(5)	0,06274(5)	0,22951(9)	0,0147(2)	C10A	0,2663(9)	-0,0534(8)	0,1507(15)	0,029(3)
S4	0,12257(6)	0,01143(6)	0,46136(9)	0,0217(2)	C12A	0,3931(7)	0,0292(9)	0,4101(11)	0,032(3)
Cl1	0,20406(8)	0,61652(8)	0,68484(13)	0,0542(4)	C11A	0,3529(5)	0,0474(8)	0,3080(11)	0,024(3)
Cl2	0,17374(8)	0,51365(7)	0,84781(11)	0,0440(3)					

8.2.11 Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin · Chloroform **26 · CHCl_3**



Kristalldaten

$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}_2\text{S}_8$	$M = 1333,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	tetragonal, $P4cc$
$a = 18,8098(7) \text{ \AA}$	$b = 18,8098(7) \text{ \AA}$	$c = 12,3713(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4377,14(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 2,024 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 7,170 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 2576$
gelbgrüne Nadel	$0,66 \times 0,08 \times 0,03 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 110(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,165 \rightarrow 27,143^\circ$
$h = -22 \rightarrow 24$	$k = -24 \rightarrow 24$	$l = -15 \rightarrow 15$
72474 gemessene Reflexe	4830 unabhängige Reflexe	3918 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0668$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5446$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

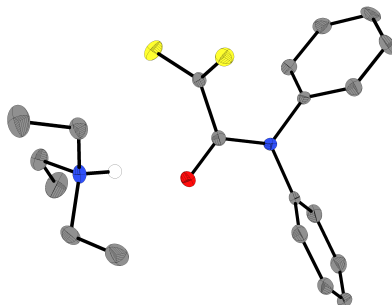
4830 Reflexe	37 Restraints	253 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0252$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,377$	
$R_1(I) = 0,0402$	$wR_2(I) = 0,0410$	
$Goodness(F^2) = 1,034$	$\Delta D_{max} = 1,084 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,845 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
$x = -0,006(5)$		

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Viertel Molekülfragmente sowie ein Chloroformmolekül. Eine Ethylgruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (51/49). Die Gruppe wurde mit dem Befehl SIMU restrained.

 Tabelle 8.12: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrakis{2-(diethylamino)-2-oxo-dithioacetato}diplatin · Chloroform **26** · CHCl_3 .

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C2	0,7261(4)	0,5748(4)	0,5263(7)	0,0206(17)	S3	0,90768(9)	0,91891(9)	0,24529(15)	0,0113(4)
C1	0,6497(3)	0,5480(3)	0,5290(7)	0,0141(15)	S4	0,88190(9)	0,96392(8)	0,47919(17)	0,0103(4)
C3	0,7634(4)	0,4569(4)	0,5976(7)	0,0244(17)	S2	0,60673(9)	0,56187(9)	0,64658(17)	0,0131(4)
C4	0,7711(4)	0,4528(5)	0,7177(7)	0,048(3)	S1	0,62182(10)	0,51359(10)	0,41205(17)	0,0181(4)
C7	0,8622(3)	0,9240(3)	0,3611(6)	0,0079(13)	Pt2	0,5000	0,5000	0,64140(4)	0,0098(2)
C8	0,7882(3)	0,8911(4)	0,3575(6)	0,0124(14)	Pt4	1,000	1,000	0,47425(4)	0,00745(17)
C11	0,7059(4)	0,7973(4)	0,4048(5)	0,0175(16)	Pt1	0,5000	0,5000	0,41681(5)	0,01426(19)
C12	0,6834(4)	0,7576(5)	0,3051(6)	0,034(2)	Pt3	1,000	1,000	0,25089(4)	0,00734(19)
C9	0,8362(4)	0,7803(3)	0,4408(6)	0,0170(16)	C11	0,01314(11)	0,67328(13)	0,52575(18)	0,0476(6)
C10	0,8378(4)	0,7762(4)	0,5615(6)	0,0251(18)	C12	0,01584(13)	0,59060(13)	0,7222(2)	0,0555(7)
C13	0,0286(4)	0,6749(4)	0,6647(6)	0,0282(19)	C13	0,11583(13)	0,70432(12)	0,6880(2)	0,0568(7)
N1	0,7763(3)	0,5281(3)	0,5547(5)	0,0256(16)	C5B	0,8527(14)	0,5485(17)	0,568(2)	0,024(4)
N2	0,7786(3)	0,8261(3)	0,3991(4)	0,0114(13)	C6B	0,8928(12)	0,5328(16)	0,465(2)	0,032(4)
O1	0,7359(3)	0,6359(2)	0,4978(5)	0,0305(14)	C5A	0,8490(15)	0,5545(19)	0,531(2)	0,029(5)
O2	0,7410(2)	0,9267(2)	0,3163(4)	0,0174(11)	C6A	0,8933(11)	0,5020(15)	0,471(2)	0,027(4)

8.2.12 Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat 27


Kristallographischer Teil

Kristalldaten

$C_{20}H_{26}N_2OS_2$	$M = 374,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 8,8629(4) \text{ \AA}$	$b = 10,7102(4) \text{ \AA}$	$c = 11,5754(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 86,1420(14)^\circ$	$\beta = 73,2915(14)^\circ$	$\gamma = 71,0274(14)^\circ$
$V = 994,80(7) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,250 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,275 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 400$
orange Nadeln	$0,41 \times 0,11 \times 0,06 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,533 \rightarrow 26,584^\circ$
$h = -10 \rightarrow 11$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = 0 \rightarrow 14$
4152 gemessene Reflexe	4152 unabhängige Reflexe	3592 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = -$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,671124$	$Tr_{max} = 0,745373$

Verfeinerung

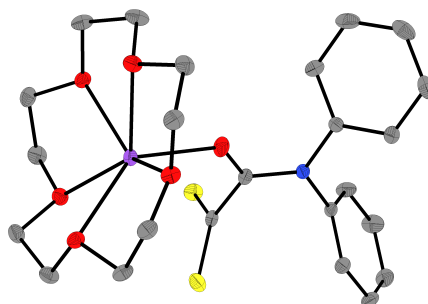
4152 Reflexe	0 Restraints	234 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0442$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,873$	
$R_1(I) = 0,0569$	$wR_2(I) = 0,0917$	
$GoodF(F^2) = 1,106$	$\Delta D_{max} = 0,278 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,267 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Die Struktur wurde als nicht-meroedrischer Zwilling integriert und verfeinert (78/22).

Tabelle 8.13: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Triethylammonium-2-diphenylamino-2-oxo-dithioacetat **27**.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,7624(2)	0,7558(2)	0,73819(19)	0,0148(4)	C14	0,6618(3)	0,3890(2)	0,85795(19)	0,0194(5)
C2	0,7189(3)	0,6320(2)	0,73218(18)	0,0146(4)	C15	0,3413(3)	0,9710(2)	0,8121(2)	0,0227(5)
C3	1,0049(2)	0,49917(19)	0,72630(18)	0,0133(4)	C16	0,2080(4)	1,1037(3)	0,8255(3)	0,0395(7)
C4	1,0660(3)	0,4553(2)	0,8245(2)	0,0195(5)	C17	0,3414(3)	0,9254(2)	0,60421(19)	0,0229(5)
C5	1,2318(3)	0,4352(2)	0,8141(2)	0,0249(5)	C18	0,4022(4)	0,8158(3)	0,5104(2)	0,0338(6)
C6	1,3362(3)	0,4586(2)	0,7065(2)	0,0246(5)	C19	0,1740(3)	0,8325(2)	0,7773(2)	0,0237(5)
C7	1,2742(3)	0,5020(2)	0,6089(2)	0,0222(5)	C20	0,1685(3)	0,7659(3)	0,8970(2)	0,0303(6)
C8	1,1087(3)	0,5221(2)	0,6184(2)	0,0181(5)	N1	0,8348(2)	0,51330(16)	0,73551(15)	0,0132(4)
C9	0,7879(2)	0,3950(2)	0,75699(18)	0,0135(4)	N2	0,3268(2)	0,87463(18)	0,72979(16)	0,0168(4)
C10	0,8741(3)	0,2868(2)	0,67865(19)	0,0188(5)	O1	0,57708(18)	0,64043(15)	0,72959(14)	0,0206(3)
C11	0,8321(3)	0,1718(2)	0,7018(2)	0,0249(5)	S1	0,75004(7)	0,79690(6)	0,87829(5)	0,01994(14)
C12	0,7059(3)	0,1649(2)	0,8030(2)	0,0284(6)	S2	0,79707(7)	0,83768(5)	0,61028(5)	0,02121(14)
C13	0,6212(3)	0,2730(2)	0,8809(2)	0,0263(5)					

8.2.13 [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ 28**Kristalldaten**

$C_{24}H_{30}NNaO_6S_2$	$M = 515,60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 9,8302(4) \text{ \AA}$	$b = 11,2371(5) \text{ \AA}$	$c = 13,0365(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 110,5462(13)^\circ$	$\beta = 94,5384(15)^\circ$	$\gamma = 106,2570(14)^\circ$
$V = 1269,08(10) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	$F(000) = 544$
$\rho_{calc} = 1,349 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,266 \text{ mm}^{-1}$	
orangerotes Prisma	$0,32 \times 0,13 \times 0,08 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 110(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,201 \rightarrow 31,808^\circ$
$h = -14 \rightarrow 13$	$k = -15 \rightarrow 15$	$l = -19 \rightarrow 19$
52823 gemessene Reflexe	7703 unabhängige Reflexe	6469 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0280$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7254$	$Tr_{max} = 0,7463$

Verfeinerung

7703 Reflexe	0 Restraints	307 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0341$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0753$	
$R_1(I) = 0,0465$	$wR_2(I) = 0,0796$	
$Goof(F^2) = 1,026$	$\Delta D_{max} = 0,356 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,333 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

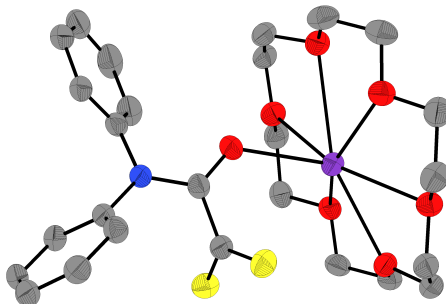
Tabelle 8.14: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ 28.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,29139(11)	0,48310(10)	0,75780(9)	0,01334(19)	C18	0,18909(12)	-0,00489(12)	0,63328(10)	0,0193(2)
C2	0,13931(11)	0,38812(10)	0,70550(9)	0,01356(19)	C19	0,17400(12)	-0,02537(11)	0,44237(9)	0,0180(2)
C3	0,44761(11)	0,70152(10)	0,89259(9)	0,01261(19)	C20	0,19552(12)	0,06312(12)	0,37710(10)	0,0182(2)
C4	0,52635(12)	0,65800(12)	0,95685(10)	0,0187(2)	C21	0,36977(12)	0,25834(12)	0,37399(9)	0,0172(2)
C5	0,65919(13)	0,74437(14)	1,02445(10)	0,0241(3)	C22	0,52953(12)	0,33386(12)	0,40731(9)	0,0173(2)
C6	0,71344(13)	0,87378(13)	1,02780(10)	0,0237(3)	C23	0,72002(12)	0,40330(12)	0,56328(10)	0,0179(2)
C7	0,63513(13)	0,91752(12)	0,96423(10)	0,0217(2)	C24	0,74076(12)	0,41783(11)	0,68314(10)	0,0186(2)
C8	0,50176(12)	0,83152(11)	0,89628(9)	0,0168(2)	N1	0,30876(9)	0,61342(9)	0,82491(7)	0,01282(17)
C9	0,18969(11)	0,66545(10)	0,83394(9)	0,01222(19)	Na1	0,40906(5)	0,25382(4)	0,61093(3)	0,01314(9)
C10	0,13626(13)	0,69266(12)	0,93193(9)	0,0194(2)	O1	0,39538(9)	0,44337(8)	0,74199(7)	0,01839(16)
C11	0,02421(14)	0,74598(14)	0,94272(10)	0,0237(2)	O2	0,65572(8)	0,29171(8)	0,68363(6)	0,01576(15)
C12	-0,03463(12)	0,77134(12)	0,85527(10)	0,0203(2)	O3	0,42597(8)	0,13332(8)	0,72860(7)	0,01542(15)
C13	0,01805(12)	0,74266(11)	0,75711(10)	0,0178(2)	O4	0,19963(9)	0,06230(8)	0,55777(6)	0,01647(16)
C14	0,13101(11)	0,68988(11)	0,74605(9)	0,0144(2)	O5	0,34401(8)	0,14686(8)	0,40747(7)	0,01520(15)
C15	0,66215(12)	0,28978(13)	0,79251(9)	0,0200(2)	O6	0,56989(8)	0,37734(8)	0,52541(7)	0,01577(15)

Tabelle 8.14: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [Na@[15]Krone-5]S₂CCONPh₂ **28** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C16	0,56850(12)	0,15175(12)	0,77873(10)	0,0185(2)	S1	0,05800(3)	0,32474(3)	0,79195(2)	0,01866(7)
C17	0,33547(13)	-0,00358(11)	0,67927(10)	0,0187(2)	S2	0,08369(3)	0,35844(3)	0,57149(2)	0,01909(7)

8.2.14 [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29**



Kristalldaten

C ₂₆ H ₃₄ KNO ₇ S ₂	<i>M</i> = 575,76 g·mol ⁻¹	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> = 8,33332(2) Å	<i>b</i> = 17,4511(2) Å	<i>c</i> = 19,7946(4) Å
<i>α</i> = 90°	<i>β</i> = 94,034(2)°	<i>γ</i> = 90°
<i>V</i> = 2871,47(10) Å ³	<i>Z</i> = 4	
<i>ρ</i> _{calc} = 1,332 g·cm ⁻³	<i>μ</i> = 3,343 mm ⁻¹	<i>F</i> (000) = 1216
oranges Prisma	0,33×0,15×0,10 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari		
<i>T</i> = 100(2) K	<i>λ</i> = 1,54178 Å	<i>Θ</i> = 3,380→69,958°
<i>h</i> = -10→4	<i>k</i> = -17→21	<i>l</i> = -23→23
29107 gemessene Reflexe	5376 unabhängige Reflexe	4705 Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{int} = 0,0550	<i>C</i> (70,00°) = 0,985	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	<i>Tr</i> _{min} = 0,3607	<i>Tr</i> _{max} = 0,9432

Verfeinerung

5376 Reflexe	0 Restraints	335 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis <i>χ</i> = 0,001		
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0,0554	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0,1545	
<i>R</i> ₁ (<i>I</i>) = 0,0599	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i>) = 0,1591	
<i>Goof</i> (<i>F</i> ²) = 1,116	<i>ΔD</i> _{max} = 0,493 e·Å ⁻³	<i>ΔD</i> _{min} = -0,422 e·Å ⁻³

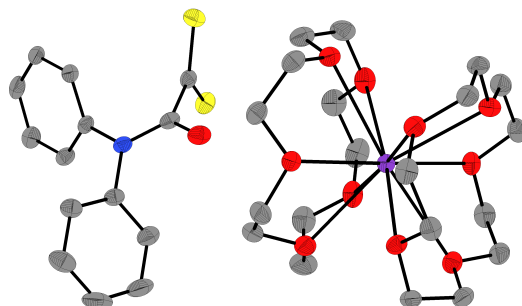
Tabelle 8.15: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C1	0,3566(3)	0,83280(13)	0,26434(12)	0,0352(5)	C20	-0,1116(3)	0,65198(15)	0,32158(13)	0,0439(6)
C2	0,4364(3)	0,75481(13)	0,26132(11)	0,0333(5)	C21	-0,1784(3)	0,77241(14)	0,36443(13)	0,0412(6)
C3	0,5348(3)	0,65386(12)	0,19116(11)	0,0333(5)	C22	-0,1484(3)	0,82497(14)	0,42366(13)	0,0379(5)
C4	0,4136(4)	0,60086(15)	0,19948(14)	0,0452(6)	C23	0,0525(3)	0,90367(13)	0,47713(13)	0,0391(5)

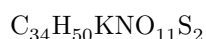
Tabelle 8.15: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für
 [K@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **29** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C5	0,4462(5)	0,52334(15)	0,19268(14)	0,0573(8)	C24	0,2310(3)	0,91583(13)	0,48348(13)	0,0395(5)
C6	0,5972(5)	0,49928(15)	0,17801(14)	0,0583(8)	C25	0,4692(3)	0,85493(16)	0,52979(15)	0,0464(6)
C7	0,7147(4)	0,55210(15)	0,16686(13)	0,0493(7)	C26	0,5291(3)	0,77935(17)	0,55621(15)	0,0488(6)
C8	0,6846(3)	0,63022(14)	0,17279(12)	0,0374(5)	N1	0,5051(2)	0,73380(10)	0,20280(10)	0,0322(4)
C9	0,5538(3)	0,78907(12)	0,15484(11)	0,0313(5)	O1	0,4311(2)	0,71060(9)	0,30941(8)	0,0369(4)
C10	0,4962(3)	0,78437(13)	0,08782(12)	0,0344(5)	O2	0,5291(2)	0,72695(9)	0,50124(9)	0,0417(4)
C11	0,5437(3)	0,83740(14)	0,04097(12)	0,0381(5)	O3	0,4120(2)	0,58497(10)	0,44091(9)	0,0401(4)
C12	0,6511(3)	0,89462(14)	0,06146(13)	0,0410(6)	O4	0,1374(2)	0,59085(9)	0,35213(9)	0,0411(4)
C13	0,7114(3)	0,89891(14)	0,12847(13)	0,0390(5)	O5	-0,0926(2)	0,70256(9)	0,37809(8)	0,0379(4)
C14	0,6627(3)	0,84591(13)	0,17542(12)	0,0356(5)	O6	0,0182(2)	0,84331(9)	0,42994(8)	0,0366(4)
C15	0,5819(3)	0,65229(15)	0,52275(15)	0,0461(6)	O7	0,3026(2)	0,84715(9)	0,51028(9)	0,0377(4)
C16	0,5757(3)	0,60046(14)	0,46225(15)	0,0462(6)	S1	0,17631(7)	0,83442(3)	0,22150(3)	0,0419(2)
C17	0,3969(3)	0,54022(14)	0,38063(14)	0,0441(6)	S2	0,45027(8)	0,89915(3)	0,31388(3)	0,0417(2)
C18	0,2232(3)	0,52108(14)	0,36521(13)	0,0439(6)	K1	0,24735(6)	0,72949(3)	0,41158(2)	0,03505(18)
C19	-0,0307(3)	0,57735(15)	0,33985(14)	0,0448(6)					

8.2.15 [K@([15]Krone-5)₂]S₂CCONPh₂ **30**



Kristalldaten



$$a = 9,6799(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 84,158(3)^\circ$$

$$V = 1870,91(10) \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{\text{calc}} = 1,335 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

gelborange Nadel

$$M = 751,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$b = 11,0614(3) \text{ \AA}$$

$$\beta = 89,170(3)^\circ$$

$$Z = 2$$

$$\mu = 2,774 \text{ mm}^{-1}$$

$$0,31 \times 0,13 \times 0,03 \text{ mm}^3$$

 triklin, $P\bar{1}$

$$c = 17,8534(6) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 79,679(3)^\circ$$

$$F(000) = 800$$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$$T = 100(2) \text{ K}$$

$$h = -11 \rightarrow 7$$

31918 gemessene Reflexe

$$R_{\text{int}} = 0,0503$$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{\text{min}} = 0,4079$

$$\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$$

$$k = -12 \rightarrow 13$$

7143 unabhängige Reflexe

$$C(70,00^\circ) = 0,983$$

$$Tr_{\text{min}} = 0,4079$$

$$\Theta = 4,643 \rightarrow 72,046^\circ$$

$$l = -21 \rightarrow 21$$

 5334 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$$Tr_{\text{max}} = 1,0000$$

Verfeinerung

7143 Reflexe

 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$

$$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0473$$

$$R_1(I) = 0,0732$$

$$GooF(F^2) = 1,009$$

0 Restraints

$$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1065$$

$$wR_2(I) = 0,1196$$

$$\Delta D_{\text{max}} = 1,055 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$$

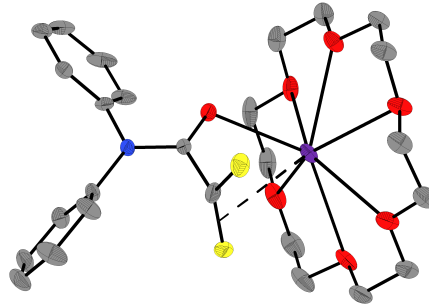
442 Parameter

$$\Delta D_{\text{min}} = -0,463 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$$

Tabelle 8.16: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für $[K@([15]Krone-5)_2]S_2CCONPh_2$ **30**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,6559(3)	0,3128(2)	0,72957(15)	0,0219(6)	C26	0,1486(3)	1,0996(3)	0,74445(16)	0,0280(6)
C2	0,5549(3)	0,3714(2)	0,66683(16)	0,0228(6)	C27	0,2726(3)	1,1009(3)	0,85832(17)	0,0276(6)
C3	0,6411(3)	0,2009(2)	0,58949(14)	0,0212(5)	C28	0,3465(3)	1,0124(3)	0,92018(18)	0,0292(6)
C4	0,7835(3)	0,2043(3)	0,58728(15)	0,0265(6)	C29	0,3068(3)	0,8481(3)	1,01043(16)	0,0306(6)
C5	0,8788(3)	0,0998(3)	0,57314(16)	0,0303(7)	C30	0,1909(3)	0,7848(3)	1,04124(16)	0,0315(7)
C6	0,8330(3)	-0,0071(3)	0,55785(16)	0,0304(7)	C31	0,0190(3)	0,6797(3)	0,99566(17)	0,0321(7)
C7	0,6905(3)	-0,0089(3)	0,55741(16)	0,0288(6)	C32	-0,0945(3)	0,7808(3)	0,96266(17)	0,0306(7)
C8	0,5941(3)	0,0942(3)	0,57364(15)	0,0253(6)	C33	-0,1712(3)	0,8967(3)	0,84755(17)	0,0276(6)
C9	0,4127(3)	0,3371(2)	0,56345(16)	0,0228(6)	C34	-0,1313(3)	0,9144(3)	0,76578(16)	0,0261(6)
C10	0,4140(3)	0,3761(3)	0,48745(16)	0,0266(6)	N1	0,5422(2)	0,3069(2)	0,60605(13)	0,0223(5)
C11	0,2883(3)	0,4010(3)	0,44712(19)	0,0356(7)	O1	0,4787(2)	0,47059(18)	0,67426(12)	0,0297(5)
C12	0,1647(3)	0,3862(3)	0,4834(2)	0,0434(8)	O2	0,0985(2)	0,66885(18)	0,71963(12)	0,0292(4)
C13	0,1643(3)	0,3477(3)	0,5596(2)	0,0414(8)	O3	0,2910(2)	0,83536(17)	0,68040(10)	0,0246(4)
C14	0,2893(3)	0,3223(3)	0,60017(18)	0,0321(7)	O4	0,5151(2)	0,78866(17)	0,79239(11)	0,0267(4)
C15	0,1736(3)	0,6692(3)	0,65020(17)	0,0315(7)	O5	0,4637(2)	0,59389(18)	0,90284(12)	0,0339(5)
C16	0,1989(3)	0,7977(3)	0,62914(16)	0,0315(7)	O6	0,1981(2)	0,52587(18)	0,85897(12)	0,0339(5)
C17	0,4342(3)	0,8035(3)	0,66176(16)	0,0286(6)	O7	0,00365(19)	0,94878(17)	0,75550(11)	0,0241(4)
C18	0,5187(3)	0,8514(3)	0,71777(17)	0,0299(6)	O8	0,2511(2)	1,03339(17)	0,79729(11)	0,0262(4)
C19	0,6052(3)	0,6719(3)	0,80087(18)	0,0328(7)	O9	0,2509(2)	0,93618(18)	0,94968(11)	0,0272(4)
C20	0,5996(3)	0,6215(3)	0,88101(19)	0,0361(7)	O10	0,1552(2)	0,71045(17)	0,98590(11)	0,0283(4)
C21	0,4517(4)	0,4721(3)	0,8887(2)	0,0391(8)	O11	-0,0755(2)	0,79539(18)	0,88330(11)	0,0276(4)
C22	0,3067(4)	0,4544(3)	0,9086(2)	0,0404(8)	S1	0,79289(7)	0,38147(6)	0,74380(4)	0,02771(17)
C23	0,1816(4)	0,4700(3)	0,79281(19)	0,0396(8)	S2	0,60179(8)	0,19462(6)	0,78055(4)	0,02988(17)
C24	0,0653(4)	0,5519(3)	0,7471(2)	0,0414(8)	K1	0,21828(6)	0,78078(5)	0,83286(3)	0,01958(13)
C25	0,0034(3)	1,0755(2)	0,76380(16)	0,0270(6)					

8.2.16 [Rb@[18]Krone-6] $S_2CCONPh_2$ **31**



Kristalldaten

$C_{26}H_{34}NO_7RbS_2$

$a = 9,3781(13) \text{\AA}$

$\alpha = 102,782(4)^\circ$

$V = 1425,5(3) \text{\AA}^3$

$\rho_{calc} = 1,449 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

orange Platte

$M = 622,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 11,4837(14) \text{\AA}$

$\beta = 92,695(4)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1,927 \text{ mm}^{-1}$

$0,43 \times 0,23 \times 0,11 \text{ mm}^3$

triklin, $P\bar{1}$

$c = 14,3247(19) \text{\AA}$

$\gamma = 107,341(4)^\circ$

$F(000) = 644$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -14 \rightarrow 14$

104158 gemessene Reflexe

$R_{int} = 0,0402$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$\lambda = 0,71073 \text{\AA}$

$k = -17 \rightarrow 17$

11183 unabhängige Reflexe

$C(25,00^\circ) = 0,999$

$Tr_{min} = 0,7466$

$\Theta = 2,292 \rightarrow 33,585^\circ$

$l = -22 \rightarrow 22$

9411 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{max} = 0,5875$

Verfeinerung

11183 Reflexe	72 Restraints	418 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0319$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0648$	
$R_1(I) = 0,0453$	$wR_2(I) = 0,0694$	
$Goof(F^2) = 1,044$	$\Delta D_{max} = 0,548 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -1,039 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

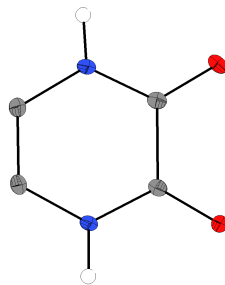
Kommentar

Die Schwefelatome (54/46), das Sauerstoffatom (55/45) und ein Phenylring (57/43) wurden fehlgeordnet verfeinert. Die Atome der Fehlrdnungen wurden mit dem Befehl RIGU restrained.

Tabelle 8.17: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [Rb@[18]Krone-6]S₂CCONPh₂ **31**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} /Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} /Å ²
Rb1	0,27427(2)	0,38110(2)	0,72768(2)	0,02138(3)	C22	0,32481(16)	0,28560(14)	0,96006(10)	0,0269(3)
O2	0,44039(14)	0,36332(10)	0,56119(8)	0,0352(2)	C23	0,56231(15)	0,34301(14)	0,90086(12)	0,0299(3)
O3	0,12333(13)	0,23672(10)	0,52343(7)	0,0311(2)	C24	0,64625(16)	0,42044(13)	0,83610(12)	0,0319(3)
O4	-0,04336(12)	0,24249(10)	0,68301(7)	0,0294(2)	C25	0,66368(19)	0,42480(14)	0,67196(13)	0,0380(4)
O5	0,09427(11)	0,25335(10)	0,86492(7)	0,02601(19)	C26	0,58935(19)	0,35558(14)	0,57149(13)	0,0382(4)
O6	0,41410(11)	0,35336(9)	0,89970(7)	0,02618(19)	C3A	0,5655(16)	0,8884(12)	0,8376(11)	0,0153(14)
O7	0,58585(11)	0,35976(9)	0,73850(8)	0,0288(2)	C4A	0,6855(4)	0,8438(4)	0,8165(3)	0,0188(7)
N1	0,41375(11)	0,82648(9)	0,79390(8)	0,01932(19)	C5A	0,8290(4)	0,9100(4)	0,8663(3)	0,0227(8)
C1	0,17117(15)	0,65322(12)	0,75705(9)	0,0234(2)	C6A	0,8499(5)	1,0223(4)	0,9352(3)	0,0269(9)
C2	0,33441(17)	0,70666(12)	0,79820(11)	0,0313(3)	C7A	0,7298(4)	1,0689(3)	0,9542(2)	0,0246(8)
C9	0,35558(13)	0,90321(10)	0,74543(9)	0,0172(2)	C8A	0,5893(5)	1,0029(3)	0,9043(2)	0,0171(6)
C10	0,23308(16)	0,94055(14)	0,77375(10)	0,0270(3)	C3B	0,5720(13)	0,8685(9)	0,8313(9)	0,0186(13)
C11	0,1822(2)	1,01658(16)	0,72534(11)	0,0369(4)	C8B	0,6337(3)	0,9784(3)	0,9025(2)	0,0194(5)
C12	0,2546(2)	1,05656(13)	0,65029(11)	0,0332(3)	C4B	0,6590(4)	0,7945(4)	0,7940(2)	0,0264(6)
C13	0,37987(18)	1,02171(13)	0,62423(10)	0,0291(3)	C6B	0,8757(4)	0,9465(4)	0,8932(2)	0,0303(8)
C14	0,43031(14)	0,94502(12)	0,67123(10)	0,0228(2)	C7B	0,7877(4)	1,0186(3)	0,9340(2)	0,0244(6)
C15	0,3629(2)	0,29797(16)	0,46736(11)	0,0401(4)	C5B	0,8114(3)	0,8343(4)	0,82413(19)	0,0343(8)
C16	0,2057(2)	0,30525(16)	0,46077(11)	0,0383(4)	S1B	0,0224(2)	0,66376(14)	0,82342(14)	0,0364(6)
C17	-0,02998(18)	0,23595(14)	0,51717(11)	0,0320(3)	S2A	0,1453(5)	0,5940(4)	0,6374(2)	0,0257(7)
C18	-0,10839(17)	0,16878(15)	0,58839(11)	0,0314(3)	S1A	0,07398(18)	0,64301(8)	0,85070(9)	0,0269(3)
C19	-0,12768(16)	0,20383(15)	0,75735(11)	0,0291(3)	S2B	0,1322(5)	0,5922(4)	0,6398(2)	0,0268(6)
C20	-0,04077(15)	0,28495(15)	0,85246(10)	0,0283(3)	O1B	0,4141(6)	0,6387(2)	0,8205(6)	0,0254(12)
C21	0,17658(16)	0,31245(15)	0,95843(10)	0,0292(3)	O1A	0,3667(10)	0,6471(3)	0,8510(4)	0,0247(14)

8.2.17 2,3-Dihydroxypyrazin 33



Kristalldaten

$C_4H_4N_2O_2$	$M = 112,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 6,1105(3) \text{ \AA}$	$b = 10,2259(5) \text{ \AA}$	$c = 6,9669(3) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 93,973(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 434,28(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,714 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,141 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 232$
farblose Nadel	$0,37 \times 0,11 \times 0,10 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 3,342 \rightarrow 27,121^\circ$
$h = -7 \rightarrow 7$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -8 \rightarrow 8$
14626 gemessene Reflexe	957 unabhängige Reflexe	882 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0299$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7133$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

957 Reflexe	0 Restraints	81 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0314$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0894$	
$R_1(I) = 0,0340$	$wR_2(I) = 0,0915$	
$GoodF(F^2) = 1,062$	$\Delta D_{max} = 0,393 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,241 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

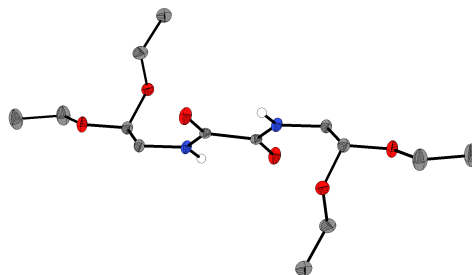
Kommentar

Die Struktur wurde bereits veröffentlicht.^[325]

Tabelle 8.18: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 2,3-Dihydroxypyrazin **33**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,42284(18)	0,80162(11)	0,22124(15)	0,0106(3)	N1	0,37839(15)	0,67167(10)	0,21788(14)	0,0112(2)
C2	0,24075(17)	0,88962(11)	0,13935(15)	0,0100(3)	N2	0,05145(15)	0,83105(9)	0,07763(14)	0,0106(2)
C3	0,01732(18)	0,69713(11)	0,08111(16)	0,0119(3)	O1	0,59849(13)	0,84814(8)	0,28437(12)	0,0158(2)
C4	0,17935(18)	0,61853(11)	0,14883(16)	0,0119(3)	O2	0,26816(13)	1,00954(8)	0,12927(12)	0,0130(2)

8.2.18 N,N'-Bis(diethoxyethyl)oxamid 35



Kristalldaten

$C_{14}H_{28}N_2O_6$	$M = 320,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 5,0343(3)$ Å	$b = 11,2022(7)$ Å	$c = 15,4194(9)$ Å
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 97,817(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 861,50(9)$ Å ³	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,235 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,096 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 348$
farblose Nadel	$0,56 \times 0,18 \times 0,11 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,254 \rightarrow 27,137^\circ$
$h = -6 \rightarrow 6$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -19 \rightarrow 19$
18437 gemessene Reflexe	1918 unabhängige Reflexe	1633 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0438$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7044$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

1918 Reflexe	0 Restraints	106 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0429$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0951$	
$R_1(I) = 0,0535$	$wR_2(I) = 0,0995$	
$Goof(F^2) = 1,084$	$\Delta D_{max} = 0,324 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,242 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

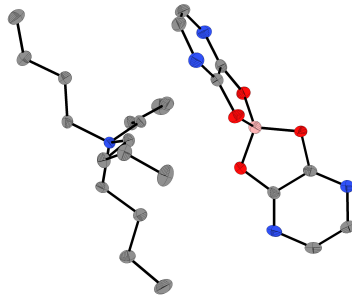
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekülfragment.

Tabelle 8.19: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-Bis(diethoxyethyl)oxamid **35**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,4871(3)	0,00918(12)	0,04869(8)	0,0118(3)	C7	0,5835(4)	0,41753(14)	0,12911(11)	0,0283(4)
C2	0,7365(3)	0,04244(12)	0,19245(8)	0,0137(3)	N1	0,7189(2)	0,02731(11)	0,09849(7)	0,0134(3)
C3	0,9124(3)	0,14676(12)	0,22710(9)	0,0151(3)	O1	0,26626(18)	0,00671(10)	0,07473(6)	0,0191(2)
C4	1,0528(4)	0,23237(15)	0,36716(10)	0,0272(4)	O2	0,8731(2)	0,15337(9)	0,31559(6)	0,0176(2)
C5	1,0120(4)	0,21596(16)	0,46113(10)	0,0343(4)	O3	0,86098(19)	0,25484(9)	0,18114(6)	0,0169(2)
C6	0,5943(3)	0,30105(14)	0,17883(10)	0,0237(3)					

8.2.19 Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat 37



Kristalldaten

$C_{24}H_{40}BN_5O_4$	$M = 473,42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 10,7012(7)$ Å	$b = 16,4098(10)$ Å	$c = 15,3653(9)$ Å
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 103,945(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2618,7(3)$ Å ³	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,201 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,082 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1024$
farbloser Block	$0,29 \times 0,14 \times 0,13 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,321 \rightarrow 27,955^\circ$
$h = -13 \rightarrow 14$	$k = -21 \rightarrow 21$	$l = -20 \rightarrow 20$
61767 gemessene Reflexe	6261 unabhängige Reflexe	4937 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0636$	$C(25,00^\circ) = 0,998$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6758$	$Tr_{max} = 0,7456$

Verfeinerung

6261 Reflexe	0 Restraints	311 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0477$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1084$	
$R_1(I) = 0,0679$	$wR_2(I) = 0,1181$	
$GoodF(F^2) = 1,037$	$\Delta D_{max} = 0,300 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,233 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

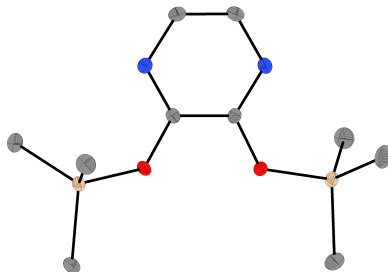
Kommentar

Die Struktur wurde bereits veröffentlicht.^[325]

Tabelle 8.20: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrabutylammoniumbis(2,3-oxypyrazin)borat **37**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,40494(13)	0,36806(8)	0,18346(9)	0,0184(3)	C18	0,23367(14)	0,19073(8)	-0,08894(9)	0,0211(3)
C2	0,29059(13)	0,41109(8)	0,14393(9)	0,0196(3)	C19	0,27147(16)	0,13983(10)	-0,16144(10)	0,0289(3)
C3	0,36162(16)	0,42826(9)	0,02059(10)	0,0282(3)	C20	0,32038(17)	0,19164(11)	-0,22852(11)	0,0355(4)
C4	0,47147(16)	0,38645(9)	0,05833(11)	0,0275(3)	C21	0,08988(13)	0,25561(8)	0,04162(9)	0,0175(3)
C5	0,23333(12)	0,39323(8)	0,41778(9)	0,0175(3)	C22	-0,04263(13)	0,25957(8)	-0,02222(10)	0,0212(3)
C6	0,17642(13)	0,31799(8)	0,38384(9)	0,0187(3)	C23	-0,08913(15)	0,34820(8)	-0,03558(10)	0,0236(3)
C7	0,10569(15)	0,30404(9)	0,50788(11)	0,0268(3)	C24	-0,11843(17)	0,38522(10)	0,04796(11)	0,0333(4)
C8	0,15824(15)	0,37723(9)	0,53933(10)	0,0260(3)	N1	0,49655(12)	0,35400(7)	0,14292(8)	0,0239(3)
C9	0,28000(12)	0,18274(8)	0,12200(9)	0,0172(3)	N2	0,26478(13)	0,44122(8)	0,06349(8)	0,0271(3)
C10	0,35718(13)	0,10637(8)	0,15453(10)	0,0205(3)	N3	0,22611(11)	0,42519(7)	0,49362(8)	0,0219(3)
C11	0,47711(13)	0,12935(9)	0,22702(9)	0,0212(3)	N4	0,11307(12)	0,27162(7)	0,42706(9)	0,0239(3)
C12	0,55414(15)	0,05463(10)	0,26742(11)	0,0304(3)	N5	0,15084(10)	0,17139(6)	0,05469(7)	0,0152(2)
C13	0,06690(13)	0,11093(8)	0,08937(9)	0,0167(3)	O1	0,40280(9)	0,34267(6)	0,26616(6)	0,0191(2)
C14	0,03813(15)	0,13097(9)	0,17895(10)	0,0233(3)	O2	0,21191(9)	0,41342(6)	0,20005(7)	0,0233(2)
C15	-0,03304(14)	0,05913(9)	0,20774(10)	0,0225(3)	O3	0,20095(9)	0,30154(6)	0,30409(7)	0,0214(2)
C16	-0,06482(18)	0,07154(10)	0,29780(12)	0,0353(4)	O4	0,29910(9)	0,42509(6)	0,36179(6)	0,0194(2)
C17	0,16868(13)	0,13608(8)	-0,03306(9)	0,0178(3)	B1	0,27843(15)	0,37045(9)	0,28267(10)	0,0184(3)

8.2.20 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin 38



Kristalldaten

$C_{10}H_{20}N_2O_2Si_2$	$M = 256,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	orthorhombisch, <i>Pbca</i>
$a = 11,2602(6)$ Å	$b = 11,0540(5)$ Å	$c = 23,4337(11)$ Å
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2916,8(2)$ Å ³	$Z = 8$	

$\rho_{calc} = 1,168 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 farbloser Block

$\mu = 0,234 \text{ mm}^{-1}$
 $0,47 \times 0,28 \times 0,22 \text{ mm}^3$

$F(000) = 1104$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$

$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

$\Theta = 2,509 \rightarrow 27,156^\circ$

$h = -14 \rightarrow 14$

$k = -14 \rightarrow 13$

$l = -30 \rightarrow 30$

49784 gemessene Reflexe

3235 unabhängige Reflexe

2766 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0631$

$C(25,00^\circ) = 1,000$

Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,7040$

$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

3235 Reflexe

0 Restraints

151 Parameter

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0271$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0702$

$R_1(I) = 0,0339$

$wR_2(I) = 0,0727$

$Goof(F^2) = 1,037$

$\Delta D_{max} = 0,348 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

$\Delta D_{min} = -0,317 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

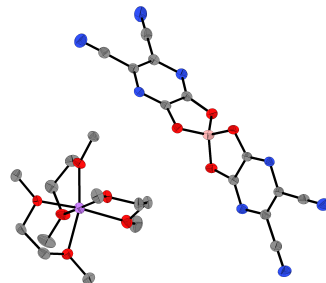
Kommentar

Die Struktur wurde bereits veröffentlicht.^[325]

Tabelle 8.21: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 2,3-Bis(trimethylsiloxy)pyrazin **38**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,33938(9)	0,36505(10)	0,07279(5)	0,0108(2)	C9	0,43291(12)	0,24085(11)	0,27099(5)	0,0193(3)
C2	0,37454(9)	0,35617(10)	0,13102(5)	0,0117(2)	C10	0,62742(11)	0,38143(11)	0,21043(5)	0,0191(3)
C3	0,26532(11)	0,52374(12)	0,15037(5)	0,0197(3)	N1	0,26697(9)	0,45033(9)	0,05525(4)	0,0146(2)
C4	0,22860(11)	0,53048(11)	0,09504(5)	0,0180(3)	N2	0,33928(9)	0,43540(9)	0,16907(4)	0,0164(2)
C5	0,18573(12)	0,25535(12)	-0,04235(6)	0,0218(3)	O1	0,38243(7)	0,28313(7)	0,03608(3)	0,01256(18)
C6	0,42523(12)	0,13196(12)	-0,05581(5)	0,0225(3)	O2	0,44402(7)	0,26301(7)	0,14618(3)	0,01304(17)
C7	0,40913(13)	0,40665(12)	-0,07161(5)	0,0240(3)	Si1	0,34851(3)	0,27286(3)	-0,03397(2)	0,01234(9)
C8	0,60252(11)	0,10407(11)	0,19320(5)	0,0180(3)	Si2	0,52615(3)	0,24990(3)	0,20598(2)	0,01108(9)

8.2.21 Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat 39 · DME



Kristalldaten

$C_{24}H_{30}BLiN_8O_{10}$
 $a = 18,9060(10) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 6230,1(6) \text{ \AA}^3$

$M = 608,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 15,4153(9) \text{ \AA}$
 $\beta = 96,314(2)^\circ$
 $Z = 8$

monoklin, $C2/c$
 $c = 21,5073(13) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$

Kristallographischer Teil

$\rho_{calc} = 1,297 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
farblose Platte

$\mu = 0,101 \text{ mm}^{-1}$
 $0,51 \times 0,22 \times 0,11 \text{ mm}^3$

F(000) = 2544

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$

$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

$\Theta = 2,168 \rightarrow 27,159^\circ$

$h = -24 \rightarrow 23$

$k = -19 \rightarrow 19$

$l = -27 \rightarrow 27$

50912 gemessene Reflexe

6912 unabhängige Reflexe

5171 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0,0751$

$C(25,00^\circ) = 0,999$

Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,5921$

$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

6912 Reflexe

0 Restraints

404 Parameter

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0416$

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0926$

$R_1(I) = 0,0646$

$wR_2(I) = 0,1031$

$Goof(F^2) = 1,042$

$\Delta D_{max} = 0,233 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

$\Delta D_{min} = -0,281 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

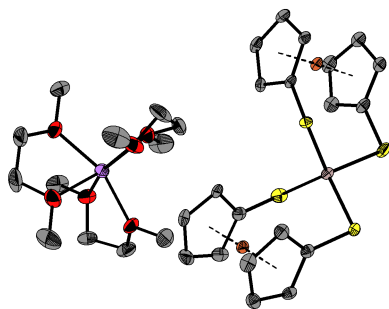
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Kation und zwei halbe Anionenfragmente. Die Struktur wurde bereits veröffentlicht.^[325]

Tabelle 8.22: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(pyrazin-5,6-dicarbonitril-2,3-diolato)borat **39** · DME.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,59000(7)	0,39208(8)	0,69404(6)	0,0184(3)	C24	0,53834(8)	0,37858(10)	0,35972(7)	0,0268(3)
C2	0,61522(7)	0,32703(8)	0,73898(6)	0,0192(3)	Li1	0,44983(13)	0,26798(15)	0,45011(11)	0,0228(5)
C3	0,72225(8)	0,33596(9)	0,70579(7)	0,0217(3)	B1	0,5000	0,08054(14)	0,7500	0,0207(5)
C4	0,69781(7)	0,39808(9)	0,66214(6)	0,0202(3)	B2	0,5000	0,35575(14)	0,7500	0,0214(5)
C5	0,79538(8)	0,30872(10)	0,71114(7)	0,0275(3)	N1	0,62924(6)	0,42824(7)	0,65541(5)	0,0199(3)
C6	0,74462(8)	0,43529(10)	0,62061(7)	0,0247(3)	N2	0,68000(6)	0,29741(7)	0,74573(6)	0,0226(3)
C7	0,61368(7)	0,04914(8)	0,73567(6)	0,0183(3)	N3	0,85381(8)	0,28683(10)	0,71522(7)	0,0390(4)
C8	0,58736(7)	0,11334(9)	0,69070(6)	0,0188(3)	N4	0,78081(7)	0,46466(10)	0,58677(7)	0,0363(3)
C9	0,71714(7)	0,05082(9)	0,69512(6)	0,0205(3)	N5	0,62418(7)	0,14560(8)	0,64851(6)	0,0231(3)
C10	0,69145(8)	0,11226(9)	0,65167(7)	0,0218(3)	N6	0,67766(6)	0,01683(8)	0,73918(5)	0,0220(3)
C11	0,78828(8)	0,01730(10)	0,69469(7)	0,0256(3)	N7	0,84479(7)	-0,00899(9)	0,69354(7)	0,0347(3)
C12	0,73626(8)	0,14498(11)	0,60670(7)	0,0297(4)	N8	0,77217(8)	0,17106(11)	0,57155(7)	0,0468(4)
C13	0,42068(11)	0,10674(11)	0,53957(9)	0,0417(4)	O1	0,52234(5)	0,40945(6)	0,69827(4)	0,0214(2)
C14	0,41959(9)	0,24776(10)	0,58117(7)	0,0284(3)	O2	0,56339(5)	0,30257(6)	0,77158(5)	0,0224(2)
C15	0,39393(9)	0,33775(10)	0,56551(7)	0,0281(3)	O3	0,52100(5)	0,13337(6)	0,69756(4)	0,0225(2)
C16	0,40788(10)	0,45438(10)	0,49701(8)	0,0325(4)	O4	0,56363(5)	0,02717(6)	0,77092(4)	0,0221(2)
C17	0,59472(8)	0,31110(9)	0,53302(7)	0,0242(3)	O5	0,42632(5)	0,36683(6)	0,51245(5)	0,0236(2)
C18	0,59205(8)	0,18373(10)	0,47161(8)	0,0298(4)	O6	0,40575(6)	0,19601(7)	0,52620(5)	0,0298(3)
C19	0,55768(9)	0,14681(10)	0,41189(8)	0,0311(4)	O7	0,35084(5)	0,26927(7)	0,39183(5)	0,0278(2)
C20	0,44683(10)	0,10600(12)	0,35947(9)	0,0440(5)	O8	0,47057(5)	0,35688(6)	0,37897(4)	0,0225(2)
C21	0,28398(9)	0,25002(14)	0,41238(9)	0,0450(5)	O9	0,48316(6)	0,15019(7)	0,41157(5)	0,0315(3)
C22	0,34696(8)	0,34168(10)	0,35030(7)	0,0277(3)	O10	0,55707(5)	0,26178(6)	0,48415(5)	0,0249(2)
C23	0,41780(8)	0,35176(10)	0,32645(7)	0,0253(3)					

8.2.22 Tris(1,2-dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithio- lato)aluminat 41



Kristalldaten

$C_{32}H_{46}AlBF_2LiO_6S_4$	$M = 800,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 12,4659(8) \text{ \AA}$	$b = 16,8668(11) \text{ \AA}$	$c = 17,6726(11) \text{ \AA}$
$\alpha = 91,7248(19)^\circ$	$\beta = 90,0842(20)^\circ$	$\gamma = 93,5473(20)^\circ$
$V = 3699,8(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	$F(000) = 1672$
$\rho_{calc} = 1,437 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,074 \text{ mm}^{-1}$	
gelbes Prisma	$0,26 \times 0,10 \times 0,09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,272 \rightarrow 25,746^\circ$
$h = -15 \rightarrow 15$	$k = -20 \rightarrow 20$	$l = -21 \rightarrow 21$
143369 gemessene Reflexe	14142 unabhängige Reflexe	11468 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0743$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7014$	$Tr_{max} = 0,7453$

Verfeinerung

14142 Reflexe	51 Restraints	869 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0372$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0690$	
$R_1(I) = 0,0549$	$wR_2(I) = 0,0734$	
$Goof(F^2) = 1,116$	$\Delta D_{max} = 0,557 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,455 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich je zwei kristallographisch unabhängige Anionen und Kationen. Eine 1,2-Dimethoxyethangruppe weist eine Fehlordnung auf (66/34). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints SIMU, RIGU und ISOR eingesetzt.

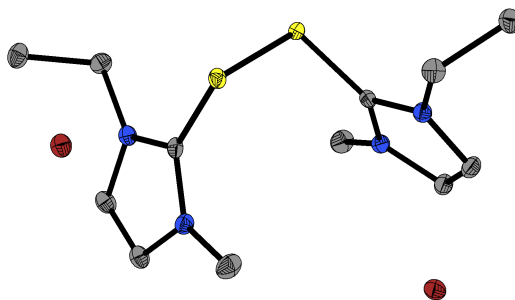
Tabelle 8.23: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(1,2-Dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat **41**.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,2791(2)	0,78076(16)	0,92351(15)	0,0159(6)	C42B	0,4382(17)	1,0721(15)	0,2727(12)	0,024(5)
C2	0,2678(2)	0,85199(16)	0,96763(15)	0,0170(6)	C51	0,2066(2)	0,96816(17)	0,51992(15)	0,0214(6)
C3	0,1739(2)	0,84099(16)	1,01303(15)	0,0190(6)	O1B	0,3221(12)	1,0795(8)	0,2756(7)	0,019(2)
C4	0,1271(2)	0,76327(16)	0,99733(15)	0,0189(6)	C52	0,1250(2)	0,86567(17)	0,44115(17)	0,0277(7)
C5	0,1914(2)	0,72605(16)	0,94194(16)	0,0182(6)	C53	0,2908(4)	0,6650(2)	0,2605(2)	0,0568(12)
C6	0,1289(2)	0,85735(15)	0,78983(14)	0,0148(6)	C54	0,3305(3)	0,6751(2)	0,1297(2)	0,0551(12)

Tabelle 8.23: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(1,2-Dimethoxyethan)lithiumbis(1,1'-ferrocendithiolato)aluminat **41** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C7	0,1127(2)	0,92547(15)	0,83759(15)	0,0159(6)	C55	0,3659(3)	0,6273(3)	0,0633(3)	0,0553(12)
C8	0,0205(2)	0,90833(16)	0,88244(15)	0,0182(6)	C56	0,3063(4)	0,5184(3)	-0,0170(2)	0,0662(14)
C9	-0,0210(2)	0,83005(16)	0,86375(15)	0,0191(6)	C57	0,4845(3)	0,4803(2)	0,2006(2)	0,0476(10)
C10	0,0456(2)	0,79798(16)	0,80625(15)	0,0168(6)	C58	0,3766(3)	0,3721(2)	0,14853(19)	0,0356(8)
C11	0,1587(2)	0,62498(15)	0,65570(15)	0,0153(6)	C59	0,2600(3)	0,34191(18)	0,14121(19)	0,0317(8)
C12	0,1612(2)	0,55697(16)	0,60579(16)	0,0183(6)	C60	0,1010(3)	0,3717(2)	0,0770(2)	0,0436(9)
C13	0,1091(2)	0,57400(16)	0,53711(16)	0,0215(6)	C61	0,0382(3)	0,5958(2)	0,1125(2)	0,0503(10)
C14	0,0761(2)	0,65290(17)	0,54341(16)	0,0214(6)	C62	0,0308(3)	0,5357(2)	0,2322(2)	0,0483(10)
C15	0,1062(2)	0,68450(16)	0,61658(15)	0,0166(6)	C63	0,0763(3)	0,4745(2)	0,2779(2)	0,0495(10)
C16	0,3904(2)	0,70218(15)	0,58386(15)	0,0164(6)	C64	0,2379(4)	0,4353(2)	0,3304(2)	0,0547(11)
C17	0,3970(2)	0,62756(16)	0,54416(16)	0,0200(6)	Al1	0,31234(6)	0,74268(4)	0,75032(4)	0,01355(17)
C18	0,3456(2)	0,63193(17)	0,47281(17)	0,0246(7)	Al2	0,82330(6)	0,79121(5)	0,20300(5)	0,01519(17)
C19	0,3075(2)	0,70902(17)	0,46757(16)	0,0231(6)	Fe4	0,65458(3)	0,90144(2)	0,06502(2)	0,01520(9)
C20	0,3342(2)	0,75233(16)	0,53618(16)	0,0202(6)	Fe2	0,23897(3)	0,65183(2)	0,55699(2)	0,01487(9)
C21	0,8895(2)	0,72898(15)	0,36116(15)	0,0168(6)	Fe1	0,13388(3)	0,82820(2)	0,90160(2)	0,01354(9)
C22	0,8943(2)	0,65050(16)	0,38886(15)	0,0175(6)	Fe3	0,73751(3)	0,67311(2)	0,37160(2)	0,01721(9)
C23	0,8357(2)	0,64531(17)	0,45728(16)	0,0213(6)	Li1	0,2549(4)	1,0090(3)	0,3611(3)	0,0210(10)
C24	0,7931(2)	0,72084(17)	0,47283(17)	0,0251(7)	Li2	0,2429(4)	0,5113(3)	0,1586(3)	0,0239(11)
C25	0,8253(2)	0,77187(16)	0,41341(17)	0,0217(6)	S1	0,39044(5)	0,76087(4)	0,86502(4)	0,01820(15)
C26	0,6671(2)	0,65904(16)	0,26526(17)	0,0213(6)	S2	0,23060(5)	0,85291(4)	0,71948(4)	0,01595(14)
C27	0,6696(2)	0,58434(17)	0,30198(18)	0,0262(7)	S3	0,20663(5)	0,62921(4)	0,75022(4)	0,01664(14)
C28	0,6118(2)	0,59004(18)	0,3710(2)	0,0320(8)	S4	0,45296(5)	0,72807(4)	0,67184(4)	0,02071(15)
C29	0,5737(2)	0,66791(18)	0,37876(19)	0,0300(7)	S5	0,95905(5)	0,76668(4)	0,28172(4)	0,01981(15)
C30	0,6077(2)	0,71019(17)	0,31373(17)	0,0229(6)	S6	0,72174(6)	0,67886(4)	0,17557(4)	0,02298(16)
C31	0,6416(2)	0,90926(15)	0,18101(14)	0,0143(5)	S7	0,73704(5)	0,89409(4)	0,25284(4)	0,01423(14)
C32	0,6251(2)	0,98446(16)	0,14863(15)	0,0160(6)	S8	0,90833(5)	0,83044(4)	0,09718(4)	0,02277(16)
C33	0,5366(2)	0,97373(17)	0,09805(15)	0,0200(6)	O2	0,40255(17)	0,96447(12)	0,34471(13)	0,0336(5)
C34	0,4981(2)	0,89264(17)	0,09850(16)	0,0215(6)	O3	0,10896(16)	1,05855(12)	0,35495(12)	0,0310(5)
C35	0,5624(2)	0,85233(16)	0,14945(15)	0,0171(6)	O4	0,17397(16)	0,93349(12)	0,27540(11)	0,0245(5)
C36	0,8020(2)	0,85795(17)	0,03911(15)	0,0191(6)	O5	0,30213(15)	1,07701(11)	0,46481(10)	0,0202(4)
C37	0,7153(2)	0,80753(17)	0,00794(15)	0,0217(6)	O6	0,21072(15)	0,92542(11)	0,44938(10)	0,0201(4)
C38	0,6562(2)	0,85319(18)	-0,04205(16)	0,0240(7)	O7	0,31314(19)	0,62269(13)	0,19167(14)	0,0419(6)
C39	0,7044(2)	0,93173(17)	-0,04140(15)	0,0217(6)	O8	0,28608(17)	0,56406(14)	0,04992(12)	0,0359(5)
C40	0,7936(2)	0,93512(17)	0,00905(15)	0,0187(6)	O9	0,37859(15)	0,45051(12)	0,18064(12)	0,0288(5)
C41	0,2851(3)	1,15700(17)	0,25125(17)	0,0279(7)	O10	0,20455(16)	0,40095(12)	0,10356(12)	0,0306(5)
C44	0,4372(3)	0,89008(19)	0,3631(2)	0,0392(9)	O11	0,08260(17)	0,54047(13)	0,16093(13)	0,0342(5)
C45	0,0679(3)	1,1221(2)	0,3954(2)	0,0454(10)	O12	0,1890(2)	0,48107(14)	0,27586(13)	0,0429(6)
C46	0,0302(2)	1,00994(19)	0,31295(19)	0,0319(8)	C43A	0,4789(5)	1,0216(4)	0,3105(4)	0,0240(14)
C47	0,0846(3)	0,97233(18)	0,24749(18)	0,0308(7)	O1A	0,3327(6)	1,1011(4)	0,2947(4)	0,0196(12)
C48	0,2217(3)	0,88782(19)	0,21719(18)	0,0326(8)	C42A	0,4218(10)	1,0707(8)	0,2557(6)	0,0214(16)
C49	0,3911(2)	1,13480(17)	0,46792(18)	0,0261(7)	C43B	0,4624(10)	0,9913(8)	0,2876(7)	0,022(2)
C50	0,3048(2)	1,02420(16)	0,52626(15)	0,0213(6)					

8.2.23 Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **44**



Kristalldaten

 $C_{12}H_{20}Br_2N_4S_2$
 $M = 444,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

 monoklin, $C2/c$
 $a = 13,5579(5) \text{ \AA}$
 $b = 6,2628(2) \text{ \AA}$
 $c = 20,3526(8) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 101,5740(10)^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
 $V = 1693,01(11) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $\rho_{\text{calc}} = 1,743 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 $\mu = 5,031 \text{ mm}^{-1}$
 $F(000) = 888$

farbloser Quader

 $0,26 \times 0,21 \times 0,13 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 3,067 \rightarrow 27,146^\circ$
$h = -17 \rightarrow 17$	$k = -8 \rightarrow 8$	$l = -26 \rightarrow 26$
21656 gemessene Reflexe	1874 unabhängige Reflexe	1759 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0213$	$C(25,00^\circ) = 0,997$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5838$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

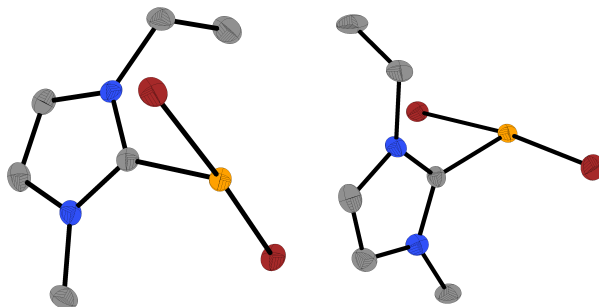
1874 Reflexe	0 Restraints	93 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0191$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0440$	
$R_1(I) = 0,0212$	$wR_2(I) = 0,0449$	
$Goof(F^2) = 1,092$	$\Delta D_{max} = 0,618 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,318 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Anion und ein halbes Kationenfragment.

 Tabelle 8.24: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Dithio[di(1-ethyl-3-methylimidazolium)]dibromid **44**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,51628(13)	0,4884(3)	0,16634(8)	0,0112(3)	C6	0,65996(14)	0,7337(3)	0,21235(10)	0,0186(4)
C2	0,43666(13)	0,6832(3)	0,08173(9)	0,0146(4)	N1	0,43760(11)	0,4913(2)	0,11456(7)	0,0119(3)
C3	0,51630(13)	0,7970(3)	0,11458(9)	0,0143(4)	N2	0,56415(11)	0,6769(2)	0,16774(7)	0,0127(3)
C4	0,36637(13)	0,3148(3)	0,09305(9)	0,0146(3)	S1	0,55566(3)	0,27671(7)	0,22043(2)	0,01114(9)
C5	0,37945(14)	0,2305(3)	0,02581(9)	0,0172(4)	Br1	0,68998(2)	0,26244(3)	0,10686(2)	0,01311(6)

8.2.24 2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolyliden **48**

Kristalldaten

$C_6H_{10}Br_2N_2Se$	$M = 348,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 11,3554(2)$ Å	$b = 8,04000(10)$ Å	$c = 23,5640(5)$ Å
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 103,432(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2092,48(7)$ Å ³	$Z = 8$	
$\rho_{calc} = 2,215 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 13,378 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1312$
gelbe Platte	$0,15 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 1,54178$ Å	$\Theta = 4,002 \rightarrow 71,104^\circ$
$h = -12 \rightarrow 13$	$k = -5 \rightarrow 9$	$l = -27 \rightarrow 28$
18031 gemessene Reflexe	3995 unabhängige Reflexe	3585 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0382$	$C(70,00^\circ) = 0,993$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,3298$	$Tr_{max} = 1,0000$

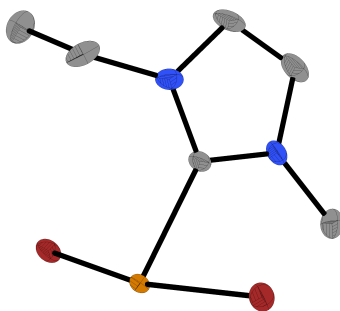
Verfeinerung

3995 Reflexe	0 Restraints	203 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0450$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1154$	
$R_1(I) = 0,0489$	$wR_2(I) = 0,1180$	
$Goof(F^2) = 1,029$	$\Delta D_{max} = 1,803 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -1,582 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Tabelle 8.25: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 2-(Dibromseleno)-1-ethyl-3-methylimidazolylden **48**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Se1	0,86813(4)	0,23659(5)	0,62733(2)	0,01408(14)	C3	1,0136(4)	0,6861(6)	0,6056(2)	0,0211(9)
Se2	0,55743(4)	0,63627(5)	0,62028(2)	0,01491(15)	C7	0,4443(4)	0,8016(5)	0,58742(18)	0,0153(8)
Br4	0,72682(4)	0,85851(5)	0,62194(2)	0,01916(15)	C9	0,3030(4)	0,9960(6)	0,5772(2)	0,0216(9)
Br2	0,99503(4)	0,13777(5)	0,55671(2)	0,01907(15)	C8	0,3169(4)	0,9569(6)	0,5236(2)	0,0223(10)
Br1	0,74536(4)	0,35233(6)	0,69764(2)	0,02041(15)	C6	0,8439(4)	0,5504(6)	0,5324(2)	0,0213(9)
Br3	0,37539(4)	0,44351(6)	0,61005(2)	0,02325(15)	C2	1,0795(4)	0,6479(5)	0,6602(2)	0,0215(10)
N1	1,0404(3)	0,4949(4)	0,67439(15)	0,0151(7)	C4	1,0937(4)	0,4010(6)	0,72831(19)	0,0210(9)
N3	0,3823(3)	0,8997(5)	0,61672(16)	0,0160(7)	C12	0,4483(4)	0,7555(6)	0,4831(2)	0,0228(10)
N2	0,9341(3)	0,5571(4)	0,58808(16)	0,0164(7)	C10	0,3942(4)	0,9011(6)	0,67992(19)	0,0215(9)
N4	0,4046(3)	0,8372(5)	0,53038(17)	0,0177(8)	C11	0,4928(5)	1,0206(7)	0,7109(2)	0,0281(11)
C1	0,9508(4)	0,4411(5)	0,63042(19)	0,0150(8)	C5	1,1851(5)	0,2732(7)	0,7176(2)	0,0272(11)

8.2.25 2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolylden **50**



Kristalldaten

$C_6H_{10}Br_2N_2Te$	$M = 397,58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 11,3148(11)$ Å	$b = 7,2223(7)$ Å	$c = 13,5506(12)$ Å
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 104,472(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1072,20(18)$ Å ³	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 2,463 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 10,175 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 728$
gelber Block	$0,39 \times 0,22 \times 0,18 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,103 \rightarrow 30,550^\circ$
$h = -16 \rightarrow 15$	$k = -10 \rightarrow 10$	$l = -18 \rightarrow 18$
41333 gemessene Reflexe	3222 unabhängige Reflexe	3139 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0356$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,4503$	$Tr_{max} = 0,7461$

Verfeinerung

3222 Reflexe	18 Restraints	130 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0254$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0573$	
$R_1(I) = 0,0265$	$wR_2(I) = 0,0575$	
$Goof(F^2) = 1,363$	$\Delta D_{max} = 0,666 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,934 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

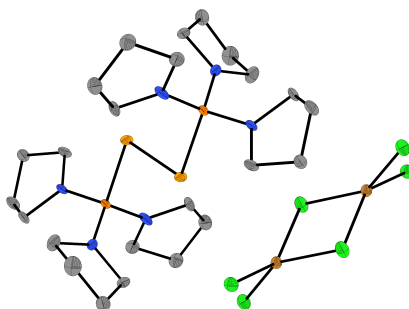
Kommentar

Die Br_2Te -Gruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (90/10). Dazu wurde der Restraint RIGU verwendet. Zwei Fremdreflexe wurden mit dem OMIT-Befehl unterdrückt.

 Tabelle 8.26: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 2-(Dibromtelluro)-1-ethyl-3-methylimidazolylden **50**

	x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{Å}^2$
N1	0,8835(2)	0,3284(4)	0,6408(2)	0,0162(5)	C5	0,8385(3)	0,2317(5)	0,8027(3)	0,0239(7)
N2	0,8191(3)	0,4833(4)	0,5003(2)	0,0164(5)	Te1A	0,68710(16)	0,1068(3)	0,48047(14)	0,01174(18)
C3	0,9444(3)	0,4959(5)	0,6528(3)	0,0214(7)	Br2A	0,8578(3)	0,0331(4)	0,3751(2)	0,0180(3)
C6	0,7556(3)	0,5320(5)	0,3949(3)	0,0212(6)	Br1A	0,53593(19)	0,23529(18)	0,59284(12)	0,0168(2)
C1	0,8064(3)	0,3221(4)	0,5467(2)	0,0134(5)	Te1B	0,705(2)	0,079(2)	0,4777(13)	0,0128(18)
C4	0,9010(3)	0,1820(5)	0,7198(2)	0,0202(6)	Br1B	0,564(3)	0,205(4)	0,5978(13)	0,032(3)
C2	0,9036(3)	0,5920(5)	0,5649(3)	0,0216(7)	Br2B	0,873(2)	0,038(4)	0,3650(19)	0,018(3)

8.2.26 Diseleno[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridocuprat **52**


Kristalldaten

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{Cu}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{Se}_2$	$M = 980,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 10,0893(5)$ Å	$b = 19,8218(10)$ Å	$c = 10,1765(5)$ Å
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 116,2960(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1824,57(16)$ Å ³	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,784 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 3,715 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 984$
rotes Prisma	$0,41 \times 0,21 \times 0,20 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,458 \rightarrow 27,161^\circ$
$h = -12 \rightarrow 12$	$k = -25 \rightarrow 25$	$l = -12 \rightarrow 13$
55823 gemessene Reflexe	4041 unabhängige Reflexe	3850 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0294$	$C(25,00^\circ) = 0,998$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5416$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

4041 Reflexe	6 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,004$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0177$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,435$	
$R_1(I) = 0,0193$	$wR_2(I) = 0,0442$	
$GoodF(F^2) = 1,063$	$\Delta D_{max} = 0,353 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,472 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

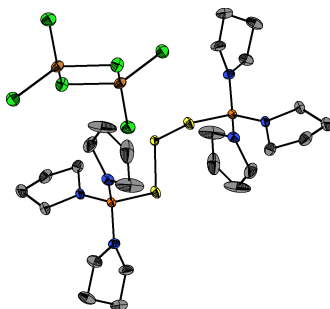
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Anionen- und ein halbes Kationenfragment. Eine Pyrrolidinyleinheit wurde fehlgeordnet verfeinert (51/49), wobei ein Kohlenstoffatom mit dem Befehl ISOR restrained wurde.

Tabelle 8.27: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Diseleno[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]hexachloridodicuprat **52**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Se1	0,36926(2)	0,50713(2)	0,44725(2)	0,01383(5)	C2	-0,09840(17)	0,40808(8)	0,34279(18)	0,0154(3)
Cu1	0,06679(2)	0,57391(2)	0,08870(2)	0,01283(5)	C5	0,37869(19)	0,33176(9)	0,29128(17)	0,0210(3)
P1	0,33100(4)	0,40077(2)	0,49829(4)	0,00927(8)	C7	0,61095(19)	0,28125(9)	0,4425(2)	0,0230(4)
Cl2	0,05623(4)	0,61741(2)	0,28367(4)	0,01795(8)	C3	-0,06293(17)	0,33285(8)	0,3581(2)	0,0183(3)
Cl1	0,19054(4)	0,65694(2)	0,04834(4)	0,01938(8)	C6	0,5309(2)	0,32011(10)	0,3001(2)	0,0258(4)
Cl3	0,15042(4)	0,48703(2)	-0,00600(5)	0,02038(9)	C11	0,45631(19)	0,41703(9)	0,92360(18)	0,0199(3)
N3	0,41085(14)	0,34331(6)	0,44650(14)	0,0121(2)	C10B	0,4150(8)	0,3432(3)	0,8880(6)	0,0206(11)
N1	0,15488(14)	0,39227(6)	0,40168(14)	0,0121(2)	C9B	0,3173(8)	0,3410(3)	0,7235(5)	0,0189(11)
N2	0,38888(17)	0,39635(7)	0,67324(15)	0,0174(3)	C12B	0,4753(9)	0,4420(5)	0,7864(10)	0,0142(13)
C8	0,55431(17)	0,31117(8)	0,54629(17)	0,0154(3)	C12A	0,4370(10)	0,4516(5)	0,7882(11)	0,0168(14)
C4	0,07625(17)	0,32843(8)	0,33449(18)	0,0156(3)	C10A	0,3571(8)	0,3552(3)	0,8738(6)	0,0180(11)
C1	0,05330(17)	0,44114(8)	0,42192(18)	0,0154(3)	C9A	0,3819(8)	0,3312(2)	0,7448(5)	0,0171(11)

8.2.27 Trithio[bis(tripyrrolidinyolphosphonium)]hexachloridodicuprat **54**



Kristalldaten

$C_{24}H_{48}Cl_6Cu_2N_6P_2S_3$	$M = 918,58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 10,1649(4) \text{ \AA}$	$b = 20,3478(8) \text{ \AA}$	$c = 10,0260(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 116,0210(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1863,51(13) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,637 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,853 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 944$
oranger Block	$0,26 \times 0,13 \times 0,09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,230 \rightarrow 27,161^\circ$
$h = -13 \rightarrow 13$	$k = -26 \rightarrow 26$	$l = -12 \rightarrow 12$
42650 gemessene Reflexe	4121 unabhängige Reflexe	3613 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0406$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6454$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

4121 Reflexe	0 Restraints	200 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0368$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0843$	
$R_1(I) = 0,0447$	$wR_2(I) = 0,0872$	
$Goof(F^2) = 1,110$	$\Delta D_{max} = 0,932 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,529 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

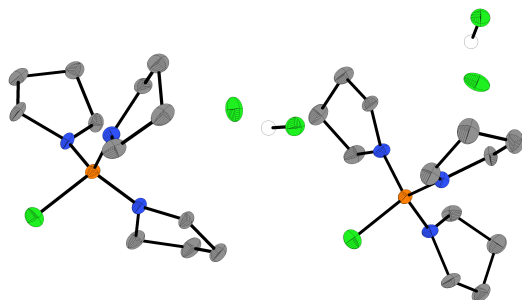
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Anion und ein halbes Kationenfragment. Das zentrale Schwefelatom ist über das Inversionzentrum fehlgeordnet (50/50).

 Tabelle 8.28: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Trithio[bis(tripyrrolidinylphosphonium)]hexachloridodicuprat **54**.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,6364(3)	0,18841(14)	0,6954(3)	0,0245(6)	C12	0,9880(4)	0,1716(2)	0,9130(4)	0,0561(13)
C2	0,4807(3)	0,18584(15)	0,5746(4)	0,0298(7)	N1	0,6654(2)	0,11917(11)	0,7477(2)	0,0171(5)
C3	0,4714(3)	0,11847(16)	0,5057(3)	0,0299(7)	N2	0,6757(2)	0,09191(11)	1,0160(2)	0,0174(5)
C4	0,5537(3)	0,07430(14)	0,6394(3)	0,0263(6)	N3	0,9000(2)	0,14754(11)	0,9881(3)	0,0193(5)
C5	0,5795(3)	0,14791(15)	1,0104(3)	0,0254(6)	P1	0,76530(7)	0,09695(3)	0,91719(7)	0,01292(14)
C6	0,5340(4)	0,13404(18)	1,1330(4)	0,0346(8)	S1	0,82271(7)	-0,00156(3)	0,90420(8)	0,01951(15)
C7	0,5691(3)	0,06185(16)	1,1718(3)	0,0278(7)	Cl1	-0,14364(8)	0,15767(4)	0,49003(9)	0,03039(17)
C8	0,7041(3)	0,04961(14)	1,1465(3)	0,0205(6)	Cl2	0,21273(8)	0,12755(4)	0,72614(9)	0,03242(18)
C9	0,9763(4)	0,1614(2)	1,1490(4)	0,0444(10)	Cl3	0,14095(8)	0,00806(4)	0,46963(8)	0,02565(16)
C10	1,1174(4)	0,1920(2)	1,1737(4)	0,0551(12)	Cu1	0,01887(4)	0,07762(2)	0,55979(4)	0,02080(10)
C11	1,1241(4)	0,1965(2)	1,0309(5)	0,0535(12)	S2	0,98558(14)	-0,01065(6)	1,10823(14)	0,0167(3)

8.2.28 Chlortripyrrolidinylphosphoniumhydrogendichlorid 55


Kristalldaten

$C_{24}H_{50}Cl_6N_6P_2$	$M = 697,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 13,2308(4) \text{ \AA}$	$b = 15,4275(7) \text{ \AA}$	$c = 16,4077(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90,764(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3348,8(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,383 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 5,785 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1472$
farblose Nadel	$0,26 \times 0,06 \times 0,06 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$	$\Theta = 3,341 \rightarrow 74,506^\circ$
$h = -16 \rightarrow 16$	$k = -19 \rightarrow 16$	$l = -9 \rightarrow 20$
33064 gemessene Reflexe	6753 unabhängige Reflexe	4414 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0701$	$C(70,00^\circ) = 0,998$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,2855$	$Tr_{max} = 1,0000$

Verfeinerung

6753 Reflexe	0 Restraints	357 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0404$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,900$	
$R_1(I) = 0,0679$	$wR_2(I) = 0,0945$	
$Goof(F^2) = 0,885$	$\Delta D_{max} = 0,461 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,448 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Die Protonen der Hydrogendichloridanionen wurden fehlgeordnet verfeinert.

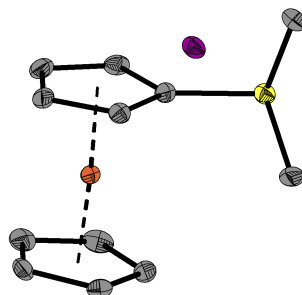
Tabelle 8.29: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Chlortripyrrolidinylphosphoniumhydrogendichlorid 55.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,8514(2)	0,28961(19)	0,56766(15)	0,0219(6)	C20	0,4131(2)	0,31665(18)	0,30394(16)	0,0205(6)
C2	0,8914(2)	0,3505(2)	0,63383(17)	0,0277(7)	C21	0,3523(2)	0,22385(18)	0,10515(15)	0,0193(6)
C3	0,8433(2)	0,4374(2)	0,61276(17)	0,0292(7)	C22	0,3926(2)	0,16678(19)	0,03589(16)	0,0245(7)
C4	0,8498(2)	0,4415(2)	0,52137(17)	0,0302(7)	C23	0,4058(2)	0,0763(2)	0,07177(17)	0,0294(7)
C5	0,7430(2)	0,14004(19)	0,41720(18)	0,0267(7)	C24	0,3263(2)	0,07193(19)	0,13772(16)	0,0249(7)
C6	0,8196(3)	0,0677(2)	0,4312(2)	0,0383(8)	N1	0,84159(17)	0,34876(15)	0,49627(13)	0,0190(5)
C7	0,9023(2)	0,0885(2)	0,37128(19)	0,0339(8)	N2	0,80883(16)	0,21530(15)	0,39743(13)	0,0177(5)
C8	0,9125(2)	0,18633(19)	0,37594(17)	0,0229(6)	N3	0,82597(16)	0,37968(15)	0,34123(12)	0,0165(5)
C9	0,9259(2)	0,4240(2)	0,33849(16)	0,0247(7)	N4	0,32362(16)	0,12434(15)	0,32566(12)	0,0167(5)
C10	0,9542(2)	0,4137(2)	0,24931(17)	0,0322(8)	N5	0,30942(16)	0,29101(15)	0,27555(13)	0,0189(5)
C11	0,8531(2)	0,4226(2)	0,20472(17)	0,0283(7)	N6	0,33100(16)	0,16040(14)	0,17142(12)	0,0166(5)
C12	0,7805(2)	0,37031(19)	0,25710(15)	0,0233(7)	P1	0,28569(5)	0,19091(5)	0,25667(4)	0,01504(15)

Tabelle 8.29: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Chlortripyrrolidinylphosphoniumhydrogendichlorid **55** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C13	0,4232(2)	0,0795(2)	0,32645(16)	0,0212(6)	P2	0,78973(5)	0,31625(5)	0,41288(4)	0,01502(15)
C14	0,4576(2)	0,0884(2)	0,41510(16)	0,0259(7)	Cl10	0,63782(5)	0,32626(5)	0,41531(4)	0,02578(17)
C15	0,3587(2)	0,0781(2)	0,46126(16)	0,0241(7)	Cl11	0,13330(5)	0,18512(5)	0,25554(4)	0,02566(17)
C16	0,2806(2)	0,12799(19)	0,40958(15)	0,0229(7)	Cl1	0,62378(5)	0,17440(5)	0,19986(5)	0,03030(18)
C17	0,2503(2)	0,36823(18)	0,24905(18)	0,0258(7)	Cl2	0,58763(5)	0,34959(5)	0,10876(4)	0,02618(17)
C18	0,3309(2)	0,4374(2)	0,23968(18)	0,0301(7)	Cl3	0,87776(6)	0,66402(5)	0,51693(5)	0,0370(2)
C19	0,4069(2)	0,4151(2)	0,30727(17)	0,0291(7)	Cl4	0,91404(6)	0,84691(5)	0,44044(4)	0,02953(18)

8.2.29 Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a**



Kristalldaten

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FeI}\text{S}$	$M = 374,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 15,4360(6) \text{ \AA}$	$b = 9,5323(4) \text{ \AA}$	$c = 8,8874(3) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 93,0790(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1305,81(9) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,903 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 3,645 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 728$
gelbe Platte	$0,22 \times 0,19 \times 0,09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,512 \rightarrow 27,136^\circ$
$h = -19 \rightarrow 19$	$k = -12 \rightarrow 12$	$l = -11 \rightarrow 11$
25189 gemessene Reflexe	2890 unabhängige Reflexe	2523 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0583$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6188$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

2890 Reflexe	0 Restraints	138 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0186$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0384$	
$R_1(I) = 0,0256$	$wR_2(I) = 0,0376$	
$Goof(F^2) = 1,045$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,385 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,366 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

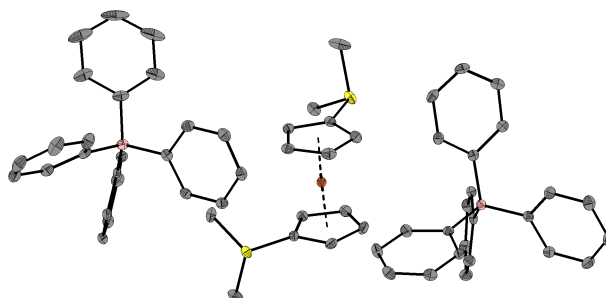
Kommentar

Die Struktur wurde bereits veröffentlicht.^[384]

Tabelle 8.30: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Dimethylferrocenylsulfoniumiodid **61a**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C1	0,25736(13)	-0,09921(19)	0,6368(2)	0,0131(4)	C9	0,06835(13)	0,1704(2)	0,7271(2)	0,0174(4)
C2	0,19180(14)	-0,1946(2)	0,6818(2)	0,0171(4)	C10	0,05117(14)	0,0596(2)	0,8294(2)	0,0201(5)
C3	0,11645(14)	-0,1675(2)	0,5890(2)	0,0184(5)	C11	0,39560(14)	0,0797(2)	0,7122(3)	0,0227(5)
C4	0,13478(14)	-0,0566(2)	0,4877(2)	0,0164(4)	C12	0,42507(13)	-0,1690(2)	0,5648(2)	0,0169(4)
C5	0,22167(13)	-0,0135(2)	0,5161(2)	0,0137(4)	S1	0,36407(3)	-0,10130(5)	0,71524(5)	0,01407(11)
C6	0,12635(15)	0,0408(2)	0,9268(2)	0,0195(5)	Fe1	0,15422(2)	0,00949(3)	0,70624(3)	0,01106(7)
C7	0,18930(14)	0,1394(2)	0,8848(2)	0,0170(4)	I1	0,36713(2)	0,04216(2)	0,18078(2)	0,01710(5)
C8	0,15419(14)	0,2191(2)	0,7619(2)	0,0157(4)					

8.2.30 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a** · THF



Kristalldaten

$C_{66}H_{68}B_2FeOS_2$	$M = 1018,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 11,0520(5) \text{ \AA}$	$b = 14,8221(6) \text{ \AA}$	$c = 18,5056(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 104,7890(13)^\circ$	$\beta = 104,0025(14)^\circ$	$\gamma = 105,4496(14)^\circ$
$V = 2664,29(19) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,270 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,405 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1080$
gelboranger Block	$0,30 \times 0,27 \times 0,24 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,238 \rightarrow 27,190^\circ$
$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -19 \rightarrow 19$	$l = -23 \rightarrow 23$
76302 gemessene Reflexe	11807 unabhängige Reflexe	10384 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0325$	$C(25,00^\circ) = 0,998$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,7168$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

11807 Reflexe	0 Restraints	653 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0321$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0735$	
$R_1(I) = 0,0390$	$wR_2(I) = 0,0766$	
$GoodF(F^2) = 1,031$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,379 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,339 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

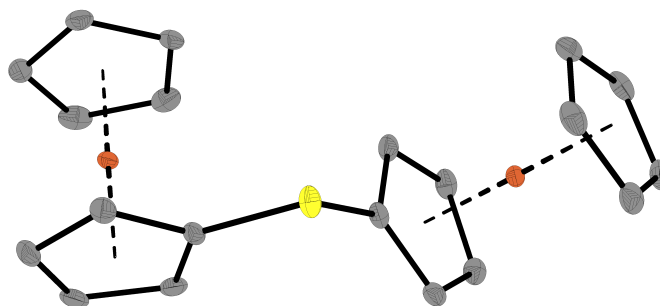
Kommentar

Die Struktur wurde bereits veröffentlicht.^[384]

Tabelle 8.31: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1'-Bis(dimethylsulfonium)ferrocenbis(tetraphenylborat) **66a** · THF.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C1	0,66222(13)	0,20925(10)	0,75917(8)	0,0118(3)	C36	0,06561(15)	-0,04173(11)	0,70676(9)	0,0186(3)
C2	0,55683(14)	0,18171(11)	0,79045(8)	0,0155(3)	C37	-0,01192(14)	-0,04157(10)	0,75543(9)	0,0169(3)
C3	0,58906(15)	0,25871(11)	0,86303(9)	0,0185(3)	C38	0,01881(14)	0,04287(10)	0,82073(8)	0,0135(3)
C4	0,71261(15)	0,33235(11)	0,87640(8)	0,0165(3)	C39	0,61019(13)	0,33063(11)	0,38084(9)	0,0172(3)
C5	0,76014(14)	0,30257(10)	0,81250(8)	0,0132(3)	C40	0,60323(15)	0,40620(11)	0,44167(11)	0,0253(3)
C6	0,56643(14)	0,44827(10)	0,77321(8)	0,0137(3)	C41	0,64139(17)	0,50571(12)	0,44610(13)	0,0354(5)
C7	0,44437(14)	0,38558(11)	0,77542(9)	0,0167(3)	C42	0,68878(16)	0,53318(13)	0,38954(14)	0,0389(5)
C8	0,39136(14)	0,30187(11)	0,70438(9)	0,0173(3)	C43	0,69603(16)	0,46099(14)	0,32834(12)	0,0359(5)
C9	0,47903(14)	0,31331(10)	0,65951(8)	0,0153(3)	C44	0,65685(15)	0,36163(12)	0,32402(10)	0,0244(3)
C10	0,58750(14)	0,40380(10)	0,70151(8)	0,0136(3)	C45	0,46713(13)	0,18353(10)	0,42130(8)	0,0128(3)
C11	0,63239(17)	0,65217(12)	0,80666(11)	0,0299(4)	C46	0,35951(14)	0,21851(11)	0,41353(9)	0,0166(3)
C12	0,83186(14)	0,57548(11)	0,84792(9)	0,0178(3)	C47	0,25791(14)	0,18859(11)	0,44390(9)	0,0174(3)
C13	0,75209(15)	0,21815(12)	0,63222(9)	0,0192(3)	C48	0,25865(14)	0,12081(11)	0,48354(8)	0,0163(3)
C14	0,78837(15)	0,08205(11)	0,70659(9)	0,0210(3)	C49	0,36314(14)	0,08467(10)	0,49307(8)	0,0154(3)
C15	0,32315(13)	0,26364(10)	0,96663(8)	0,0120(3)	C50	0,46469(13)	0,11631(10)	0,46291(8)	0,0135(3)
C16	0,41678(14)	0,36055(10)	0,99654(8)	0,0132(3)	C51	0,52978(14)	0,14013(10)	0,28811(8)	0,0150(3)
C17	0,54792(14)	0,38473(11)	1,04471(8)	0,0159(3)	C52	0,39784(15)	0,11148(12)	0,23822(9)	0,0219(3)
C18	0,59062(14)	0,31142(11)	1,06436(9)	0,0175(3)	C53	0,35258(16)	0,05167(13)	0,15868(10)	0,0274(4)
C19	0,50222(14)	0,21373(11)	1,03384(9)	0,0179(3)	C54	0,43851(17)	0,01768(12)	0,12526(9)	0,0257(4)
C20	0,37285(14)	0,19099(10)	0,98545(8)	0,0150(3)	C55	0,56996(17)	0,04521(11)	0,17178(9)	0,0224(3)
C21	0,13767(13)	0,32042(10)	0,88098(8)	0,0116(3)	C56	0,61380(15)	0,10537(11)	0,25140(9)	0,0179(3)
C22	0,11599(13)	0,31585(10)	0,80196(8)	0,0140(3)	C57	0,72430(13)	0,21165(10)	0,43211(8)	0,0116(3)
C23	0,09423(14)	0,39213(11)	0,77527(9)	0,0163(3)	C58	0,83235(14)	0,29765(10)	0,48294(8)	0,0146(3)
C24	0,09101(14)	0,47674(11)	0,82687(9)	0,0164(3)	C59	0,95199(14)	0,29524(11)	0,52732(9)	0,0175(3)
C25	0,11018(13)	0,48429(10)	0,90561(9)	0,0155(3)	C60	0,96952(14)	0,20493(11)	0,52237(9)	0,0171(3)
C26	0,13363(13)	0,40809(10)	0,93132(8)	0,0135(3)	C61	0,86578(14)	0,11755(11)	0,47225(8)	0,0160(3)
C27	0,07017(13)	0,20924(10)	0,96968(8)	0,0121(3)	C62	0,74665(14)	0,12173(10)	0,42860(8)	0,0134(3)
C28	-0,05039(14)	0,22720(10)	0,95846(8)	0,0152(3)	C63	0,96994(17)	0,57147(13)	0,60570(11)	0,0292(4)
C29	-0,13512(15)	0,20460(11)	1,00145(9)	0,0194(3)	C64	0,87088(18)	0,51308(12)	0,63612(10)	0,0273(4)
C30	-0,10191(16)	0,16136(11)	1,05812(9)	0,0215(3)	C65	0,91130(18)	0,68299(13)	0,69560(11)	0,0308(4)
C31	0,01457(16)	0,14016(11)	1,06992(9)	0,0207(3)	C66	1,02953(19)	0,67255(13)	0,67238(13)	0,0370(4)
C32	0,09824(15)	0,16378(10)	1,02675(8)	0,0164(3)	B1	0,16464(15)	0,23182(11)	0,91466(9)	0,0112(3)
C33	0,12732(13)	0,12956(10)	0,84039(8)	0,0119(3)	B2	0,58252(15)	0,21593(12)	0,38065(9)	0,0129(3)
C34	0,20586(14)	0,12560(10)	0,79084(8)	0,0155(3)	S1	0,66447(3)	0,13235(3)	0,67074(2)	0,01351(7)
C35	0,17551(15)	0,04269(11)	0,72493(9)	0,0186(3)	S2	0,66679(4)	0,56189(3)	0,84915(2)	0,01659(8)
O1	0,82558(13)	0,58376(9)	0,68056(8)	0,0350(3)	Fe1	0,57787(2)	0,31424(2)	0,77049(2)	0,01061(5)

8.2.31 Diferrocenylsulfid **69**



Kristalldaten

 $C_{20}H_{18}Fe_2S$
 $a = 10,6636(6) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1558,32(14) \text{ \AA}^3$
 $\rho_{calc} = 1,714 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

gelbe Platte

 $M = 402,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 9,8646(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 98,9253(18)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1,990 \text{ mm}^{-1}$
 $0,47 \times 0,17 \times 0,07 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/c$
 $c = 14,9956(8) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 824$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

 $T = 100(2) \text{ K}$
 $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
 $\Theta = 2,481 \rightarrow 29,634^\circ$

Kristallographischer Teil

$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -20 \rightarrow 20$
43445 gemessene Reflexe	4402 unabhängige Reflexe	3771 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0453$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6487$	$Tr_{max} = 0,7459$

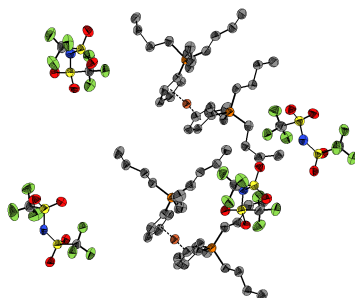
Verfeinerung

4402 Reflexe	0 Restraints	208 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0276$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0543$	
$R_1(I) = 0,0379$	$wR_2(I) = 0,0573$	
$GoodF(F^2) = 1,041$	$\Delta D_{max} = 0,545 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,347 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Tabelle 8.32: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Diferrocenylsulfid **69**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,52831(15)	0,59188(16)	0,34319(10)	0,0114(3)	C13	0,81074(16)	0,92666(17)	0,47520(11)	0,0148(3)
C2	0,41358(16)	0,51485(17)	0,32692(11)	0,0137(3)	C14	0,89833(16)	0,86280(17)	0,42559(11)	0,0142(3)
C3	0,34296(16)	0,56039(18)	0,24358(11)	0,0167(3)	C15	0,85440(15)	0,72940(17)	0,40327(11)	0,0130(3)
C4	0,41303(16)	0,66582(19)	0,20936(11)	0,0172(3)	C16	0,90891(17)	0,59839(18)	0,63170(11)	0,0174(3)
C5	0,52815(16)	0,68552(17)	0,27105(11)	0,0144(3)	C17	0,87202(17)	0,71867(18)	0,67316(11)	0,0172(3)
C6	0,37676(16)	0,81182(17)	0,45432(11)	0,0145(3)	C18	0,96459(17)	0,82046(18)	0,66539(11)	0,0168(3)
C7	0,39574(17)	0,90764(17)	0,38684(12)	0,0171(3)	C19	1,05862(16)	0,76226(17)	0,61950(11)	0,0155(3)
C8	0,28726(17)	0,90380(18)	0,31857(12)	0,0186(4)	C20	1,02425(16)	0,62560(18)	0,59852(11)	0,0166(3)
C9	0,20184(16)	0,80550(18)	0,34345(11)	0,0161(3)	Fe1	0,37324(2)	0,71740(2)	0,33314(2)	0,00919(6)
C10	0,25693(16)	0,74846(17)	0,42776(11)	0,0142(3)	Fe2	0,88424(2)	0,75520(2)	0,54049(2)	0,00964(6)
C11	0,73933(15)	0,70965(16)	0,43984(11)	0,0121(3)	S1	0,64915(4)	0,55974(4)	0,43543(3)	0,01389(9)
C12	0,71310(15)	0,83235(17)	0,48427(11)	0,0140(3)					

8.2.32 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 71



Kristalldaten

$C_{38}H_{62}F_{12}FeN_2O_8P_2S_4$	$M = 1148,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 20,3024(14) \text{ Å}$	$b = 18,2721(11) \text{ Å}$	$c = 27,846(2) \text{ Å}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90,355(6)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 10329,9(12) \text{ Å}^3$	$Z = 8$	
$\rho_{calc} = 1,478 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,606 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 4768$
gelbe Nadel	$0,120 \times 0,080 \times 0,050 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE IPDS 2

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 1,333 \rightarrow 26,875^\circ$
$h = -25 \rightarrow 25$	$k = -22 \rightarrow 23$	$l = -35 \rightarrow 35$
98360 gemessene Reflexe	21986 unabhängige Reflexe	7681 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,2184$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: keine	$Tr_{min} = -$	$Tr_{max} = -$

Verfeinerung

21986 Reflexe	49 Restraints	1240 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0565$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1067$	
$R_1(I) = 0,1668$	$wR_2(I) = 0,1301$	
$Goof(F^2) = 0,712$	$\Delta D_{max} = 0,974 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,310 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Kommentar

Der Kristall liegt als nicht-merohedrischer Zwilling vor, eine Integration mit mehreren Domänen brachte aber keine zufriedenstellende Lösung. Die beste gefundene Lösung ignoriert die Verzwilligung des Kristalls, wobei eine Absorptionskorrektur nicht erfolgreich war. Dies führt zu einem schlechten Verhältnis zwischen beobachteten und unabhängigen Reflexen und einem hohen Wert für R_{int} . Dieses führt wiederum zu hohen Standardabweichungen der Atomkoordinaten. Die Struktur dient als Nachweis der Zusammensetzung, auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird aber verzichtet. In der Zelle befinden sich zwei unabhängige Ferrocenkationen und vier unabhängige TFSI-Anionen. Eine CH_2CH_3 -Gruppe wurde im Verhältnis (77/23) fehlgeordnet verfeinert. Dazu wurden die Befehle RIGU, SIMU, ISOR und DFIX verwendet.

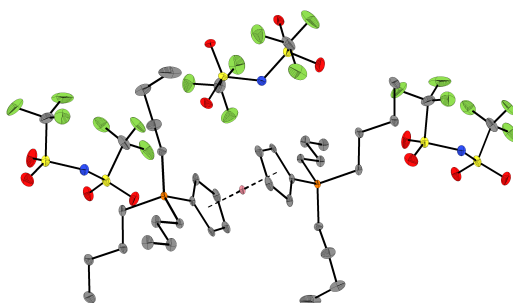
Tabelle 8.33: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **71** .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,2359(2)	0,2790(2)	0,2896(2)	0,0451(13)	C71	0,2340(3)	0,8920(3)	0,4907(2)	0,0606(15)
C2	0,2748(2)	0,2596(3)	0,3293(2)	0,0508(14)	C72	0,1680(3)	0,6361(3)	0,5387(3)	0,0625(16)
C3	0,3194(2)	0,2044(3)	0,3149(2)	0,0478(13)	C73	0,5340(3)	0,5746(3)	0,3803(2)	0,0675(17)
C4	0,3087(2)	0,1894(3)	0,2668(2)	0,0488(13)	C74	0,5943(3)	0,4867(3)	0,2131(2)	0,0565(15)
C5	0,2560(2)	0,2358(2)	0,2495(2)	0,0470(13)	C75	0,0879(3)	0,4928(3)	0,2040(2)	0,0544(14)
C6	0,2795(2)	0,3267(3)	0,16738(19)	0,0492(13)	C76	0,0324(3)	0,5699(3)	0,3760(2)	0,0659(17)
C7	0,3525(2)	0,3136(2)	0,1637(2)	0,0478(13)	N1	0,27568(19)	0,22525(19)	0,46452(15)	0,0461(10)
C8	0,3916(2)	0,3835(3)	0,1558(2)	0,0568(15)	N2	0,21874(19)	0,7710(2)	0,54482(16)	0,0531(11)
C9	0,3758(3)	0,4216(3)	0,1086(2)	0,0632(16)	N3	0,53738(18)	0,5066(2)	0,29753(16)	0,0518(11)
C10	0,2547(2)	0,1704(2)	0,15374(18)	0,0464(12)	N4	0,04113(19)	0,5057(2)	0,29269(17)	0,0543(12)
C11	0,2100(2)	0,1037(2)	0,1593(2)	0,0511(14)	O1	0,25693(16)	0,22628(17)	0,55466(13)	0,0541(9)
C12	0,2222(3)	0,0453(3)	0,1217(2)	0,0587(15)	O2	0,16543(16)	0,22177(17)	0,49770(14)	0,0580(10)
C13	0,2014(3)	0,0683(3)	0,0721(2)	0,0768(18)	O3	0,37791(17)	0,2262(2)	0,42031(14)	0,0704(11)
C14	0,1474(2)	0,2667(2)	0,18372(19)	0,0458(13)	O4	0,38505(15)	0,19998(19)	0,50660(13)	0,0589(10)
C15	0,1245(2)	0,2797(3)	0,13167(19)	0,0500(13)	O5	0,25100(16)	0,76121(19)	0,45716(13)	0,0591(10)
C16	0,0512(2)	0,2925(3)	0,12673(19)	0,0470(13)	O6	0,32684(16)	0,80638(18)	0,51805(13)	0,0550(9)
C17	0,0310(2)	0,3035(3)	0,0744(2)	0,0581(15)	O7	0,11434(16)	0,74794(19)	0,49675(14)	0,0621(10)
C18	0,1869(2)	0,1249(3)	0,3652(2)	0,0499(14)	O8	0,11570(16)	0,74392(19)	0,58457(14)	0,0632(10)
C19	0,2250(2)	0,0719(3)	0,3395(2)	0,0502(13)	O9	0,56846(16)	0,64216(17)	0,30285(14)	0,0614(10)
C20	0,1973(2)	0,0637(3)	0,2937(2)	0,0516(14)	O10	0,45499(16)	0,60094(18)	0,31023(13)	0,0582(10)
C21	0,1417(2)	0,1096(2)	0,2894(2)	0,0478(13)	O11	0,66147(14)	0,52136(18)	0,28816(13)	0,0532(9)
C22	0,1347(2)	0,1484(2)	0,33386(19)	0,0443(13)	O12	0,60827(16)	0,40154(17)	0,28514(14)	0,0601(10)
C23	0,0317(2)	0,2461(3)	0,2995(2)	0,0534(14)	O13	0,07770(17)	0,63849(18)	0,30214(15)	0,0664(11)
C24	-0,0203(2)	0,3054(3)	0,3115(2)	0,0543(14)	O14	-0,03805(18)	0,60498(19)	0,30371(15)	0,0691(11)
C25	-0,0577(2)	0,3309(3)	0,2667(2)	0,0562(14)	O15	0,16340(15)	0,51690(18)	0,27477(14)	0,0593(10)
C26	-0,1057(2)	0,3922(3)	0,2792(2)	0,0630(16)	O16	0,10680(16)	0,39929(17)	0,27106(14)	0,0582(10)
C27	0,1077(2)	0,2817(3)	0,38708(19)	0,0505(13)	F1	0,29272(14)	0,07842(14)	0,50941(12)	0,0645(9)
C28	0,0632(2)	0,3167(3)	0,4245(2)	0,0522(14)	F2	0,20555(15)	0,08294(15)	0,55261(11)	0,0655(8)
C29	0,0963(2)	0,3792(3)	0,4509(2)	0,0538(14)	F3	0,19697(15)	0,07652(15)	0,47599(12)	0,0654(8)

Tabelle 8.33: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1'-Bis(tributylphosphonium)ferrocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **71** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C30	0,0531(3)	0,4148(3)	0,4883(2)	0,0621(15)	F4	0,42795(16)	0,34764(18)	0,47980(14)	0,0865(11)
C31	0,0132(2)	0,1593(3)	0,38627(19)	0,0506(13)	F5	0,34091(18)	0,35137(18)	0,52156(17)	0,1008(14)
C32	0,0404(2)	0,1183(3)	0,4287(2)	0,0529(14)	F6	0,3370(2)	0,3719(2)	0,4465(2)	0,139(2)
C33	-0,0141(2)	0,0890(3)	0,4620(2)	0,0544(14)	F7	0,17093(16)	0,89570(16)	0,47933(12)	0,0704(9)
C34	-0,0627(3)	0,0381(3)	0,4363(2)	0,0642(16)	F8	0,26887(16)	0,92049(17)	0,45485(13)	0,0801(10)
C35	0,2743(2)	0,7729(3)	0,2202(2)	0,0469(13)	F9	0,24445(17)	0,93279(16)	0,52950(13)	0,0765(10)
C36	0,2367(3)	0,7657(3)	0,1784(2)	0,0555(15)	F10	0,11293(15)	0,59856(17)	0,53964(15)	0,0863(11)
C37	0,1893(2)	0,7100(3)	0,1849(2)	0,0511(14)	F11	0,20414(16)	0,61919(16)	0,57681(13)	0,0711(9)
C38	0,1985(2)	0,6818(3)	0,23123(19)	0,0471(13)	F12	0,20145(16)	0,61798(16)	0,49990(13)	0,0746(10)
C39	0,2515(2)	0,7194(3)	0,25417(19)	0,0473(13)	F13	0,52163(18)	0,6383(2)	0,40245(14)	0,0924(11)
C40	0,3509(2)	0,7556(3)	0,3247(2)	0,0526(14)	F14	0,59554(17)	0,55673(19)	0,39096(12)	0,0832(10)
C41	0,3772(2)	0,7516(3)	0,3760(2)	0,0550(14)	F15	0,49343(19)	0,5251(2)	0,39761(14)	0,0933(12)
C42	0,4406(2)	0,7944(3)	0,3822(2)	0,0574(15)	F16	0,58879(15)	0,55707(17)	0,20067(12)	0,0703(9)
C43	0,4638(3)	0,7964(3)	0,4341(2)	0,0639(16)	F17	0,64643(16)	0,45959(17)	0,19075(13)	0,0769(10)
C44	0,2073(2)	0,7430(2)	0,34970(19)	0,0474(13)	F18	0,54160(16)	0,45194(18)	0,19786(12)	0,0740(9)
C45	0,1937(2)	0,8246(3)	0,3442(2)	0,0534(14)	F19	0,13437(17)	0,46423(16)	0,17657(12)	0,0748(10)
C46	0,1287(2)	0,8441(3)	0,3679(2)	0,0551(14)	F20	0,08509(15)	0,56514(15)	0,19503(12)	0,0690(9)
C47	0,1133(3)	0,9259(3)	0,3688(2)	0,0649(16)	F21	0,03052(16)	0,46451(16)	0,19028(12)	0,0716(9)
C48	0,2833(2)	0,6123(2)	0,3294(2)	0,0490(14)	F22	0,0210(2)	0,63296(19)	0,39880(13)	0,0969(12)
C49	0,2695(2)	0,5922(3)	0,38211(19)	0,0541(14)	F23	-0,0099(2)	0,5219(2)	0,39045(14)	0,0985(13)
C52	0,3141(2)	0,6224(3)	0,1310(2)	0,0509(14)	F24	0,09228(19)	0,5483(2)	0,38855(14)	0,0928(12)
C53	0,2848(3)	0,5686(3)	0,1612(2)	0,0531(14)	P1	0,23350(6)	0,24842(7)	0,18903(5)	0,0459(3)
C54	0,3193(3)	0,5658(3)	0,2041(2)	0,0591(15)	P2	0,07214(6)	0,21001(7)	0,35150(5)	0,0482(4)
C55	0,3719(2)	0,6167(3)	0,2023(2)	0,0525(14)	P3	0,27396(6)	0,70788(7)	0,31495(5)	0,0461(3)
C56	0,3687(2)	0,6520(3)	0,15726(19)	0,0483(13)	P4	0,42346(6)	0,71831(7)	0,13279(5)	0,0487(4)
C57	0,4751(2)	0,7491(3)	0,1804(2)	0,0573(15)	S1	0,23140(6)	0,20583(7)	0,50930(5)	0,0485(3)
C58	0,5218(2)	0,8128(3)	0,16839(19)	0,0496(13)	S2	0,35282(6)	0,23479(7)	0,46795(5)	0,0507(3)
C59	0,5605(2)	0,8372(3)	0,2126(2)	0,0552(14)	S3	0,26180(6)	0,79802(7)	0,50146(5)	0,0506(3)
C60	0,6087(2)	0,8986(3)	0,2011(2)	0,0644(16)	S4	0,14878(6)	0,73498(7)	0,53961(6)	0,0540(4)
C61	0,3790(2)	0,7936(3)	0,10708(18)	0,0457(12)	S5	0,52317(6)	0,58669(7)	0,31593(5)	0,0509(4)
C62	0,4134(2)	0,8343(3)	0,0660(2)	0,0534(14)	S6	0,60525(6)	0,47844(7)	0,27794(5)	0,0502(4)
C63	0,3719(2)	0,8956(3)	0,0458(2)	0,0558(14)	S7	0,10490(6)	0,47718(7)	0,26724(5)	0,0500(4)
C64	0,4068(3)	0,9360(3)	0,0054(2)	0,0726(17)	S8	0,02869(6)	0,58544(7)	0,31180(5)	0,0499(3)
C65	0,4679(2)	0,6736(2)	0,08501(18)	0,0481(13)	Fe1	0,22461(3)	0,17044(4)	0,30469(3)	0,04469(19)
C66	0,5063(2)	0,6054(2)	0,1008(2)	0,0533(14)	Fe2	0,28341(3)	0,66901(4)	0,19383(3)	0,0472(2)
C67	0,5280(3)	0,5611(3)	0,0567(2)	0,0562(15)	C50	0,2873(9)	0,5124(12)	0,3953(6)	0,063(4)
C68	0,5751(3)	0,4998(3)	0,0701(2)	0,0771(19)	C51	0,2455(3)	0,4589(4)	0,3690(3)	0,062(2)
C69	0,2323(3)	0,1047(3)	0,5108(2)	0,0496(13)	C50A	0,271(3)	0,518(5)	0,3889(18)	0,062(14)
C70	0,3641(3)	0,3326(3)	0,4803(3)	0,0715(17)	C51A	0,2479(12)	0,4863(14)	0,4358(10)	0,072(9)

8.2.33 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltoceniumtri{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **73**



Kristalldaten

 $C_{40}H_{62}CoF_{18}N_3O_{12}P_2S_6$
 $M = 1432,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

 triklin, $P\bar{1}$
 $a = 10,0307(9) \text{ \AA}$
 $b = 10,9175(9) \text{ \AA}$
 $c = 14,9312(12) \text{ \AA}$
 $\alpha = 73,390(3)^\circ$
 $\beta = 75,932(3)^\circ$
 $\gamma = 81,960(2)^\circ$
 $V = 1515,5(2) \text{ \AA}^3$
 $Z = 1$
 $\rho_{\text{calc}} = 1,569 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 gelbgrüne Nadel

 $\mu = 0,653 \text{ mm}^{-1}$
 $F(000) = 734$
 $0,33 \times 0,17 \times 0,17 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,285 \rightarrow 27,166^\circ$
$h = -12 \rightarrow 12$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -18 \rightarrow 19$
43561 gemessene Reflexe	6684 unabhängige Reflexe	5414 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0538$	$C(25,00^\circ) = 0,995$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6964$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

6684 Reflexe	6 Restraints	442 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0465$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1133$	
$R_1(I) = 0,0632$	$wR_2(I) = 0,1203$	
$Goof(F^2) = 1,063$	$\Delta D_{max} = 0,734 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,496 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

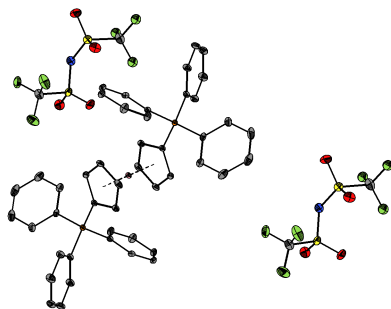
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein halbes Kationenfragment und anderthalb Anionen. Eines der Anionenfragmente wurde fehlgeordnet verfeinert (50/50), wozu der ISOR-Befehl verwendet wurde.

Tabelle 8.34: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1'-Bis(tributylphosphonium)cobaltoceniumtri{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **73**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Co1	0,0000	0,5000	0,5000	0,00880(13)	F4	0,5861(3)	0,9077(2)	0,0816(2)	0,0592(8)
P1	0,12809(7)	0,48584(7)	0,26181(5)	0,00896(15)	F5	0,6607(3)	0,8732(2)	-0,05849(17)	0,0503(7)
C1	0,1406(3)	0,4688(3)	0,38317(19)	0,0100(5)	F6	0,4617(2)	0,8165(2)	0,02465(17)	0,0413(6)
C2	0,1888(3)	0,5577(3)	0,4199(2)	0,0142(6)	S1	0,58844(8)	0,58957(8)	0,28178(5)	0,01649(17)
C3	0,1985(3)	0,4963(3)	0,5159(2)	0,0181(7)	S2	0,67143(8)	0,67031(8)	0,08185(5)	0,01684(17)
C4	0,1574(3)	0,3705(3)	0,5391(2)	0,0180(7)	O1	0,4841(2)	0,5094(2)	0,34364(16)	0,0265(5)
C5	0,1217(3)	0,3514(3)	0,4580(2)	0,0143(6)	O2	0,7292(2)	0,5514(2)	0,28909(16)	0,0253(5)
C6	0,2987(3)	0,4457(3)	0,1997(2)	0,0134(6)	O3	0,8019(2)	0,6960(3)	0,09141(18)	0,0355(7)
C7	0,3519(3)	0,3084(3)	0,2425(2)	0,0193(7)	O4	0,6681(3)	0,5959(2)	0,01809(17)	0,0308(6)
C8	0,4998(3)	0,2770(3)	0,1934(2)	0,0206(7)	C20	0,250(2)	0,943(2)	0,5296(15)	0,029(5)
C9	0,5474(4)	0,1375(3)	0,2341(3)	0,0315(9)	C21	-0,252(3)	1,037(2)	0,4977(16)	0,032(5)
C10	0,0115(3)	0,3733(3)	0,2636(2)	0,0111(6)	N2	-0,0172(5)	0,9267(5)	0,5433(4)	0,0210(12)
C11	-0,0050(3)	0,3794(3)	0,1629(2)	0,0151(6)	F7	0,3705(6)	0,9635(7)	0,4685(4)	0,0448(14)
C12	-0,1084(3)	0,2873(3)	0,1669(2)	0,0180(6)	F8	0,2591(5)	0,8256(5)	0,5859(4)	0,0481(13)
C13	-0,1288(3)	0,2948(3)	0,0676(2)	0,0198(7)	F9	0,2211(6)	1,0278(6)	0,5800(4)	0,0488(13)
C14	0,0668(3)	0,6460(3)	0,2058(2)	0,0133(6)	F10	-0,1918(6)	1,0737(6)	0,4057(4)	0,0499(14)
C15	0,1436(4)	0,7547(3)	0,2104(3)	0,0266(8)	F11	-0,2981(5)	0,9211(5)	0,5129(4)	0,0452(12)
C16	0,1116(4)	0,8813(3)	0,1392(3)	0,0330(9)	F12	-0,3611(7)	1,1159(7)	0,5136(5)	0,0571(18)
C17	-0,0379(5)	0,9278(4)	0,1547(4)	0,0520(13)	S3	0,1165(4)	0,9564(4)	0,46061(19)	0,0167(6)
C18	0,5498(4)	0,7380(4)	0,3203(3)	0,0280(8)	S4	-0,1329(4)	1,0292(4)	0,5749(2)	0,0218(7)
C19	0,5894(4)	0,8264(3)	0,0298(3)	0,0311(8)	O5	0,1490(7)	0,8514(8)	0,4184(5)	0,0281(16)
N1	0,5609(3)	0,6269(3)	0,17785(18)	0,0155(5)	O6	-0,0960(8)	1,1581(8)	0,5517(6)	0,0344(19)
F1	0,6460(2)	0,8198(2)	0,27404(19)	0,0417(6)	O7	0,1209(5)	1,0842(4)	0,3996(3)	0,0245(11)
F2	0,5468(3)	0,7107(3)	0,41353(17)	0,0477(7)	O8	-0,2065(5)	0,9734(5)	0,6693(4)	0,0327(12)
F3	0,4290(2)	0,7944(2)	0,30435(17)	0,0365(6)					

8.2.34 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 74



Kristalldaten

$C_{50}H_{38}CoF_{12}N_2O_8P_2S_4$	$M = 1271,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 8,9987(4) \text{ \AA}$	$b = 10,4991(4) \text{ \AA}$	$c = 14,3510(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 83,7798(14)^\circ$	$\beta = 75,7416(14)^\circ$	$\gamma = 82,5195(13)^\circ$
$V = 1298,79(9) \text{ \AA}^3$	$Z = 1$	
$\rho_{calc} = 1,626 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,652 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 645$
dunkelorange Nadel	$0,44 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,349 \rightarrow 29,690^\circ$
$h = -12 \rightarrow 12$	$k = -14 \rightarrow 13$	$l = -19 \rightarrow 19$
44519 gemessene Reflexe	7170 unabhängige Reflexe	6257 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0278$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6809$	$Tr_{max} = 0,7459$

Verfeinerung

7170 Reflexe	0 Restraints	358 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0287$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0670$	
$R_1(I) = 0,0366$	$wR_2(I) = 0,0700$	
$GoodF(F^2) = 1,030$	$\Delta D_{max} = 0,389 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,458 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Anion und ein halbes Kationenfragment.

Tabelle 8.35: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} 74.

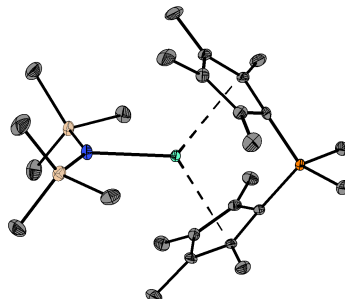
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,65443(14)	0,51044(12)	-0,13986(8)	0,0096(2)	C21	0,10344(15)	0,67264(13)	-0,22157(9)	0,0134(2)
C2	0,72538(14)	0,54129(13)	-0,06738(9)	0,0121(2)	C22	0,18422(15)	0,77635(13)	-0,21978(10)	0,0163(3)
C3	0,73199(14)	0,43076(14)	-0,00052(9)	0,0143(3)	C23	0,34286(15)	0,75737(12)	-0,22964(10)	0,0137(2)
C4	0,66124(15)	0,33375(13)	-0,02811(9)	0,0140(2)	C24	0,48804(18)	0,13048(15)	0,60693(11)	0,0241(3)
C5	0,60666(14)	0,38367(12)	-0,11157(9)	0,0111(2)	C25	0,06583(17)	0,16947(14)	0,91129(10)	0,0205(3)
C6	0,70322(14)	0,75407(12)	-0,25488(9)	0,0116(2)	Co1	0,5000	0,5000	0,0000	0,00870(6)
C7	0,79931(15)	0,79577(13)	-0,34232(10)	0,0161(3)	F1	0,53715(12)	0,00649(10)	0,60137(7)	0,0342(2)
C8	0,86700(17)	0,90932(14)	-0,34903(11)	0,0224(3)	F2	0,51632(12)	0,18873(10)	0,51813(7)	0,0354(2)
C9	0,83849(18)	0,98122(14)	-0,26976(12)	0,0239(3)	F3	0,56784(11)	0,18099(11)	0,65803(8)	0,0371(2)
C10	0,73979(17)	0,94223(14)	-0,18348(11)	0,0212(3)	F4	0,04663(12)	0,20460(10)	1,00008(7)	0,0347(2)

Tabelle 8.35: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1'-Bis(triphenylphosphonium)cobaltocendi{bis(trifluormethylsulfonyl)imid} **74** (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C11	0,67162(15)	0,82903(13)	-0,17585(10)	0,0160(3)	F5	-0,02178(10)	0,07631(10)	0,91482(7)	0,0289(2)
C12	0,71344(14)	0,51272(12)	-0,34581(9)	0,0109(2)	F6	0,01640(11)	0,26996(10)	0,85709(7)	0,0337(2)
C13	0,83729(15)	0,41916(13)	-0,34130(9)	0,0144(2)	N1	0,26822(14)	0,06916(11)	0,76147(9)	0,0173(2)
C14	0,90490(16)	0,34890(14)	-0,42061(10)	0,0188(3)	O1	0,20938(13)	0,09538(11)	0,60244(8)	0,0256(2)
C15	0,84895(16)	0,37186(14)	-0,50351(10)	0,0189(3)	O2	0,24865(13)	0,29088(10)	0,66935(8)	0,0229(2)
C16	0,72770(16)	0,46643(14)	-0,50873(9)	0,0179(3)	O3	0,30545(13)	0,00803(10)	0,92380(8)	0,0238(2)
C17	0,65917(15)	0,53702(13)	-0,43014(9)	0,0149(3)	O4	0,34460(13)	0,23128(11)	0,85755(8)	0,0253(2)
C18	0,42012(14)	0,63405(12)	-0,24173(8)	0,0094(2)	P1	0,62227(3)	0,60422(3)	-0,24459(2)	0,00825(7)
C19	0,33938(14)	0,52989(12)	-0,24535(9)	0,0102(2)	S1	0,28102(4)	0,15443(3)	0,66282(2)	0,01540(7)
C20	0,18070(15)	0,55019(12)	-0,23504(9)	0,0120(2)	S2	0,27019(4)	0,11751(3)	0,86120(2)	0,01505(7)

8.3 Kristallstrukturanalysen für Jasmin Quentin geb. Heinzer

8.3.1 Bis(η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)dimethylphosphonium(bis(trimethylsilyl)amido)europium · THF



Kristalldaten

$C_{30}H_{56}EuNOPSi_1$	$M = 685,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 10,8846(6) \text{ \AA}$	$b = 11,5182(7) \text{ \AA}$	$c = 27,1916(15) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 91,646(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3407,6(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,337 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,979 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1428$
orange Nadel	$0,51 \times 0,14 \times 0,05 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,318 \rightarrow 27,197^\circ$
$h = -13 \rightarrow 13$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -34 \rightarrow 34$
104845 gemessene Reflexe	7560 unabhängige Reflexe	6931 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0457$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5986$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

7560 Reflexe	12 Restraints	341 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0483$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1138$	
$R_1(I) = 0,0532$	$wR_2(I) = 0,1154$	
$Goof(F^2) = 1,394$	$\Delta D_{max} = 1,470 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -1,462 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Zwei Atome des THF-Moleküls wurden mit dem ISOR-Befehl restrained.

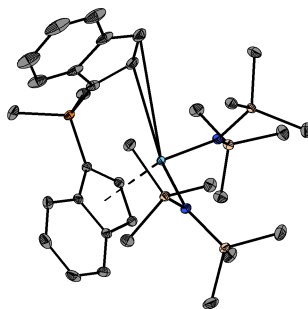
Tabelle 8.36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)dimethylphosphonium(bis(trimethylsilyl)amido)europium · THF.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,1198(5)	0,3931(5)	0,02949(19)	0,0106(10)	C19	0,2684(5)	0,4564(5)	-0,0571(2)	0,0186(12)
C2	0,0848(5)	0,2758(4)	0,01604(19)	0,0118(10)	C20	0,2308(5)	0,6217(5)	0,0144(2)	0,0175(11)
C3	0,0112(5)	0,2313(5)	0,0534(2)	0,0138(10)	C21	0,2310(6)	0,3092(5)	0,2058(2)	0,0214(13)
C4	-0,0014(5)	0,3177(5)	0,0897(2)	0,0133(10)	C22	0,3777(6)	0,1172(6)	0,2547(2)	0,0270(14)

Tabelle 8.36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(η^5 -tetramethylcyclopentadienyl)dimethylphosphonium(bis(trimethylsilyl)amido)europium · THF (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C5	0,0643(5)	0,4175(5)	0,07599(19)	0,0116(10)	C23	0,1007(6)	0,0980(6)	0,2409(2)	0,0279(14)
C6	0,1045(5)	0,2104(5)	-0,0312(2)	0,0175(11)	C24	0,1526(6)	-0,1393(6)	0,1387(2)	0,0282(14)
C7	-0,0523(5)	0,1160(5)	0,0524(2)	0,0185(12)	C25	0,2916(6)	-0,0164(6)	0,0601(2)	0,0209(12)
C8	-0,0822(5)	0,3060(5)	0,1337(2)	0,0203(12)	C26	0,4278(7)	-0,1122(6)	0,1500(3)	0,0310(15)
C9	0,0660(5)	0,5299(5)	0,1041(2)	0,0185(12)	O1	0,2590(10)	0,2455(11)	0,8585(3)	0,112(4)
C10	0,3854(5)	0,4157(5)	0,04014(19)	0,0131(10)	C28	0,2727(18)	0,2259(19)	0,7730(5)	0,141(8)
C11	0,4216(5)	0,4457(5)	0,08989(19)	0,0126(10)	C29	0,2228(18)	0,118(2)	0,7922(6)	0,176(12)
C12	0,4990(5)	0,3578(5)	0,1085(2)	0,0146(11)	C30	0,2123(16)	0,1326(17)	0,8447(7)	0,151(9)
C13	0,5116(5)	0,2728(5)	0,0715(2)	0,0155(11)	N1	0,2620(4)	0,0944(4)	0,15404(16)	0,0140(9)
C14	0,4423(5)	0,3057(5)	0,0293(2)	0,0141(11)	C27	0,2500(16)	0,3192(18)	0,8118(5)	0,126(7)
C15	0,4002(6)	0,5569(5)	0,1178(2)	0,0205(12)	Si1	0,24551(15)	0,14613(13)	0,21099(5)	0,0139(3)
C16	0,5645(5)	0,3576(6)	0,1578(2)	0,0232(13)	Si2	0,28275(15)	-0,03628(13)	0,12907(6)	0,0150(3)
C17	0,5940(5)	0,1679(6)	0,0768(2)	0,0234(13)	P1	0,25095(12)	0,46739(12)	0,00821(5)	0,0108(3)
C18	0,4396(6)	0,2394(6)	-0,0184(2)	0,0232(12)	Eu1	0,25618(2)	0,25519(2)	0,09642(2)	0,01073(8)

8.3.2 Bis(η^5 , η^2 -indenyl)dimethylphosphonium(bis[bis(trimethylsilylamido)])lanthan · Toluol



Kristalldaten

$\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{LaN}_2\text{PSi}_4$	$M = 841,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 19,0338(9) \text{ Å}$	$b = 9,9054(5) \text{ Å}$	$c = 23,1570(11) \text{ Å}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 105,8680(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4199,6(4) \text{ Å}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,330 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,198 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1752$
farbloser Block	$0,39 \times 0,32 \times 0,30 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,250 \rightarrow 27,174^\circ$
$h = -24 \rightarrow 24$	$k = -12 \rightarrow 12$	$l = -29 \rightarrow 29$
136789 gemessene Reflexe	9327 unabhängige Reflexe	8840 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0247$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6430$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

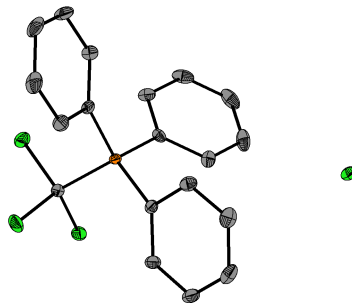
9327 Reflexe	0 Restraints	439 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,007$		

$$\begin{aligned}
 R_1(I > 2\sigma(I)) &= 0,0160 & wR_2(I > 2\sigma(I)) &= 0,0383 \\
 R_1(I) &= 0,0179 & wR_2(I) &= 0,0390 \\
 \text{Goof}(F^2) &= 1,092 & \Delta D_{max} &= 0,391 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3} & \Delta D_{min} &= -0,295 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}
 \end{aligned}$$

Tabelle 8.37: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(η^5 , η^2 -indenyl)dimethylphosphonium(bis[bis(trimethylsilylamido)])lanthan · Toluol.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,59262(7)	-0,05108(15)	0,41640(6)	0,0167(3)	C25	1,05250(7)	0,22153(17)	0,64929(7)	0,0237(3)
C2	0,59926(8)	-0,19409(14)	0,52541(7)	0,0192(3)	C26	0,98753(8)	0,48535(15)	0,59453(7)	0,0204(3)
C3	0,73114(7)	-0,07717(13)	0,50364(6)	0,0107(2)	C27	0,75304(7)	0,49591(13)	0,54019(6)	0,0135(3)
C4	0,78682(7)	-0,10004(12)	0,55933(6)	0,0109(2)	C28	0,66158(7)	0,54325(14)	0,41422(6)	0,0175(3)
C5	0,85616(7)	-0,08194(12)	0,54703(6)	0,0117(2)	C29	0,82546(8)	0,60504(14)	0,45190(7)	0,0185(3)
C6	0,84297(7)	-0,04425(13)	0,48561(6)	0,0120(2)	C30	0,84505(8)	0,16184(15)	0,36285(6)	0,0176(3)
C7	0,76766(7)	-0,04536(12)	0,45945(6)	0,0110(2)	C31	0,78259(8)	0,43045(15)	0,32402(6)	0,0203(3)
C8	0,78481(7)	-0,13798(13)	0,61792(6)	0,0145(3)	C32	0,68207(8)	0,20077(15)	0,32740(6)	0,0196(3)
C9	0,84934(8)	-0,16237(14)	0,66077(6)	0,0181(3)	C33	0,59727(8)	0,68652(16)	0,70422(7)	0,0242(3)
C10	0,91752(8)	-0,14821(14)	0,64795(6)	0,0184(3)	C34	0,62519(9)	0,72663(17)	0,76382(7)	0,0274(3)
C11	0,92156(7)	-0,10710(13)	0,59255(6)	0,0154(3)	C35	0,69778(9)	0,70634(16)	0,79391(7)	0,0272(3)
C12	0,62088(7)	0,09882(14)	0,52732(6)	0,0149(3)	C36	0,74400(8)	0,64549(16)	0,76490(8)	0,0271(3)
C13	0,60223(7)	0,12237(15)	0,58286(6)	0,0171(3)	C37	0,71711(8)	0,60497(15)	0,70577(7)	0,0250(3)
C14	0,57807(7)	0,25957(16)	0,58160(7)	0,0213(3)	C38	0,64449(8)	0,62529(15)	0,67592(7)	0,0225(3)
C15	0,58264(8)	0,31940(15)	0,52710(8)	0,0236(3)	C39	0,51793(9)	0,7071(2)	0,67155(9)	0,0436(5)
C16	0,60792(7)	0,22338(14)	0,49424(7)	0,0183(3)	N1	0,88959(5)	0,25724(11)	0,60700(5)	0,0098(2)
C17	0,60617(7)	0,04297(18)	0,63415(6)	0,0231(3)	N2	0,77158(6)	0,31696(10)	0,44315(5)	0,0101(2)
C18	0,58508(8)	0,0981(2)	0,68165(7)	0,0303(4)	Si1	0,87257(2)	0,27837(3)	0,67535(2)	0,00915(7)
C19	0,55915(8)	0,2310(2)	0,67938(8)	0,0330(4)	Si2	0,97151(2)	0,29820(4)	0,59379(2)	0,01064(7)
C20	0,55553(8)	0,31098(18)	0,63056(8)	0,0298(4)	Si3	0,75416(2)	0,48141(3)	0,45891(2)	0,00980(7)
C21	0,92228(7)	0,15888(14)	0,73520(6)	0,0151(3)	Si4	0,77080(2)	0,27961(4)	0,36987(2)	0,01114(7)
C22	0,77181(7)	0,24420(14)	0,66421(6)	0,0141(3)	P1	0,63717(2)	-0,05365(3)	0,49526(2)	0,01107(6)
C23	0,89456(7)	0,45271(13)	0,70643(6)	0,0148(3)	La1	0,78449(2)	0,19039(2)	0,53276(2)	0,00756(2)
C24	0,97232(8)	0,23378(15)	0,51806(6)	0,0189(3)					

8.3.3 Trichlormethyltriphenylphosphoniumchlorid



Kristalldaten

$C_{19}H_{15}Cl_4P$	$M = 416,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	orthorombisch, $Pna2_1$
$a = 17,1117(7) \text{\AA}$	$b = 11,1882(5) \text{\AA}$	$c = 9,7422(4) \text{\AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1865,14(14) \text{\AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,482 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,718 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 848$
farbloser Block	$0,33 \times 0,18 \times 0,13 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{\AA}$	$\Theta = 2,175 \rightarrow 27,162^\circ$
$h = -21 \rightarrow 21$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -12 \rightarrow 12$

40187 gemessene Reflexe 4127 unabhängige Reflexe 4016 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,0404$ $C(25,24^\circ) = 0,999$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,7162$ $Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

4127 Reflexe 1 Restraints 217 Parameter
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0170$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0396$
 $R_1(I) = 0,0179$ $wR_2(I) = 0,0399$
 $Goof(F^2) = 1,078$ $\Delta D_{max} = 0,150 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ $\Delta D_{min} = -0,241 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

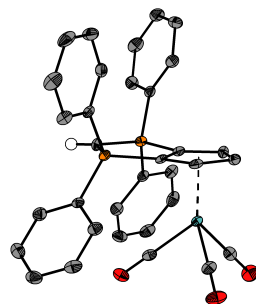
Kommentar

Um einen Ausreißer des Beamsports zu unterdrücken wurde der OMIT-Befehl eingesetzt.

Tabelle 8.38: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Trichlormethyltriphenylphosphoniumchlorid.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,31785(10)	0,34759(15)	0,0583(2)	0,0125(3)	C13	0,19513(11)	0,23949(16)	0,24007(18)	0,0118(4)
C2	0,36135(11)	0,38085(18)	0,1735(2)	0,0175(4)	C14	0,24137(12)	0,21314(17)	0,3545(2)	0,0164(4)
C3	0,42857(12)	0,44848(19)	0,1547(2)	0,0225(5)	C15	0,20867(13)	0,21679(19)	0,4846(2)	0,0208(4)
C4	0,45230(11)	0,48290(18)	0,0247(3)	0,0239(5)	C16	0,12991(14)	0,24181(19)	0,5001(2)	0,0242(5)
C5	0,40813(12)	0,45104(18)	-0,0890(2)	0,0216(4)	C17	0,08300(13)	0,26294(18)	0,3874(2)	0,0221(4)
C6	0,34094(11)	0,38368(17)	-0,0730(2)	0,0166(4)	C18	0,11508(12)	0,26297(17)	0,2568(2)	0,0152(4)
C7	0,15832(10)	0,30924(16)	-0,03692(18)	0,0112(3)	C19	0,26758(11)	0,10027(16)	0,01228(19)	0,0125(3)
C8	0,10592(11)	0,23716(18)	-0,1102(2)	0,0148(4)	C11	0,40391(2)	0,27219(4)	0,56971(5)	0,01698(10)
C9	0,04021(11)	0,28881(18)	-0,1693(2)	0,0174(4)	C12	0,29388(3)	0,10709(4)	-0,16333(5)	0,01884(10)
C10	0,02602(11)	0,41031(18)	-0,1534(2)	0,0189(4)	C13	0,35155(3)	0,06261(4)	0,11074(5)	0,01889(10)
C11	0,07758(11)	0,48176(18)	-0,0804(2)	0,0191(4)	C14	0,19487(3)	-0,00906(4)	0,04056(5)	0,01490(9)
C12	0,14427(11)	0,43188(17)	-0,0227(2)	0,0155(4)	P1	0,23443(2)	0,25191(4)	0,07045(5)	0,00905(9)

8.3.4 1,1,3,3-tetraphenylcyclopenta-1,3-diphospholtricarbonsäuremethylid



Kristalldaten

$C_{33}H_{24}MoO_3P_2$ $M = 626,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ monoklin, $P2_1/c$
 $a = 11,3816(6) \text{\AA}$ $b = 10,4176(6) \text{\AA}$ $c = 23,9677(12) \text{\AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100,995(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 $V = 2789,7(3) \text{\AA}^3$ $Z = 4$
 $\rho_{calc} = 1,491 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $\mu = 0,618 \text{ mm}^{-1}$ $F(000) = 1272$
 farblose Nadel $0,36 \times 0,10 \times 0,07 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,262 \rightarrow 27,176^\circ$
$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -30 \rightarrow 30$
54095 gemessene Reflexe	6195 unabhängige Reflexe	4779 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0916$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6544$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

6195 Reflexe	0 Restraints	356 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0450$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0775$	
$R_1(I) = 0,0690$	$wR_2(I) = 0,0828$	
$Goof(F^2) = 1,165$	$\Delta D_{max} = 0,546 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -1,091 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

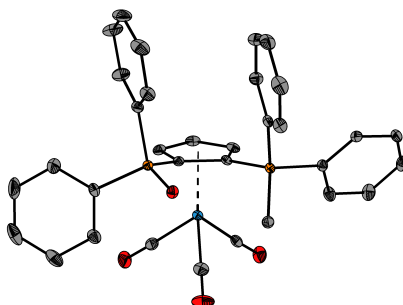
Kommentar

Das Wasserstoffatom der PCHP-Gruppe wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

Tabelle 8.39: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1,3,3-tetraphenylcyclopenta-1,3-diphospholtricarbonsäuremolybdän.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,3521(3)	0,0064(3)	0,12489(13)	0,0129(7)	C21	0,4727(3)	-0,2200(4)	-0,01851(15)	0,0214(8)
C2	0,4703(3)	0,0277(3)	0,15519(14)	0,0144(7)	C22	0,4332(3)	-0,3418(4)	-0,03554(15)	0,0228(8)
C3	0,4879(3)	0,1618(3)	0,16197(14)	0,0156(7)	C23	0,3449(3)	-0,3998(4)	-0,01168(15)	0,0235(8)
C4	0,3800(3)	0,2257(3)	0,13648(13)	0,0141(7)	C24	0,2953(3)	-0,3359(3)	0,02907(15)	0,0187(8)
C5	0,2958(3)	0,1312(3)	0,11371(13)	0,0114(7)	C25	0,2340(3)	-0,2403(3)	0,14624(14)	0,0134(7)
C6	0,1370(3)	-0,0407(3)	0,06284(14)	0,0135(7)	C26	0,3193(3)	-0,3338(3)	0,16747(14)	0,0187(8)
C7	0,1480(3)	0,2088(3)	0,00591(13)	0,0134(7)	C27	0,2972(3)	-0,4179(3)	0,20924(15)	0,0215(8)
C8	0,2194(3)	0,1613(3)	-0,03076(14)	0,0178(7)	C28	0,1918(3)	-0,4094(4)	0,22984(14)	0,0215(8)
C9	0,2243(3)	0,2239(4)	-0,08133(15)	0,0233(8)	C29	0,1076(3)	-0,3165(3)	0,20900(15)	0,0210(8)
C10	0,1581(3)	0,3346(4)	-0,09555(16)	0,0261(9)	C30	0,1276(3)	-0,2328(3)	0,16699(14)	0,0173(7)
C11	0,0862(3)	0,3821(4)	-0,05983(15)	0,0258(8)	C31	0,3938(3)	0,0078(3)	0,28270(15)	0,0177(7)
C12	0,0815(3)	0,3200(3)	-0,00890(15)	0,0193(8)	C32	0,1742(3)	0,0539(3)	0,22424(14)	0,0154(7)
C13	0,0355(3)	0,1953(3)	0,10372(13)	0,0121(7)	C33	0,3188(3)	0,2407(3)	0,26419(14)	0,0171(7)
C14	-0,0777(3)	0,1389(3)	0,09452(15)	0,0194(8)	O1	0,0780(2)	0,0272(2)	0,23021(11)	0,0219(6)
C15	-0,1675(3)	0,1931(4)	0,11866(16)	0,0247(8)	O2	0,4312(2)	-0,0448(3)	0,32535(11)	0,0275(6)
C16	-0,1448(3)	0,3012(4)	0,15232(15)	0,0227(8)	O3	0,3083(2)	0,3245(2)	0,29574(11)	0,0265(6)
C17	-0,0320(3)	0,3567(3)	0,16203(15)	0,0205(8)	P1	0,14892(7)	0,12162(8)	0,07143(3)	0,01163(18)
C18	0,0581(3)	0,3043(3)	0,13748(14)	0,0182(7)	P2	0,26086(7)	-0,12439(8)	0,09487(4)	0,01191(18)
C19	0,3349(3)	-0,2126(3)	0,04646(14)	0,0136(7)	Mo1	0,33304(2)	0,10169(3)	0,21321(2)	0,01137(8)
C20	0,4243(3)	-0,1556(3)	0,02262(14)	0,0173(7)					

8.3.5 (1,2-Bis(diphenylphosphin)cyclopentadienyl)tricarbonsäuremolybdän · Benzol



Kristalldaten

$C_{39}H_{32}O_4P_2W$	$M = 810,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 11,3279(5) \text{ \AA}$	$b = 12,5592(6) \text{ \AA}$	$c = 12,5662(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 99,249(2)^\circ$	$\beta = 107,475(2)^\circ$	$\gamma = 99,122(2)^\circ$
$V = 1642,00(13) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,639 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 3,656 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 804$
gelber Block	$0,20 \times 0,12 \times 0,09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,125 \rightarrow 27,180^\circ$
$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -16 \rightarrow 16$	$l = -16 \rightarrow 16$
80461 gemessene Reflexe	7297 unabhängige Reflexe	6992 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0348$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6344$	$Tr_{max} = 0,7455$

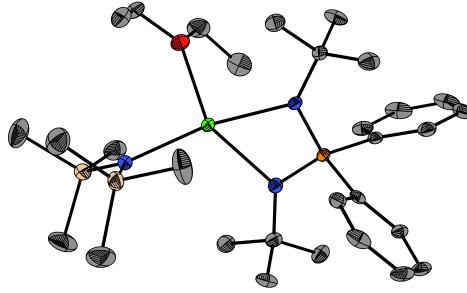
Verfeinerung

7297 Reflexe	0 Restraints	416 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,006$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0120$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0289$	
$R_1(I) = 0,0134$	$wR_2(I) = 0,0291$	
$Goof(F^2) = 1,087$	$\Delta D_{max} = 0,383 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,488 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.40: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für (1,2-Bis(diphenylphosphin)cyclopentadienyl)tricarboxylwolfram · Benzol

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,54521(14)	0,79541(12)	0,70672(12)	0,0096(3)	C24	0,25959(15)	1,02781(13)	0,68701(14)	0,0171(3)
C2	0,40687(14)	0,76028(12)	0,66740(12)	0,0098(3)	C25	0,15971(14)	0,71356(12)	0,68643(13)	0,0126(3)
C3	0,37124(15)	0,67842(12)	0,56375(13)	0,0127(3)	C26	0,16839(16)	0,63975(13)	0,75922(15)	0,0179(3)
C4	0,48157(15)	0,66430(13)	0,53639(13)	0,0137(3)	C27	0,06462(17)	0,55653(14)	0,74359(17)	0,0247(4)
C5	0,58786(15)	0,73439(12)	0,62407(13)	0,0122(3)	C28	-0,04751(18)	0,54597(16)	0,65582(17)	0,0293(4)
C6	0,80583(14)	0,90546(12)	0,83710(12)	0,0112(3)	C29	-0,05686(17)	0,61811(18)	0,58323(17)	0,0324(5)
C7	0,85367(15)	0,81005(13)	0,84718(14)	0,0166(3)	C30	0,04626(16)	0,70265(15)	0,59878(15)	0,0226(4)
C8	0,97957(15)	0,81329(14)	0,85831(15)	0,0191(3)	C31	0,49259(16)	0,61160(13)	0,86660(14)	0,0169(3)
C9	1,05860(15)	0,91093(14)	0,86122(13)	0,0169(3)	C32	0,63414(15)	0,53308(12)	0,74371(13)	0,0138(3)
C10	1,01275(15)	1,00636(14)	0,85477(13)	0,0162(3)	C33	0,38261(15)	0,46330(13)	0,66949(14)	0,0166(3)
C11	0,88607(14)	1,00394(13)	0,84252(13)	0,0127(3)	C34	0,05972(18)	0,71506(14)	0,20866(16)	0,0251(4)
C12	0,60824(13)	1,03039(12)	0,79605(13)	0,0108(3)	C35	0,04861(17)	0,65961(15)	0,10054(16)	0,0246(4)
C13	0,61352(15)	1,11839(13)	0,88198(14)	0,0154(3)	C36	-0,07058(18)	0,61409(16)	0,01989(16)	0,0264(4)
C14	0,59061(16)	1,21738(14)	0,85421(16)	0,0212(4)	C37	-0,17822(18)	0,62362(16)	0,04774(16)	0,0270(4)
C15	0,56271(16)	1,22925(14)	0,74204(16)	0,0214(4)	C38	-0,16696(18)	0,67959(16)	0,15555(17)	0,0287(4)
C16	0,55855(16)	1,14238(14)	0,65683(15)	0,0200(3)	C39	-0,04782(19)	0,72537(16)	0,23629(16)	0,0279(4)
C17	0,58073(15)	1,04283(13)	0,68325(13)	0,0150(3)	O1	0,71881(11)	0,48872(10)	0,75925(11)	0,0227(3)
C18	0,62760(14)	0,88306(13)	0,95927(12)	0,0133(3)	O2	0,31448(12)	0,37651(10)	0,64118(12)	0,0282(3)
C19	0,25414(14)	0,92066(12)	0,63213(13)	0,0121(3)	O3	0,48985(14)	0,61519(11)	0,95894(11)	0,0275(3)
C20	0,21691(17)	0,89346(14)	0,51309(14)	0,0198(3)	O4	0,35124(10)	0,87821(9)	0,84313(9)	0,0126(2)
C21	0,18233(18)	0,97125(16)	0,44986(16)	0,0260(4)	P1	0,64349(3)	0,90202(3)	0,82581(3)	0,00883(7)
C22	0,18771(18)	1,07752(16)	0,50507(17)	0,0257(4)	P2	0,29767(3)	0,82268(3)	0,71927(3)	0,00883(7)
C23	0,22756(17)	1,10617(14)	0,62324(16)	0,0233(4)	W1	0,49482(2)	0,60867(2)	0,71174(2)	0,00909(2)

8.3.6 [*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido](diethylether)(bis(trimethylsilyl)amido)calcium



Kristalldaten

$C_{30}H_{56}CaN_3OPSi_2$	$M = 602,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, Cc
$a = 47,068(2) \text{ \AA}$	$b = 8,7581(4) \text{ \AA}$	$c = 18,5304(8) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 108,1720(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 7257,8(6) \text{ \AA}^3$	$Z = 8$	
$\rho_{calc} = 1,102 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,308 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 2624$
farbloser Block	$0,37 \times 0,14 \times 0,10 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,206 \rightarrow 27,167^\circ$
$h = -60 \rightarrow 60$	$k = -11 \rightarrow 11$	$l = -23 \rightarrow 23$
96475 gemessene Reflexe	15721 unabhängige Reflexe	13906 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0455$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7199$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

15721 Reflexe	2 Restraints	714 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0333$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0717$	
$R_1(I) = 0,0428$	$wR_2(I) = 0,0752$	
$GoodF(F^2) = 1,035$	$\Delta D_{max} = 0,311 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,249 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (57/43) verfeinert.

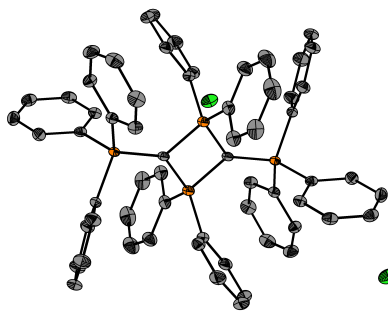
Tabelle 8.41: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido](diethylether)(bis(trimethylsilyl)amido)calcium.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,31945(8)	0,4241(4)	0,8025(2)	0,0155(7)	C39	0,17756(8)	0,7498(4)	0,49423(19)	0,0143(7)
C2	0,31840(9)	0,3517(4)	0,8767(2)	0,0231(8)	C40	0,17096(9)	0,8792(4)	0,5284(2)	0,0205(8)
C3	0,34400(8)	0,5464(4)	0,8224(2)	0,0220(8)	C41	0,18937(10)	0,9247(4)	0,6000(2)	0,0307(9)
C4	0,28962(8)	0,5031(4)	0,7621(2)	0,0194(8)	C42	0,21439(10)	0,8414(5)	0,6371(2)	0,0341(10)
C5	0,33003(8)	-0,0518(4)	0,6292(2)	0,0161(7)	C43	0,22166(9)	0,7142(4)	0,6035(2)	0,0278(9)
C6	0,32436(10)	0,0121(4)	0,5481(2)	0,0264(9)	C44	0,20356(8)	0,6679(4)	0,5328(2)	0,0207(8)
C7	0,30505(9)	-0,1644(4)	0,6282(2)	0,0230(8)	C45	0,17446(8)	0,5837(4)	0,35909(19)	0,0139(7)
C8	0,35950(9)	-0,1371(4)	0,6517(2)	0,0261(9)	C46	0,20322(8)	0,6354(4)	0,36395(19)	0,0148(7)
C9	0,27987(8)	0,2396(4)	0,6180(2)	0,0140(7)	C47	0,21886(9)	0,5698(4)	0,3195(2)	0,0219(7)
C10	0,25439(8)	0,1541(4)	0,58441(19)	0,0153(7)	C48	0,20683(9)	0,4534(4)	0,2703(2)	0,0245(8)

Tabelle 8.41: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [N,N'-di-tert-butyl-P,P-diphenyliminophosphonamido](diethylether)(bis(trimethylsilyl)amido)calcium (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C11	0,23393(8)	0,1978(4)	0,5159(2)	0,0195(7)	C49	0,17824(9)	0,4004(4)	0,2646(2)	0,0238(8)
C12	0,23909(9)	0,3278(4)	0,4792(2)	0,0244(8)	C50	0,16253(8)	0,4633(4)	0,3091(2)	0,0173(7)
C13	0,26435(9)	0,4145(4)	0,5117(2)	0,0241(8)	C51	0,01097(10)	0,4759(5)	0,1503(3)	0,0398(10)
C14	0,28447(8)	0,3725(4)	0,5809(2)	0,0190(7)	C52	0,05119(12)	0,6561(6)	0,0828(3)	0,0418(11)
C15	0,28728(8)	0,0757(4)	0,75621(18)	0,0136(7)	C53	0,07759(11)	0,4632(5)	0,2200(3)	0,0446(12)
C16	0,30102(8)	-0,0427(4)	0,80450(19)	0,0188(7)	C54	0,02627(12)	1,0143(5)	0,1362(3)	0,0434(12)
C17	0,28713(10)	-0,1091(4)	0,8532(2)	0,0264(9)	C55	-0,01583(10)	0,8565(6)	0,2049(3)	0,0444(12)
C18	0,25972(10)	-0,0577(4)	0,8537(2)	0,0319(10)	C56	0,03706(10)	1,0294(5)	0,3039(2)	0,0316(9)
C19	0,24533(9)	0,0575(4)	0,8051(2)	0,0301(10)	C57	0,02439(9)	0,6596(5)	0,4238(2)	0,0302(9)
C20	0,25908(8)	0,1245(4)	0,7570(2)	0,0188(7)	C58	0,01977(9)	0,5297(5)	0,3704(3)	0,0342(10)
C21	0,43447(12)	0,5397(5)	0,9634(3)	0,0432(11)	C59	0,06098(10)	0,8285(5)	0,5002(2)	0,0314(9)
C22	0,47550(9)	0,3810(5)	0,8919(3)	0,0379(10)	C60	0,09033(10)	0,9062(5)	0,5076(3)	0,0346(10)
C23	0,42155(9)	0,5479(5)	0,7937(2)	0,0309(9)	N1	0,32840(6)	0,3129(3)	0,75324(16)	0,0127(6)
C24	0,40908(13)	0,1804(6)	1,0205(3)	0,0483(13)	N2	0,33372(6)	0,0730(3)	0,68521(15)	0,0133(6)
C25	0,45135(10)	0,0082(5)	0,9562(3)	0,0411(11)	N3	0,41340(7)	0,2607(4)	0,86636(17)	0,0192(6)
C26	0,38548(10)	-0,0238(5)	0,8852(3)	0,0433(12)	N4	0,12597(6)	0,5704(3)	0,42288(15)	0,0128(6)
C27	0,43236(9)	0,1787(5)	0,6705(3)	0,0350(10)	N5	0,13099(6)	0,8114(3)	0,35430(16)	0,0149(6)
C28	0,43963(9)	0,0550(6)	0,7290(3)	0,0402(11)	N6	0,04655(7)	0,7407(4)	0,23578(17)	0,0181(6)
C29	0,39373(10)	0,3438(5)	0,5984(2)	0,0346(10)	O1	0,40300(6)	0,2398(3)	0,66169(15)	0,0251(6)
C30	0,36463(10)	0,4145(5)	0,5961(3)	0,0364(10)	O2	0,05405(6)	0,7242(3)	0,43771(15)	0,0226(6)
C31	0,12995(8)	0,4474(4)	0,47964(19)	0,0157(7)	Si1	0,43493(2)	0,41993(12)	0,87926(6)	0,0217(2)
C32	0,13340(10)	0,5099(4)	0,5590(2)	0,0242(8)	Si2	0,41557(2)	0,11938(13)	0,92929(6)	0,0226(2)
C33	0,10098(9)	0,3523(4)	0,4542(2)	0,0241(8)	Si3	0,04588(2)	0,59581(12)	0,17500(6)	0,0218(2)
C34	0,15601(9)	0,3400(4)	0,4836(2)	0,0249(9)	Si4	0,02480(2)	0,89752(12)	0,21981(6)	0,0226(2)
C35	0,14008(8)	0,9222(4)	0,3059(2)	0,0170(7)	P1	0,15075(2)	0,67891(9)	0,40647(4)	0,01097(17)
C36	0,16947(9)	1,0033(4)	0,3470(2)	0,0215(8)	P2	0,30889(2)	0,17633(9)	0,70388(4)	0,01115(17)
C37	0,14213(9)	0,8485(4)	0,2317(2)	0,0232(8)	Ca1	0,37553(2)	0,22437(8)	0,75321(3)	0,01465(14)
C38	0,11531(9)	1,0430(4)	0,2835(2)	0,0251(9)	Ca2	0,08378(2)	0,71508(8)	0,35128(3)	0,01467(14)

8.3.7 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-bis(triphenylphosphonio)diphosphacyclobutadiendichlorid · 2 DCM



Kristalldaten

$C_{64}H_{54}Cl_6P_4$	$M = 1159,65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 12,5993(5) \text{ \AA}$	$b = 14,6268(6) \text{ \AA}$	$c = 15,8855(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 100,2010(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2881,2(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,337 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,450 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1200$
farbloses Prisma	$0,33 \times 0,33 \times 0,15 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 110(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,153 \rightarrow 28,353^\circ$
$h = -16 \rightarrow 16$	$k = -19 \rightarrow 19$	$l = -21 \rightarrow 21$
80426 gemessene Reflexe	7200 unabhängige Reflexe	6123 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

Kristallographischer Teil

$R_{int} = 0,0384$ $C(25,00^\circ) = 0,999$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,6929$ $Tr_{max} = 0,7457$

Verfeinerung

7200 Reflexe 0 Restraints 334 Parameter
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0381$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0968$
 $R_1(I) = 0,0471$ $wR_2(I) = 0,1020$
 $Goof(F^2) = 1,032$ $\Delta D_{max} = 0,831 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ $\Delta D_{min} = -0,616 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

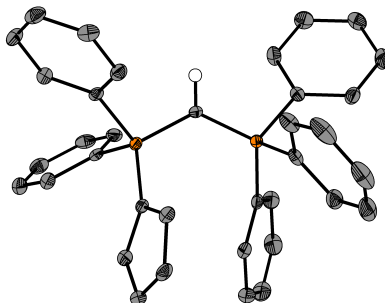
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Chloridanion, ein Dichlormethanmolekül und ein halbes Kationenfragment.

Tabelle 8.42: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-bis(triphenylphosphonio)diphospha-cyclobutadiendichlorid · 2 DCM.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,01952(12)	0,49949(9)	0,57837(9)	0,0131(3)	C20	-0,12680(12)	0,34857(10)	0,49765(10)	0,0171(3)
C2	0,01945(12)	0,39860(10)	0,73118(9)	0,0156(3)	C21	-0,20063(13)	0,37324(11)	0,54962(10)	0,0201(3)
C3	-0,06808(14)	0,40099(12)	0,77361(11)	0,0247(3)	C22	-0,30360(14)	0,33589(13)	0,53480(12)	0,0267(4)
C4	-0,10984(15)	0,31925(14)	0,79854(12)	0,0321(4)	C23	-0,33314(15)	0,27432(13)	0,46858(13)	0,0310(4)
C5	-0,06738(16)	0,23659(13)	0,78141(12)	0,0323(4)	C24	-0,25920(15)	0,24807(12)	0,41793(12)	0,0281(4)
C6	0,02056(16)	0,23353(12)	0,73907(12)	0,0304(4)	C25	-0,15604(14)	0,28444(11)	0,43231(10)	0,0215(3)
C7	0,06424(14)	0,31421(11)	0,71450(11)	0,0223(3)	C26	0,10251(13)	0,33377(11)	0,49622(10)	0,0187(3)
C8	0,03317(12)	0,60349(10)	0,73260(9)	0,0144(3)	C27	0,09366(15)	0,24184(12)	0,51853(11)	0,0254(4)
C9	-0,07597(13)	0,62615(11)	0,72419(10)	0,0190(3)	C28	0,18072(17)	0,18311(13)	0,51840(13)	0,0337(4)
C10	-0,10518(14)	0,70981(12)	0,75461(11)	0,0247(3)	C29	0,27536(17)	0,21547(14)	0,49618(13)	0,0344(4)
C11	-0,02751(15)	0,77178(12)	0,79146(11)	0,0254(4)	C30	0,28413(15)	0,30647(14)	0,47394(12)	0,0299(4)
C12	0,08088(15)	0,74928(11)	0,80032(11)	0,0247(3)	C31	0,19818(14)	0,36592(12)	0,47381(11)	0,0228(3)
C13	0,11181(13)	0,66520(11)	0,77176(10)	0,0191(3)	C32	0,74069(19)	0,58653(16)	0,89762(14)	0,0408(5)
C14	0,21533(12)	0,48970(9)	0,71415(10)	0,0144(3)	C11	0,67834(3)	0,50829(3)	0,68640(3)	0,02583(10)
C15	0,26172(13)	0,47067(11)	0,79903(10)	0,0186(3)	C12	0,62421(5)	0,56406(4)	0,94212(3)	0,04165(13)
C16	0,37319(13)	0,46602(12)	0,82233(11)	0,0218(3)	C13	0,85641(5)	0,53833(5)	0,96167(5)	0,05655(17)
C17	0,43844(13)	0,48060(11)	0,76161(11)	0,0217(3)	P1	0,07083(3)	0,49870(2)	0,68627(2)	0,01167(9)
C18	0,39268(13)	0,49992(11)	0,67756(11)	0,0203(3)	P2	-0,00539(3)	0,41393(3)	0,49993(2)	0,01419(9)
C19	0,28092(12)	0,50444(10)	0,65348(10)	0,0167(3)					

8.3.8 (Triphenylphosphoranyliden)(methyl)-diphenyl(cyclopentadienyliden)phosphoran



Kristalldaten

$C_{36}H_{30}P_2$ $M = 524,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ monoklin, $P2_1/n$
 $a = 9,0337(4) \text{\AA}$ $b = 20,1390(9) \text{\AA}$ $c = 15,8069(7) \text{\AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104,080(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

$V = 2789,3(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
 $\rho_{calc} = 1,249 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $\mu = 0,180 \text{ mm}^{-1}$ $F(000) = 1104$
 farblose Nadel $0,20 \times 0,09 \times 0,04 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 110(2) \text{ K}$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ $\Theta = 2,380 \rightarrow 27,947^\circ$
 $h = -11 \rightarrow 11$ $k = -26 \rightarrow 26$ $l = -19 \rightarrow 20$
 53447 gemessene Reflexe 6699 unabhängige Reflexe 4779 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,1016$ $C(25,00^\circ) = 1,000$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,7173$ $Tr_{max} = 0,7456$

Verfeinerung

6699 Reflexe 0 Restraints 347 Parameter
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0504$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0917$
 $R_1(I) = 0,0881$ $wR_2(I) = 0,1014$
 $Goof(F^2) = 1,043$ $\Delta D_{max} = 0,349 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ $\Delta D_{min} = -0,356 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

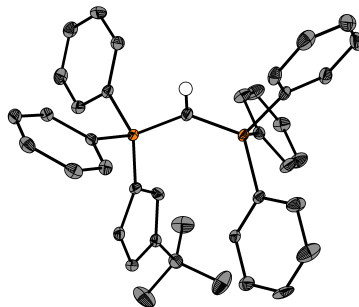
Kommentar

Das Wasserstoffatom der PC HP -Gruppe wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

Tabelle 8.43: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für (Triphenylphosphoranyliden)(methyl)-diphenyl(cyclopentadienyliden)phosphoran.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,5540(2)	0,56707(10)	0,68376(12)	0,0135(4)	C20	0,7494(2)	0,64351(10)	0,86060(14)	0,0212(5)
C2	0,3452(2)	0,67898(9)	0,66080(12)	0,0127(4)	C21	0,8229(3)	0,68675(11)	0,92654(16)	0,0315(6)
C3	0,4219(2)	0,72786(9)	0,72045(12)	0,0156(4)	C22	0,7705(3)	0,69347(11)	1,00143(16)	0,0330(6)
C4	0,3125(2)	0,76644(10)	0,74472(12)	0,0180(4)	C23	0,6478(3)	0,65739(11)	1,01173(15)	0,0304(6)
C5	0,1669(2)	0,74209(10)	0,70206(13)	0,0187(4)	C24	0,5750(2)	0,61323(11)	0,94741(13)	0,0222(5)
C6	0,1858(2)	0,68876(10)	0,65033(12)	0,0168(4)	C25	0,3535(2)	0,53167(10)	0,80173(12)	0,0140(4)
C7	0,2883(2)	0,57570(9)	0,53173(12)	0,0130(4)	C26	0,2601(2)	0,58528(10)	0,81106(12)	0,0171(4)
C8	0,2878(2)	0,50642(10)	0,52980(13)	0,0163(4)	C27	0,1173(2)	0,57272(12)	0,82561(13)	0,0235(5)
C9	0,1798(2)	0,47243(10)	0,46733(13)	0,0191(4)	C28	0,0684(2)	0,50852(12)	0,83168(14)	0,0274(5)
C10	0,0724(2)	0,50685(11)	0,40567(13)	0,0211(5)	C29	0,1597(2)	0,45536(12)	0,82131(14)	0,0258(5)
C11	0,0717(2)	0,57594(11)	0,40693(13)	0,0204(4)	C30	0,3019(2)	0,46703(10)	0,80604(13)	0,0198(4)
C12	0,1783(2)	0,61008(10)	0,46932(12)	0,0165(4)	C31	0,6532(2)	0,47252(9)	0,81795(12)	0,0130(4)
C13	0,5575(2)	0,65643(9)	0,54838(12)	0,0124(4)	C32	0,7166(2)	0,45794(10)	0,90551(13)	0,0190(4)
C14	0,5261(2)	0,65328(10)	0,45773(13)	0,0174(4)	C33	0,8065(3)	0,40195(11)	0,92829(14)	0,0242(5)
C15	0,6227(2)	0,68319(11)	0,41264(13)	0,0217(5)	C34	0,8341(2)	0,35989(10)	0,86451(14)	0,0210(5)
C16	0,7503(2)	0,71717(10)	0,45729(14)	0,0219(5)	C35	0,7696(2)	0,37320(10)	0,77769(14)	0,0219(5)
C17	0,7836(2)	0,72062(10)	0,54743(14)	0,0195(4)	C36	0,6798(2)	0,42936(10)	0,75448(13)	0,0187(4)
C18	0,6885(2)	0,69009(10)	0,59261(13)	0,0171(4)	P1	0,43493(5)	0,61884(2)	0,61171(3)	0,01108(11)
C19	0,6249(2)	0,60671(9)	0,87111(12)	0,0146(4)	P2	0,54220(5)	0,54737(2)	0,78646(3)	0,01066(11)

8.3.9 (Triphenylphosphoranyliden)(methyl)-diphenyl-(3-*tert*-butyl-cyclopentadienyliden)phosphoran



Kristalldaten

$C_{40}H_{38}P_2$	$M = 580,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 17,0981(7) \text{ \AA}$	$b = 9,9539(4) \text{ \AA}$	$c = 20,5621(9) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 114,1710(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3192,7(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,208 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,163 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1232$
farbloser Block	$0,25 \times 0,20 \times 0,10 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,316 \rightarrow 28,806^\circ$
$h = -23 \rightarrow 23$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -27 \rightarrow 27$
90118 gemessene Reflexe	8305 unabhängige Reflexe	6137 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0980$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,7148$	$Tr_{\text{max}} = 0,7458$

Verfeinerung

8305 Reflexe	174 Restraints	436 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0518$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0981$	
$R_1(I) = 0,0832$	$wR_2(I) = 0,1086$	
$Goof(F^2) = 1,044$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,440 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,360 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Eine Phenyl- (75/25) und die *tert*-Butylgruppe (90/10) weisen eine Fehlordnung auf. Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Kohlenstoffatome wurden die Befehle RIGU, SIMU, ISOR und EADP eingesetzt. Das Wasserstoffatom der PCHP-Gruppe wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

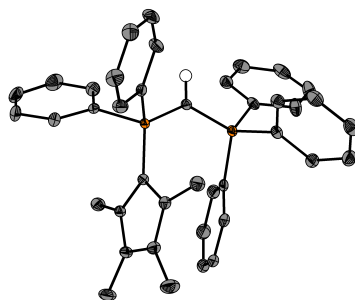
Tabelle 8.44: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für (Triphenylphosphoranyliden)(methyl)-diphenyl-(3-*tert*-butyl-cyclopentadienyliden)phosphoran.

	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,34669(11)	0,53141(19)	0,51441(9)	0,0135(3)	C30	0,27405(12)	0,20629(19)	0,58667(10)	0,0178(4)
C2	0,24917(11)	0,76668(17)	0,43671(9)	0,0126(3)	C31	0,31285(14)	0,0916(2)	0,62454(10)	0,0234(4)
C3	0,16314(11)	0,72781(18)	0,39386(9)	0,0147(4)	C32	0,39872(14)	0,0940(2)	0,67061(11)	0,0265(5)
C4	0,10903(11)	0,83282(18)	0,39371(9)	0,0146(4)	C33	0,44573(13)	0,2109(2)	0,67904(10)	0,0250(5)
C5	0,16144(11)	0,93755(18)	0,43655(10)	0,0157(4)	C34	0,40726(12)	0,3259(2)	0,64192(9)	0,0186(4)
C6	0,24685(11)	0,89800(18)	0,46270(9)	0,0140(4)	P1	0,33819(3)	0,66371(5)	0,45781(2)	0,01091(10)

Tabelle 8.44: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für (Triphenylphosphoranyliden)(methyl)-diphenyl-(3-*tert*-butyl-cyclopentadienyliden)phosphoran (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C7	0,01135(11)	0,83315(19)	0,35675(10)	0,0191(4)	P2	0,27307(3)	0,47267(5)	0,54280(2)	0,01147(10)
C11	0,43623(11)	0,75925(17)	0,50109(9)	0,0122(3)	C8B	-0,02103(16)	0,7280(3)	0,29684(18)	0,0316(7)
C12	0,45912(12)	0,80277(18)	0,57125(9)	0,0162(4)	C9B	-0,02571(17)	0,7984(4)	0,41089(16)	0,0404(9)
C13	0,53501(12)	0,87243(19)	0,60653(10)	0,0184(4)	C10B	-0,02127(19)	0,9711(3)	0,3252(2)	0,0387(9)
C14	0,58988(11)	0,89683(18)	0,57318(10)	0,0178(4)	C8A	-0,0230(18)	0,705(3)	0,330(2)	0,042(4)
C15	0,56792(11)	0,85250(18)	0,50420(10)	0,0175(4)	C9A	-0,0228(17)	0,887(4)	0,4188(16)	0,045(4)
C16	0,49102(11)	0,78499(18)	0,46798(9)	0,0143(4)	C10A	-0,0142(18)	0,938(3)	0,297(2)	0,039(5)
C17	0,33781(11)	0,60373(18)	0,37393(9)	0,0124(3)	C35A	0,2396(2)	0,5838(4)	0,59796(18)	0,0125(6)
C18	0,29761(11)	0,68120(19)	0,31243(9)	0,0165(4)	C36A	0,2586(3)	0,5474(7)	0,66808(16)	0,0230(10)
C19	0,29388(12)	0,6363(2)	0,24729(10)	0,0185(4)	C37A	0,2350(3)	0,6309(8)	0,71120(14)	0,0300(12)
C20	0,33118(12)	0,5150(2)	0,24251(10)	0,0196(4)	C38A	0,1924(2)	0,7508(6)	0,6842(2)	0,0231(10)
C21	0,37212(13)	0,4386(2)	0,30359(10)	0,0215(4)	C39A	0,1734(3)	0,7872(3)	0,6141(3)	0,0193(9)
C22	0,37519(12)	0,48171(19)	0,36895(10)	0,0169(4)	C40A	0,1970(3)	0,7037(3)	0,5710(2)	0,0144(8)
C23	0,17436(11)	0,41715(18)	0,47241(9)	0,0131(3)	C35B	0,2431(8)	0,5640(12)	0,6048(6)	0,0125(6)
C24	0,17928(12)	0,3550(2)	0,41377(10)	0,0190(4)	C36B	0,2449(8)	0,5056(14)	0,6668(6)	0,0230(10)
C25	0,10628(12)	0,3054(2)	0,35976(10)	0,0242(4)	C37B	0,2217(8)	0,5805(18)	0,7132(5)	0,029(3)
C26	0,02753(12)	0,3192(2)	0,36306(10)	0,0200(4)	C38B	0,1968(7)	0,7137(15)	0,6976(7)	0,022(3)
C27	0,02225(12)	0,3798(2)	0,42140(11)	0,0245(4)	C39B	0,1950(10)	0,7721(10)	0,6356(10)	0,022(3)
C28	0,09563(12)	0,4284(2)	0,47651(11)	0,0216(4)	C40B	0,2182(11)	0,6972(11)	0,5892(8)	0,026(3)
C29	0,32080(11)	0,32423(18)	0,59470(9)	0,0139(4)					

8.3.10 (Triphenylphosphoranyliden)(methyl)-diphenyl(tetramethylcyclopentadienyliden)phosphoran



Kristalldaten

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{P}_2$	$M = 580,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 10,7598(5) \text{\AA}$	$b = 10,8601(5) \text{\AA}$	$c = 15,4406(7) \text{\AA}$
$\alpha = 76,150(2)^\circ$	$\beta = 74,363(2)^\circ$	$\gamma = 65,5930(10)^\circ$
$V = 1565,27(13) \text{\AA}^3$	$Z = 2$	$F(000) = 616$
$\rho_{\text{calc}} = 1,232 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,167 \text{ mm}^{-1}$	
farbloser Block	$0,44 \times 0,23 \times 0,16 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{\AA}$	$\Theta = 2,118 \rightarrow 28,919^\circ$
$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -20 \rightarrow 20$
61246 gemessene Reflexe	8196 unabhängige Reflexe	6945 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0401$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,7261$	$Tr_{\text{max}} = 0,7458$

Verfeinerung

8196 Reflexe	0 Restraints	387 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0397$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0917$	
$R_1(I) = 0,0515$	$wR_2(I) = 0,0969$	
$Goof(F^2) = 1,040$	$\Delta D_{max} = 0,352 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,347 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

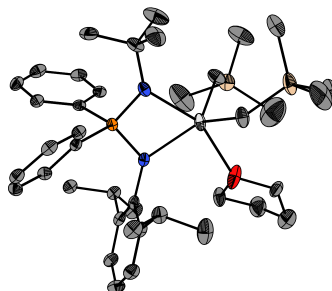
Kommentar

Das Wasserstoffatom der PCHP-Gruppe wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

Tabelle 8.45: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für (Triphenylphosphoranyliden)(methyl)-diphenyl(tetramethyl-cyclopentadienyliden)phosphoran.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,49066(13)	0,57548(13)	0,71322(9)	0,0137(2)	C22	0,34896(15)	0,67317(15)	0,53849(10)	0,0198(3)
C2	0,32681(13)	0,85848(13)	0,75455(9)	0,0126(2)	C23	0,62737(13)	0,64050(14)	0,82848(9)	0,0155(3)
C3	0,26766(13)	0,88372(13)	0,84729(9)	0,0138(2)	C24	0,62367(15)	0,56255(16)	0,91501(10)	0,0209(3)
C4	0,27375(14)	1,00668(14)	0,85317(9)	0,0160(3)	C25	0,59913(16)	0,62303(19)	0,99093(11)	0,0273(3)
C5	0,33830(14)	1,05812(14)	0,76705(10)	0,0170(3)	C26	0,57766(16)	0,75979(19)	0,98114(11)	0,0287(4)
C6	0,37204(13)	0,96815(14)	0,70615(9)	0,0148(3)	C27	0,58169(14)	0,83707(17)	0,89568(12)	0,0247(3)
C7	0,22034(15)	0,79167(15)	0,92718(9)	0,0189(3)	C28	0,60812(13)	0,77783(15)	0,81880(10)	0,0189(3)
C8	0,22205(17)	1,07469(16)	0,93725(10)	0,0242(3)	C29	0,74559(13)	0,38228(13)	0,75997(9)	0,0142(3)
C9	0,36860(18)	1,18686(16)	0,74672(12)	0,0276(3)	C30	0,89021(15)	0,33506(15)	0,74904(10)	0,0223(3)
C10	0,45130(15)	0,98016(15)	0,61029(10)	0,0202(3)	C31	0,96594(16)	0,19947(17)	0,77986(11)	0,0271(3)
C11	0,19499(13)	0,66827(14)	0,77165(9)	0,0140(2)	C32	0,89801(17)	0,11112(15)	0,82214(10)	0,0245(3)
C12	0,21258(15)	0,53690(15)	0,81659(10)	0,0209(3)	C33	0,75530(16)	0,15564(15)	0,83113(10)	0,0230(3)
C13	0,09774(18)	0,50724(18)	0,86870(11)	0,0295(4)	C34	0,67883(15)	0,29073(14)	0,80043(10)	0,0184(3)
C14	-0,03351(17)	0,6086(2)	0,87669(11)	0,0300(4)	C35	0,75535(13)	0,62631(13)	0,63762(9)	0,0144(3)
C15	-0,05213(15)	0,73897(18)	0,83060(11)	0,0269(3)	C36	0,86828(14)	0,64884(14)	0,64984(10)	0,0183(3)
C16	0,06086(14)	0,76844(16)	0,77685(10)	0,0204(3)	C37	0,95931(15)	0,68431(15)	0,57520(11)	0,0225(3)
C17	0,30198(13)	0,77133(14)	0,59591(9)	0,0137(2)	C38	0,93800(16)	0,69900(15)	0,48794(10)	0,0239(3)
C18	0,21733(15)	0,90438(14)	0,56674(10)	0,0192(3)	C39	0,82500(16)	0,67962(15)	0,47520(10)	0,0225(3)
C19	0,18260(16)	0,93838(16)	0,48131(11)	0,0236(3)	C40	0,73375(14)	0,64295(14)	0,54974(9)	0,0178(3)
C20	0,22985(16)	0,84024(17)	0,42488(10)	0,0238(3)	P1	0,33998(3)	0,71963(3)	0,71079(2)	0,01054(8)
C21	0,31244(16)	0,70718(17)	0,45375(10)	0,0254(3)	P2	0,64418(3)	0,56293(3)	0,73234(2)	0,01171(8)

8.3.11 [N,N'-di-tert-butyl-P,P-diphenyliminophosponamido](tetrahydrofuran)bis[(trimethylsilyl)methyl]scandium



Kristalldaten

$C_{40}H_{66}N_2OPScSi_2$	$M = 723,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 10,6297(6) \text{ \AA}$	$b = 11,2221(6) \text{ \AA}$	$c = 20,0014(10) \text{ \AA}$
$\alpha = 88,3790(19)^\circ$	$\beta = 83,9698(18)^\circ$	$\gamma = 63,1022(17)^\circ$
$V = 2115,5(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,135 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,299 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 784$
farbloser Block	$0,23 \times 0,20 \times 0,08 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,198 \rightarrow 29,069^\circ$
$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -15 \rightarrow 15$	$l = -26 \rightarrow 27$
80947 gemessene Reflexe	11213 unabhängige Reflexe	8714 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0547$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7145$	$Tr_{max} = 0,7458$

Verfeinerung

11213 Reflexe	329 Restraints	523 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0553$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1212$	
$R_1(I) = 0,0785$	$wR_2(I) = 0,1318$	
$Good(F^2) = 1,038$	$\Delta D_{max} = 1,483 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,925 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

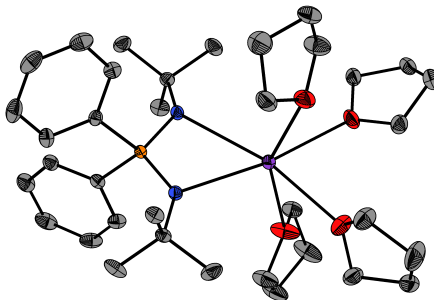
Kommentar

Der thf-Ligand (71/29) und ein Trimethylsilylmethyligand (61/39) wurden fehlgeordnet verfeinert. Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Befehle RIGU, SIMU, DFIX und ISOR eingesetzt.

Tabelle 8.46: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [N,N'-di-tert-butyl-P,P-diphenyliminophosphonamido](tetrahydrofuran)bis[(trimethylsilyl)methyl]scandium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,4331(2)	0,85915(19)	0,88283(10)	0,0154(4)	C33	0,7739(2)	0,6983(3)	0,61345(11)	0,0282(5)
C2	0,4227(2)	0,9053(2)	0,94809(10)	0,0182(4)	C34	0,9474(4)	0,7090(4)	0,48083(17)	0,0693(12)
C3	0,2905(2)	0,9791(2)	0,98365(11)	0,0215(4)	C35	0,6671(4)	0,7128(4)	0,47347(15)	0,0597(9)
C4	0,1676(2)	1,0070(2)	0,95448(12)	0,0232(4)	C36	0,6802(3)	0,9533(3)	0,53043(13)	0,0406(6)
C5	0,1764(2)	0,9615(2)	0,88951(11)	0,0213(4)	N1	0,59589(18)	0,85856(18)	0,76214(8)	0,0191(3)
C6	0,3083(2)	0,8888(2)	0,85378(10)	0,0177(4)	N2	0,61170(17)	0,63721(17)	0,79310(8)	0,0158(3)
C7	0,73662(19)	0,73673(19)	0,88165(10)	0,0150(4)	P1	0,59703(5)	0,77268(5)	0,82771(2)	0,01420(11)
C8	0,8449(2)	0,7724(2)	0,86261(10)	0,0184(4)	Sc1	0,59597(4)	0,71368(4)	0,68960(2)	0,02007(10)
C9	0,9511(2)	0,7468(2)	0,90426(11)	0,0203(4)	Si2	0,76672(7)	0,76604(8)	0,52823(3)	0,03434(17)
C10	0,9501(2)	0,6851(2)	0,96518(11)	0,0207(4)	O1	0,6277(2)	0,5122(2)	0,65744(9)	0,0376(4)
C11	0,8448(2)	0,6459(2)	0,98405(11)	0,0206(4)	C37	0,5374(4)	0,4550(4)	0,69422(17)	0,0279(8)
C12	0,7391(2)	0,6706(2)	0,94240(10)	0,0180(4)	C38	0,5008(5)	0,3903(4)	0,6384(2)	0,0432(9)
C13	0,5664(3)	1,0017(2)	0,75845(12)	0,0272(5)	C39	0,6354(6)	0,3339(5)	0,5907(3)	0,0487(11)
C14	0,6938(3)	1,0077(3)	0,71703(14)	0,0415(6)	C40	0,6778(4)	0,4425(4)	0,59370(18)	0,0266(8)
C15	0,5447(3)	1,0705(2)	0,82632(13)	0,0336(6)	C37A	0,6031(13)	0,3947(8)	0,6843(4)	0,063(3)
C16	0,4335(3)	1,0787(3)	0,72222(18)	0,0507(8)	C38A	0,6870(10)	0,3090(8)	0,6216(4)	0,0326(16)
C17	0,66894(19)	0,5096(2)	0,82421(10)	0,0151(4)	C39A	0,6144(12)	0,3956(9)	0,5623(5)	0,048(2)
C18	0,5782(2)	0,4641(2)	0,86120(10)	0,0164(4)	C40A	0,6555(14)	0,5039(12)	0,5803(3)	0,043(2)
C19	0,6371(2)	0,3383(2)	0,88968(11)	0,0206(4)	C29A	0,3704(9)	0,8452(9)	0,6557(5)	0,0280(15)
C20	0,7820(2)	0,2554(2)	0,88189(12)	0,0258(5)	C30A	0,1278(10)	0,8065(14)	0,7343(4)	0,066(3)
C21	0,8698(2)	0,2985(2)	0,84410(12)	0,0245(5)	C31A	0,2604(12)	0,6864(11)	0,5835(6)	0,090(3)
C22	0,8169(2)	0,4236(2)	0,81479(10)	0,0190(4)	C32A	0,0639(7)	0,9662(8)	0,6116(5)	0,050(2)
C23	0,4181(2)	0,5478(2)	0,87035(10)	0,0178(4)	Si1A	0,2102(8)	0,8212(6)	0,6489(3)	0,0266(10)
C24	0,3395(2)	0,4692(2)	0,85207(13)	0,0266(5)	C29B	0,3970(5)	0,7913(5)	0,6428(2)	0,0214(9)
C25	0,3652(2)	0,6022(2)	0,94249(11)	0,0201(4)	C30B	0,1664(5)	0,7276(5)	0,7211(2)	0,0304(9)
C26	0,9205(2)	0,4604(2)	0,77202(11)	0,0239(4)	C31B	0,1076(4)	1,0125(4)	0,6979(2)	0,0353(10)
C27	1,0468(2)	0,4412(2)	0,80892(13)	0,0285(5)	C32B	0,1200(5)	0,8398(6)	0,5838(2)	0,0501(13)
C28	0,9753(3)	0,3775(3)	0,70630(13)	0,0412(7)	Si1B	0,2079(5)	0,8381(3)	0,66004(18)	0,0215(6)

8.3.12 [N,N'-di-tert-butyl-P,P-diphenyliminophosphonamido]tetrakis(tetrahydrofuran)kalium



Kristalldaten

$C_{36}H_{60}KN_2O_4P$	$M = 654,93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 18,8371(11) \text{ \AA}$	$b = 10,5245(6) \text{ \AA}$	$c = 20,0890(11) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 108,707(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3772,3(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,153 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,221 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1424$
farbloser Block	$0,67 \times 0,65 \times 0,56 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,211 \rightarrow 30,923^\circ$
$h = -27 \rightarrow 27$	$k = -15 \rightarrow 15$	$l = -28 \rightarrow 28$
124080 gemessene Reflexe	11889 unabhängige Reflexe	10122 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0403$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6960$	$Tr_{max} = 0,7461$

Verfeinerung

11889 Reflexe	228 Restraints	477 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0371$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0892$	
$R_1(I) = 0,0471$	$wR_2(I) = 0,0943$	
$GoodF(F^2) = 1,044$	$\Delta D_{max} = 0,470 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,326 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Zwei thf-Liganden wurden fehlgeordnet verfeinert (50/50 bzw. 59/41). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints RIGU und SIMU eingesetzt.

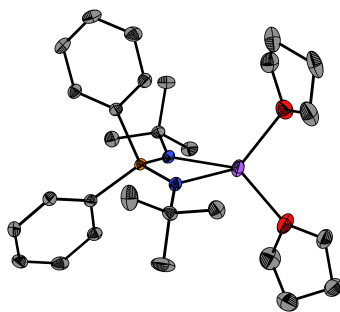
Tabelle 8.47: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [N,N'-di-tert-butyl-P,P-diphenyliminophosphonamido]tetrakis(tetrahydrofuran)kalium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,85530(5)	0,74870(9)	0,33364(5)	0,01543(18)	C27	0,87154(7)	0,30484(11)	0,07449(6)	0,0268(2)
C2	0,80630(6)	0,85759(11)	0,29195(6)	0,0223(2)	C28	0,80547(7)	0,31341(11)	0,10238(6)	0,0247(2)
C3	0,90656(6)	0,80238(11)	0,40380(6)	0,0219(2)	C29	0,68765(8)	0,11384(12)	0,20102(7)	0,0317(3)
C4	0,90540(6)	0,70299(11)	0,29125(6)	0,0240(2)	K1	0,74626(2)	0,45663(2)	0,23914(2)	0,01598(5)
C5	0,64975(5)	0,43513(9)	0,37843(5)	0,01492(17)	N1	0,81142(5)	0,63854(8)	0,34101(4)	0,01418(15)
C6	0,68863(6)	0,33949(10)	0,43651(5)	0,01842(19)	N2	0,70340(5)	0,50450(8)	0,35383(4)	0,01419(15)
C7	0,59782(7)	0,51934(11)	0,40498(7)	0,0256(2)	P1	0,75681(2)	0,62012(2)	0,38600(2)	0,01146(5)
C8	0,60074(7)	0,35975(12)	0,31478(6)	0,0258(2)	O1	0,84926(5)	0,26365(9)	0,29125(5)	0,02881(8)

Tabelle 8.47: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für $[N,N'$ -di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]tetrakis(tetrahydrofuran)kalium (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C9	0,80990(5)	0,59516(9)	0,47973(5)	0,01433(17)	O2	0,80690(5)	0,43886(8)	0,13087(5)	0,02834(19)
C10	0,88066(6)	0,53909(10)	0,49598(5)	0,01815(19)	O3	0,66745(5)	0,24224(8)	0,17936(5)	0,02851(18)
C11	0,92221(7)	0,50849(11)	0,56482(6)	0,0256(2)	C33A	0,65449(19)	0,6571(4)	0,0929(2)	0,0258(7)
C12	0,89378(7)	0,53319(12)	0,61914(6)	0,0285(3)	C36A	0,5567(2)	0,5895(6)	0,1303(2)	0,0357(9)
C13	0,82366(7)	0,58864(12)	0,60438(6)	0,0266(2)	C34A	0,5847(6)	0,6803(11)	0,0331(6)	0,043(2)
C14	0,78204(6)	0,61907(10)	0,53534(5)	0,0202(2)	C35A	0,5258(6)	0,6766(12)	0,0706(6)	0,0403(18)
C15	0,70382(5)	0,76653(9)	0,38715(5)	0,01470(17)	O4A	0,6315(5)	0,5631(6)	0,1329(5)	0,0356(13)
C16	0,72729(6)	0,86407(9)	0,43649(6)	0,01829(19)	C33B	0,6459(2)	0,6076(6)	0,0728(2)	0,0403(11)
C17	0,68900(7)	0,97942(10)	0,42761(7)	0,0250(2)	C36B	0,5672(2)	0,6440(5)	0,14039(19)	0,0292(8)
C18	0,62642(7)	0,99869(11)	0,36962(7)	0,0278(2)	C34B	0,5809(6)	0,6998(9)	0,0324(5)	0,0300(12)
C19	0,60152(6)	0,90221(11)	0,32058(7)	0,0261(2)	C35B	0,5196(6)	0,6595(11)	0,0613(5)	0,0344(15)
C20	0,63996(6)	0,78741(10)	0,32920(6)	0,0199(2)	O4B	0,6377(5)	0,5977(6)	0,1422(4)	0,0339(11)
C21	0,84971(7)	0,23403(13)	0,36138(7)	0,0301(3)	C31B	0,6025(4)	0,1004(6)	0,0888(3)	0,0325(10)
C22	0,93117(8)	0,21547(16)	0,40562(7)	0,0373(3)	C32B	0,6053(3)	0,2339(5)	0,1161(3)	0,0366(10)
C23	0,97051(7)	0,19456(12)	0,35180(7)	0,0288(2)	C30B	0,6295(3)	0,0251(5)	0,1558(3)	0,0343(8)
C24	0,92450(7)	0,27645(15)	0,29177(7)	0,0352(3)	C31A	0,5877(4)	0,1345(8)	0,0861(4)	0,0266(11)
C25	0,86636(7)	0,51020(11)	0,11925(6)	0,0233(2)	C32A	0,5913(4)	0,2466(6)	0,1323(4)	0,0275(11)
C26	0,88482(6)	0,44320(11)	0,05987(6)	0,0231(2)	C30A	0,6377(5)	0,0379(7)	0,1356(5)	0,0447(17)

8.3.13 $[N,N'$ -di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]bis(tetrahydrofuran)natrium



Kristalldaten

 $C_{28}H_{44}N_2NaO_2P$
 $M = 494,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

 triklin, $P\bar{1}$
 $a = 9,7689(4) \text{ \AA}$
 $b = 10,6736(5) \text{ \AA}$
 $c = 15,7645(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90,361(2)^\circ$
 $\beta = 102,6540(10)^\circ$
 $\gamma = 115,9560(10)^\circ$
 $V = 1432,24(11) \text{ \AA}^3$
 $Z = 2$
 $\rho_{\text{calc}} = 1,147 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 $\mu = 0,137 \text{ mm}^{-1}$
 $F(000) = 536$

farbloser Block

 $0,40 \times 0,38 \times 0,38 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

 $T = 100(2) \text{ K}$
 $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
 $\Theta = 2,137 \rightarrow 31,814^\circ$
 $h = -13 \rightarrow 14$
 $k = -15 \rightarrow 15$
 $l = -23 \rightarrow 21$

38231 gemessene Reflexe

8551 unabhängige Reflexe

 6725 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,0368$
 $C(25,00^\circ) = 1,000$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{\text{min}} = 0,7042$
 $Tr_{\text{max}} = 0,7463$

Verfeinerung

8551 Reflexe

0 Restraints

313 Parameter

 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0499$
 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1039$

$$R_1(I) = 0,0735$$

$$GooF(F^2) = 1,046$$

$$wR_2(I) = 0,1130$$

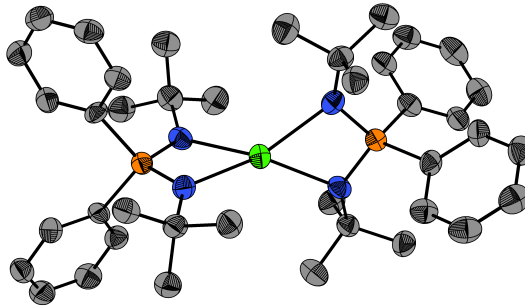
$$\Delta D_{max} = 0,550 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta D_{min} = -0,327 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$$

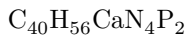
Tabelle 8.48: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [N,N'-di-tert-butyl-P,P-diphenyliminophosphonamido]bis(tetrahydrofuran)natrium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C1	0,57681(17)	0,70406(15)	0,82671(10)	0,0180(3)	C18	0,11931(19)	0,83072(17)	0,98500(10)	0,0239(3)
C2	0,5868(2)	0,58844(19)	0,77416(14)	0,0364(4)	C19	0,25749(19)	0,90932(16)	0,95975(10)	0,0227(3)
C3	0,5702(2)	0,6667(2)	0,92003(11)	0,0321(4)	C20	0,30272(17)	0,84805(15)	0,90033(9)	0,0175(3)
C4	0,72797(17)	0,84006(16)	0,83285(11)	0,0240(3)	C21	0,4684(2)	0,7454(2)	0,49374(13)	0,0402(4)
C5	0,02870(16)	0,67783(14)	0,64815(9)	0,0151(3)	C22	0,6091(2)	0,7292(2)	0,48229(15)	0,0413(5)
C6	-0,10323(17)	0,53464(16)	0,65628(10)	0,0210(3)	C23	0,7310(2)	0,8811(2)	0,48717(12)	0,0327(4)
C7	0,01250(19)	0,69418(17)	0,55009(9)	0,0217(3)	C24	0,6910(2)	0,95622(19)	0,55273(12)	0,0310(4)
C8	0,00436(18)	0,79461(16)	0,69058(10)	0,0209(3)	C25	0,6916(2)	1,1857(2)	0,76653(16)	0,0416(5)
C9	0,18786(16)	0,46100(14)	0,77214(9)	0,0149(3)	C26	0,7000(2)	1,29630(18)	0,83004(14)	0,0369(4)
C10	0,14401(17)	0,37904(15)	0,69206(9)	0,0180(3)	C27	0,5394(2)	1,22755(19)	0,85077(12)	0,0357(4)
C11	0,09200(18)	0,23481(16)	0,68803(10)	0,0227(3)	C28	0,43479(19)	1,14963(19)	0,76268(12)	0,0304(4)
C12	0,08286(18)	0,16922(16)	0,76402(11)	0,0239(3)	N1	0,44800(14)	0,73133(12)	0,78133(8)	0,0157(2)
C13	0,12805(18)	0,24871(16)	0,84403(11)	0,0222(3)	N2	0,18723(14)	0,69303(12)	0,68244(7)	0,0147(2)
C14	0,17960(17)	0,39348(15)	0,84789(9)	0,0183(3)	Na1	0,43032(7)	0,87001(6)	0,67078(4)	0,02205(14)
C15	0,21029(16)	0,70816(14)	0,86367(8)	0,0141(3)	P1	0,26437(4)	0,65203(4)	0,77079(2)	0,01228(8)
C16	0,07353(16)	0,63014(15)	0,89131(9)	0,0170(3)	O1	0,53156(14)	0,86863(13)	0,55480(8)	0,0326(3)
C17	0,02858(18)	0,69072(17)	0,95163(9)	0,0211(3)	O2	0,52736(14)	1,10541(12)	0,72171(9)	0,0309(3)

8.3.14 Bis[N,N'-di-tert-butyl-P,P-diphenyliminophosphonamido]calcium



Kristalldaten



$$a = 10,9565(3) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$V = 1981,30(9) \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{calc} = 1,165 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

farbloser Quader

$$M = 694,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b = 9,6146(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 105,631(2)^\circ$$

$$Z = 2$$

$$\mu = 2,361 \text{ mm}^{-1}$$

$$0,13 \times 0,10 \times 0,07 \text{ mm}^3$$

monoklin, *Pc*

$$c = 19,5305(5) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 90^\circ$$

$$F(000) = 748$$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$$T = 100(2) \text{ K}$$

$$h = -13 \rightarrow 13$$

25936 gemessene Reflexe

$$R_{int} = 0,0508$$

Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,3109$

$$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$$

$$k = -6 \rightarrow 11$$

6890 unabhängige Reflexe

$$C(67,679^\circ) = 1,000$$

$$Tr_{min} = 0,3109$$

$$\Theta = 4,190 \rightarrow 75,142^\circ$$

$$l = -22 \rightarrow 24$$

6231 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$$Tr_{max} = 0,9035$$

Verfeinerung

6890 Reflexe	2 Restraints	437 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0352$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0830$	
$R_1(I) = 0,0395$	$wR_2(I) = 0,0841$	
$Goof(F^2) = 0,995$	$\Delta D_{max} = 0,435 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,297 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
$x = 0,285(10)$		

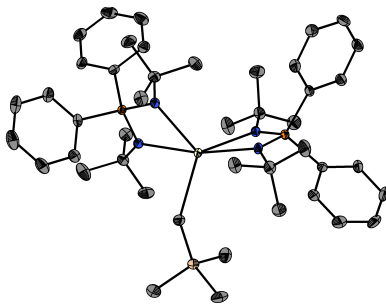
Kommentar

Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (29/71) verfeinert.

Tabelle 8.49: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis[*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]calcium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,4668(3)	0,6936(3)	0,26609(16)	0,0185(6)	C25	0,8011(3)	0,5245(3)	0,54959(17)	0,0196(6)
C2	0,5686(3)	0,8074(4)	0,28757(19)	0,0267(7)	C26	0,9398(3)	0,5439(4)	0,5905(2)	0,0274(8)
C3	0,3594(3)	0,7486(3)	0,20469(18)	0,0229(7)	C27	0,7357(3)	0,4357(4)	0,5946(2)	0,0294(8)
C4	0,5267(3)	0,5653(4)	0,24112(18)	0,0257(7)	C28	0,7962(4)	0,4475(4)	0,48002(19)	0,0335(9)
C5	0,2592(3)	0,5272(4)	0,47212(17)	0,0232(7)	C29	0,7581(3)	0,7878(3)	0,66543(16)	0,0188(6)
C6	0,1814(4)	0,6558(4)	0,48065(19)	0,0293(8)	C30	0,6492(3)	0,7783(3)	0,68965(19)	0,0242(7)
C7	0,3485(4)	0,4901(5)	0,5447(2)	0,0367(9)	C31	0,6582(4)	0,7674(4)	0,7619(2)	0,0316(8)
C8	0,1690(3)	0,4045(4)	0,4472(2)	0,0306(8)	C32	0,7757(4)	0,7635(4)	0,8109(2)	0,0340(9)
C9	0,1568(3)	0,6696(3)	0,30768(16)	0,0174(6)	C33	0,8848(4)	0,7694(4)	0,7878(2)	0,0294(8)
C10	0,1620(3)	0,8143(3)	0,31429(17)	0,0202(6)	C34	0,8766(3)	0,7819(3)	0,71572(18)	0,0235(7)
C11	0,0517(4)	0,8930(4)	0,30193(18)	0,0265(8)	C35	0,8747(3)	0,9065(3)	0,56305(17)	0,0192(6)
C12	-0,0661(3)	0,8274(4)	0,28317(19)	0,0294(8)	C36	0,9219(3)	0,8877(4)	0,50407(19)	0,0248(7)
C13	-0,0726(3)	0,6843(4)	0,27525(19)	0,0279(8)	C37	1,0194(4)	0,9715(4)	0,4942(2)	0,0326(8)
C14	0,0386(3)	0,6059(4)	0,28699(18)	0,0237(7)	C38	1,0707(4)	1,0752(4)	0,5432(2)	0,0336(9)
C15	0,2847(3)	0,4103(3)	0,29408(17)	0,0165(6)	C39	1,0246(3)	1,0956(4)	0,6013(2)	0,0277(8)
C16	0,2180(3)	0,3957(3)	0,22289(18)	0,0206(7)	C40	0,9269(3)	1,0117(4)	0,61146(18)	0,0223(7)
C17	0,2113(3)	0,2675(4)	0,18876(18)	0,0245(7)	N1	0,4266(2)	0,6640(3)	0,33041(14)	0,0177(5)
C18	0,2714(4)	0,1530(4)	0,2258(2)	0,0285(8)	N2	0,3420(2)	0,5574(3)	0,42565(14)	0,0187(5)
C19	0,3381(3)	0,1654(4)	0,2964(2)	0,0284(8)	N3	0,6045(3)	0,8718(3)	0,52879(15)	0,0193(5)
C20	0,3449(3)	0,2937(3)	0,33083(18)	0,0217(7)	N4	0,7315(3)	0,6554(3)	0,52914(14)	0,0190(5)
C21	0,5628(3)	1,0172(3)	0,52568(17)	0,0218(7)	P1	0,30731(7)	0,57696(8)	0,34092(4)	0,01465(16)
C22	0,5904(4)	1,0878(4)	0,59933(19)	0,0279(7)	P2	0,73809(7)	0,80183(8)	0,56923(4)	0,01582(16)
C23	0,6217(3)	1,1040(4)	0,47677(19)	0,0281(8)	Ca1	0,53039(5)	0,68608(7)	0,45127(3)	0,01854(14)
C24	0,4184(3)	1,0136(4)	0,4944(2)	0,0319(8)					

8.3.15 Bis[*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]bis[(trimethylsilyl)methyl]cer · Hexan


Kristalldaten

$C_{47}H_{74}CeN_4P_2Si$	$M = 925,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 10,5848(4) \text{ \AA}$	$b = 20,2428(8) \text{ \AA}$	$c = 22,9477(9) \text{ \AA}$

Kristallographischer Teil

$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 95,972(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4890,2(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,257 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,055 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1944$
blassgelbe Platte	$0,29 \times 0,12 \times 0,11 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,181 \rightarrow 28,360^\circ$
$h = -12 \rightarrow 14$	$k = -27 \rightarrow 26$	$l = -29 \rightarrow 30$
76901 gemessene Reflexe	12158 unabhängige Reflexe	9437 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0719$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6873$	$Tr_{\text{max}} = 0,7457$

Verfeinerung

12158 Reflexe	86 Restraints	541 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0365$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0589$	
$R_1(I) = 0,0618$	$wR_2(I) = 0,0640$	
$Goof(F^2) = 1,036$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,601 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,894 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

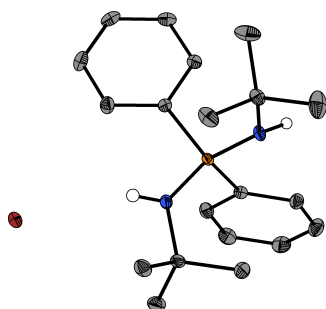
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Hexanmolekül. Dieses Molekül ist fehlgeordnet (51/49) und wurde mit den Restraints RIGU, SIMU und DFIX verfeinert.

Tabelle 8.50: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis[*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]bis[(trimethylsilyl)methyl]cer · Hexan

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,4480(2)	0,48221(12)	0,70840(11)	0,0180(5)	C30	0,4049(3)	0,62931(13)	0,53469(11)	0,0202(6)
C2	0,3139(3)	0,50839(14)	0,69115(14)	0,0304(7)	C31	0,3720(3)	0,59367(14)	0,48360(12)	0,0277(6)
C3	0,5107(3)	0,46849(15)	0,65234(11)	0,0286(7)	C32	0,2805(3)	0,61802(15)	0,44148(12)	0,0294(7)
C4	0,4381(3)	0,41768(13)	0,74208(12)	0,0264(6)	C33	0,2210(3)	0,67708(14)	0,45070(11)	0,0233(6)
C5	0,7705(2)	0,64317(12)	0,83635(11)	0,0189(6)	C34	0,2532(2)	0,71278(13)	0,50172(11)	0,0189(6)
C6	0,9016(3)	0,60995(14)	0,84506(12)	0,0266(6)	C35	0,3725(2)	0,81662(12)	0,60585(11)	0,0153(5)
C7	0,7137(3)	0,64522(14)	0,89519(11)	0,0269(6)	C36	0,3685(2)	0,85500(12)	0,65645(11)	0,0189(6)
C8	0,7899(3)	0,71415(13)	0,81559(12)	0,0233(6)	C37	0,3701(3)	0,92330(13)	0,65352(13)	0,0263(6)
C9	0,6412(3)	0,48957(12)	0,85115(11)	0,0182(6)	C38	0,3733(3)	0,95458(14)	0,60013(14)	0,0315(7)
C10	0,7456(3)	0,46054(13)	0,88375(11)	0,0235(6)	C39	0,3776(3)	0,91808(14)	0,54998(13)	0,0297(7)
C11	0,7322(3)	0,43237(14)	0,93805(12)	0,0308(7)	C40	0,3785(2)	0,84946(13)	0,55259(11)	0,0223(6)
C12	0,6157(3)	0,43231(15)	0,95998(13)	0,0375(8)	C41	0,4165(2)	0,73628(12)	0,81664(10)	0,0173(5)
C13	0,5110(3)	0,46035(15)	0,92792(12)	0,0332(7)	C42	0,2701(3)	0,62982(13)	0,87986(13)	0,0268(6)
C14	0,5239(3)	0,48897(13)	0,87398(11)	0,0233(6)	C43	0,4159(3)	0,73331(15)	0,95141(11)	0,0271(7)
C15	0,7754(2)	0,49023(12)	0,74809(10)	0,0156(5)	C44	0,1740(3)	0,76947(15)	0,87716(13)	0,0314(7)
C16	0,7908(2)	0,42175(12)	0,75167(11)	0,0182(5)	Ce1	0,47634(2)	0,65581(2)	0,73650(2)	0,01050(4)
C17	0,8822(3)	0,39043(13)	0,72250(11)	0,0208(6)	N1	0,51529(19)	0,53564(10)	0,74317(8)	0,0137(4)
C18	0,9596(3)	0,42624(13)	0,68950(11)	0,0220(6)	N2	0,68000(19)	0,61147(10)	0,79099(8)	0,0136(4)
C19	0,9458(3)	0,49407(13)	0,68527(12)	0,0229(6)	N3	0,52602(18)	0,70767(10)	0,64475(8)	0,0121(4)
C20	0,8541(2)	0,52565(13)	0,71444(11)	0,0200(6)	N4	0,29971(18)	0,69878(10)	0,66407(8)	0,0125(4)
C21	0,6486(2)	0,72769(13)	0,62407(11)	0,0164(5)	P1	0,65064(6)	0,53388(3)	0,78244(3)	0,01333(13)
C22	0,6966(2)	0,79050(13)	0,65609(12)	0,0229(6)	P2	0,38573(6)	0,72730(3)	0,61616(3)	0,01111(13)
C23	0,6441(3)	0,74010(15)	0,55773(11)	0,0260(6)	Si1	0,32265(7)	0,71887(4)	0,87835(3)	0,01686(15)
C24	0,7414(2)	0,67159(13)	0,64044(12)	0,0220(6)	C45A	0,2683(11)	0,4250(8)	0,5168(6)	0,053(3)
C25	0,1592(2)	0,69603(13)	0,66076(11)	0,0167(5)	C46A	0,1425(13)	0,4424(8)	0,5203(7)	0,079(3)
C26	0,1287(3)	0,67309(14)	0,72103(12)	0,0261(6)	C47A	0,0592(7)	0,4823(5)	0,4905(4)	0,043(2)
C27	0,1032(2)	0,64576(13)	0,61516(11)	0,0211(6)	C45B	0,2273(14)	0,4209(7)	0,4992(6)	0,066(4)
C28	0,0977(3)	0,76377(14)	0,64741(14)	0,0309(7)	C46B	0,1556(9)	0,4607(5)	0,5392(4)	0,043(2)
C29	0,3462(2)	0,68936(12)	0,54449(10)	0,0147(5)	C47B	0,0223(11)	0,4801(5)	0,5195(6)	0,076(3)

8.3.16 Di-*tert*-butyl-aminodiphenylphosphoniumbromid



Kristalldaten

$C_{20}H_{30}BrN_2P$	$M = 409,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 9,2793(4) \text{ \AA}$	$b = 16,7661(7) \text{ \AA}$	$c = 13,4828(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 101,709(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2053,97(15) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,324 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 2,083 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 856$
blassgelbe Platte	$0,29 \times 0,12 \times 0,11 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,430 \rightarrow 30,593^\circ$
$h = -13 \rightarrow 13$	$k = -23 \rightarrow 24$	$l = -19 \rightarrow 19$
73024 gemessene Reflexe	6318 unabhängige Reflexe	5715 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0319$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6774$	$Tr_{max} = 0,7461$

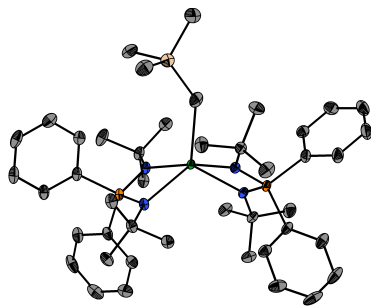
Verfeinerung

6318 Reflexe	0 Restraints	231 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0214$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0496$	
$R_1(I) = 0,0262$	$wR_2(I) = 0,0513$	
$Goof(F^2) = 1,051$	$\Delta D_{max} = 0,438 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,317 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

 Tabelle 8.51: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Di-*tert*-butyl-aminodiphenylphosphoniumbromid.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,99417(11)	0,75719(7)	0,44407(8)	0,01266(19)	C13	0,33236(12)	0,88969(7)	0,22743(9)	0,0180(2)
C2	1,01928(14)	0,67909(8)	0,39208(10)	0,0233(3)	C14	0,42484(11)	0,83928(7)	0,29305(8)	0,0143(2)
C3	0,98870(13)	0,74012(8)	0,55387(9)	0,0192(2)	C15	0,62702(11)	0,68213(6)	0,36115(8)	0,01080(18)
C4	1,11866(13)	0,81572(9)	0,43908(11)	0,0260(3)	C16	0,66651(11)	0,65634(7)	0,27133(8)	0,01303(19)
C5	0,66128(11)	0,86998(6)	0,57336(8)	0,01221(19)	C17	0,62750(12)	0,58057(7)	0,23392(9)	0,0161(2)
C6	0,72579(12)	0,84784(7)	0,68348(8)	0,0160(2)	C18	0,55074(13)	0,52967(7)	0,28585(9)	0,0172(2)
C7	0,50376(12)	0,90038(7)	0,56448(9)	0,0170(2)	C19	0,51163(13)	0,55515(7)	0,37467(9)	0,0182(2)
C8	0,75699(13)	0,93378(7)	0,53747(9)	0,0165(2)	C20	0,54818(12)	0,63140(7)	0,41233(8)	0,0153(2)
C9	0,57770(11)	0,84837(6)	0,30866(8)	0,01086(18)	Br1	0,92247(2)	0,81411(2)	0,14655(2)	0,01387(3)
C10	0,63685(12)	0,90831(7)	0,25767(8)	0,01420(19)	N1	0,85600(9)	0,79755(5)	0,38887(7)	0,01061(16)
C11	0,54403(13)	0,95854(7)	0,19151(9)	0,0187(2)	N2	0,65715(10)	0,79469(6)	0,51227(7)	0,01147(16)
C12	0,39227(13)	0,94939(7)	0,17674(9)	0,0192(2)	P1	0,68652(3)	0,78186(2)	0,39902(2)	0,00868(5)

8.3.17 Bis[*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]bis[(trimethylsilyl)methyl]lutetium



Kristalldaten

$C_{44}H_{67}LuN_4P_2Si$	$M = 917,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 18,5072(7) \text{ \AA}$	$b = 10,7246(4) \text{ \AA}$	$c = 22,6418(9) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 92,683(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4489,1(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,357 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 2,331 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1896$
farbloser Block	$0,27 \times 0,09 \times 0,09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,195 \rightarrow 27,173^\circ$
$h = -23 \rightarrow 23$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -28 \rightarrow 28$
107504 gemessene Reflexe	9955 unabhängige Reflexe	8791 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0509$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6522$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

9955 Reflexe	0 Restraints	484 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,008$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0213$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0422$	
$R_1(I) = 0,0286$	$wR_2(I) = 0,0443$	
$Goof(F^2) = 1,013$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,850 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,762 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

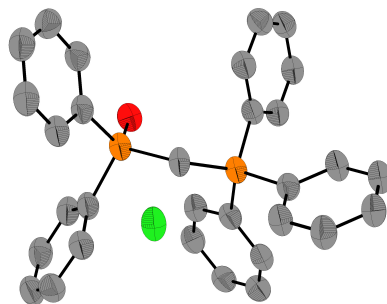
Tabelle 8.52: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis[*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]bis[(trimethylsilyl)methyl]lutetium.

	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,46678(12)	0,47748(19)	0,83650(9)	0,0175(4)	C27	0,38917(13)	0,2443(2)	0,58849(11)	0,0280(5)
C2	0,48862(12)	0,5527(2)	0,78305(10)	0,0211(5)	C28	0,41977(13)	0,4697(2)	0,58630(11)	0,0277(5)
C3	0,49444(12)	0,5471(2)	0,89198(10)	0,0225(5)	C29	0,57193(12)	0,2313(2)	0,57286(10)	0,0193(4)
C4	0,38400(12)	0,4702(2)	0,83678(10)	0,0214(5)	C30	0,58379(12)	0,1031(2)	0,57971(10)	0,0210(5)
C5	0,56812(11)	0,0116(2)	0,86864(9)	0,0179(4)	C31	0,58967(13)	0,0268(2)	0,53059(11)	0,0263(5)
C6	0,64647(12)	0,0235(2)	0,89345(10)	0,0208(5)	C32	0,58316(14)	0,0765(2)	0,47435(11)	0,0305(6)
C7	0,52213(13)	-0,0388(2)	0,91798(11)	0,0273(5)	C33	0,56958(14)	0,2026(2)	0,46677(11)	0,0308(6)
C8	0,56664(12)	-0,0841(2)	0,81889(10)	0,0232(5)	C34	0,56386(13)	0,2791(2)	0,51561(10)	0,0254(5)
C9	0,58848(11)	0,3027(2)	0,93365(9)	0,0184(4)	C35	0,59801(11)	0,4789(2)	0,61875(10)	0,0180(4)
C10	0,64323(11)	0,3775(2)	0,91204(10)	0,0204(5)	C36	0,65234(12)	0,4963(2)	0,57879(10)	0,0247(5)
C11	0,70126(12)	0,4144(2)	0,94861(11)	0,0256(5)	C37	0,68035(12)	0,6146(2)	0,56969(11)	0,0295(6)
C12	0,70677(13)	0,3754(2)	1,00684(11)	0,0306(6)	C38	0,65567(13)	0,7152(2)	0,60038(12)	0,0329(6)
C13	0,65428(13)	0,2983(2)	1,02838(10)	0,0298(6)	C39	0,60185(13)	0,7003(2)	0,64015(12)	0,0296(6)

Tabelle 8.52: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis[*N,N'*-di-*tert*-butyl-*P,P*-diphenyliminophosphonamido]bis[(trimethylsilyl)methyl]lutetium (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C14	0,59517(12)	0,2622(2)	0,99223(10)	0,0242(5)	C40	0,57334(12)	0,5824(2)	0,64906(10)	0,0217(5)
C15	0,43579(11)	0,2294(2)	0,92346(9)	0,0170(4)	C41	0,44468(13)	0,0410(2)	0,71382(11)	0,0272(5)
C16	0,42136(12)	0,2910(2)	0,97593(9)	0,0203(5)	C42	0,28582(13)	0,0908(3)	0,73989(12)	0,0347(6)
C17	0,35330(12)	0,2822(2)	0,99924(10)	0,0249(5)	C43	0,31866(17)	-0,1354(3)	0,66865(14)	0,0523(9)
C18	0,29921(12)	0,2132(2)	0,97080(11)	0,0284(5)	C44	0,35941(13)	-0,1305(2)	0,79774(12)	0,0296(6)
C19	0,31299(12)	0,1514(2)	0,91876(11)	0,0272(5)	N1	0,49860(9)	0,35099(16)	0,82909(7)	0,0141(3)
C20	0,38051(11)	0,1594(2)	0,89528(10)	0,0206(5)	N2	0,53936(9)	0,13145(16)	0,84359(7)	0,0142(4)
C21	0,68517(11)	0,2677(2)	0,70952(9)	0,0171(4)	N3	0,60597(9)	0,26460(16)	0,69548(7)	0,0139(3)
C22	0,69795(12)	0,1826(2)	0,76281(10)	0,0233(5)	N4	0,48186(9)	0,33011(16)	0,66216(7)	0,0141(3)
C23	0,71105(12)	0,3984(2)	0,72760(11)	0,0243(5)	Si1	0,35699(4)	-0,03124(7)	0,72900(3)	0,02771(15)
C24	0,72961(12)	0,2194(2)	0,65905(11)	0,0273(5)	P1	0,51648(3)	0,25136(5)	0,88133(2)	0,01381(11)
C25	0,41408(11)	0,3561(2)	0,62641(9)	0,0172(4)	P2	0,56272(3)	0,32590(5)	0,63892(2)	0,01395(11)
C26	0,35600(12)	0,3833(2)	0,67037(10)	0,0264(5)	Lu1	0,51024(2)	0,21818(2)	0,75028(2)	0,01135(3)

8.3.18 [Diphenylphosphinyl(methyl)]triphenylphosphoniumchlorid · 1,5 Benzol



Kristalldaten

 $C_{40}H_{36}ClOP_2$
 $a = 9,7400(6) \text{ Å}$
 $\alpha = 113,680(5)^\circ$
 $V = 1656,68(20) \text{ Å}^3$
 $\rho_{calc} = 1,263 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 630,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 13,7103(10) \text{ Å}$
 $\beta = 102,8876(5)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 2,164 \text{ mm}^{-1}$
 $0,10 \times 0,07 \times 0,05 \text{ mm}^3$

 triklin, $P\bar{1}$
 $c = 14,1549(10) \text{ Å}$
 $\gamma = 94,614(6)^\circ$
 $F(000) = 662$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

 $T = 100(2) \text{ K}$
 $h = -12 \rightarrow 12$

54151 gemessene Reflexe

 $R_{int} = 0,0901$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,2092$
 $\lambda = 1,54186 \text{ Å}$
 $k = -10 \rightarrow 17$

6778 unabhängige Reflexe

 $C(70,00^\circ) = 0,994$
 $Tr_{min} = 0,2092$
 $\Theta = 3,552 \rightarrow 75,438^\circ$
 $l = -17 \rightarrow 15$

 4688 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $Tr_{max} = 0,8678$

Verfeinerung

6778 Reflexe

 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0543$
 $R_1(I) = 0,0755$
 $Goof(F^2) = 0,925$

114 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1388$
 $wR_2(I) = 0,1458$
 $\Delta D_{max} = 0,527 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

440 Parameter

 $\Delta D_{min} = -0,321 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

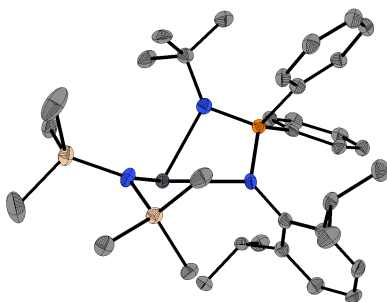
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei halbe Benzolfragmente. Zwei dieser Fragmente wurden fehlgeordnet verfeinert (50/50 bzw. 54/46), wobei die Befehle AFIX 66, RIGU und SIMU verwendet wurden.

Tabelle 8.53: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [Diphenylphosphinyl(methyl)]triphenylphosphoniumchlorid · 1,5 Benzol.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,4461(3)	0,3173(2)	0,66132(19)	0,0305(5)	C26	0,6655(3)	0,5253(2)	0,7653(2)	0,0304(5)
C2	0,2770(3)	0,4539(2)	0,7877(2)	0,0322(6)	C27	0,7182(3)	0,5927(2)	0,7245(2)	0,0326(6)
C3	0,2947(3)	0,5315(2)	0,8924(2)	0,0381(6)	C28	0,7545(3)	0,7037(2)	0,7877(2)	0,0365(6)
C4	0,2200(3)	0,6163(2)	0,9096(3)	0,0452(7)	C29	0,7388(3)	0,7472(2)	0,8906(2)	0,0383(6)
C5	0,1274(3)	0,6231(2)	0,8238(3)	0,0479(8)	C30	0,6845(3)	0,6796(2)	0,9313(2)	0,0379(6)
C6	0,1115(3)	0,5474(2)	0,7195(3)	0,0446(7)	C31	0,6492(3)	0,5692(2)	0,8696(2)	0,0355(6)
C7	0,1872(3)	0,4632(2)	0,7004(2)	0,0373(6)	C32	0,4650(13)	0,8994(6)	1,0357(10)	0,070(3)
C8	0,2365(3)	0,2206(2)	0,7261(2)	0,0315(5)	C33	0,4473(12)	0,8738(6)	0,9277(9)	0,060(2)
C9	0,1073(3)	0,1963(2)	0,6467(2)	0,0371(6)	C34	0,4704(12)	0,9558(6)	0,8958(9)	0,059(3)
C10	0,0104(3)	0,1020(2)	0,6158(2)	0,0445(7)	C34A	0,5111(12)	1,0634(6)	0,9719(10)	0,073(3)
C11	0,0414(3)	0,0308(2)	0,6605(2)	0,0465(7)	C33A	0,5288(12)	1,0890(6)	1,0799(9)	0,077(4)
C12	0,1695(3)	0,0531(2)	0,7375(2)	0,0447(7)	C32A	0,5058(12)	1,0069(7)	1,1118(9)	0,074(3)
C13	0,2670(3)	0,1485(2)	0,7712(2)	0,0388(6)	C35	0,8798(4)	1,0360(3)	0,9658(4)	0,0725(12)
C14	0,6686(3)	0,3434(2)	0,56378(19)	0,0300(5)	C36	0,9470(5)	0,9742(3)	0,8928(3)	0,0656(10)
C15	0,5657(3)	0,3360(2)	0,4738(2)	0,0395(6)	C37	1,0679(5)	0,9391(3)	0,9282(3)	0,0682(11)
C16	0,5999(3)	0,3057(3)	0,3772(2)	0,0463(7)	C38	0,461(2)	0,0610(10)	0,4442(10)	0,045(2)
C17	0,7339(3)	0,2812(2)	0,3697(2)	0,0407(6)	C39	0,5903(18)	0,0268(11)	0,4472(11)	0,043(2)
C18	0,8354(3)	0,2882(2)	0,4582(2)	0,0426(7)	C40	0,6272(17)	-0,0357(10)	0,5021(13)	0,043(2)
C19	0,8029(3)	0,3187(2)	0,5553(2)	0,0382(6)	C38A	0,552(2)	0,0398(12)	0,4375(12)	0,042(2)
C20	0,7479(3)	0,3269(2)	0,76629(19)	0,0292(5)	C39A	0,6318(19)	-0,0210(14)	0,4792(13)	0,040(2)
C21	0,7146(3)	0,2187(2)	0,7479(2)	0,0360(6)	C40A	0,5763(18)	-0,0618(11)	0,5421(12)	0,038(2)
C22	0,8107(3)	0,1759(2)	0,7995(2)	0,0389(6)	O1	0,47734(19)	0,35927(15)	0,87473(14)	0,0369(4)
C23	0,9418(3)	0,2393(2)	0,8700(2)	0,0371(6)	P1	0,62945(6)	0,38037(5)	0,69085(5)	0,02868(16)
C24	0,9755(3)	0,3465(2)	0,8879(2)	0,0362(6)	P2	0,36917(7)	0,34172(5)	0,77372(5)	0,03080(17)
C25	0,8801(3)	0,3907(2)	0,8368(2)	0,0326(6)	Cl1	0,18401(7)	0,25145(6)	0,42738(5)	0,04146(18)

8.3.19 [N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-N'-(*tert*-butyl)-P,P-diphenyliminophosphonamido][bis(trimethylsilyl)amido]blei


Kristalldaten
 $C_{34}H_{54}N_3PPbSi_2$
 $M = 799,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

 orthorhombisch, $P2_12_12_1$
 $a = 9,7561(3) \text{ Å}$
 $b = 17,6264(5) \text{ Å}$
 $c = 21,5677(6) \text{ Å}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$
 $V = 3708,89(19) \text{ Å}^3$
 $Z = 4$
 $\rho_{\text{calc}} = 1,431 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\mu = 4,682 \text{ mm}^{-1}$
 $F(000) = 1616$

farbloser Quader

 $0,319 \times 0,155 \times 0,111 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,214 \rightarrow 34,815^\circ$
$h = -15 \rightarrow 14$	$k = -28 \rightarrow 24$	$l = -34 \rightarrow 32$
63905 gemessene Reflexe	15091 unabhängige Reflexe	11224 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0929$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,0952$	$Tr_{max} = 0,4857$

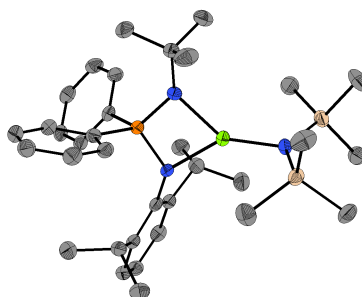
Verfeinerung

15091 Reflexe	0 Restraints	383 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0471$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0865$	
$R_1(I) = 0,0834$	$wR_2(I) = 0,0961$	
$Goof(F^2) = 0,982$	$\Delta D_{max} = 1,777 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -2,197 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
$x = -0,019(5)$		

Tabelle 8.54: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-N'-(*tert*-butyl)-P,P-diphenyliminophosphonamido][bis(trimethylsilyl)amido]blei.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,5481(6)	0,6809(3)	0,3668(3)	0,0151(12)	C22	0,4732(7)	0,5823(3)	0,1734(3)	0,0197(13)
C2	0,6402(6)	0,7395(3)	0,3829(3)	0,0146(12)	C23	0,7095(7)	0,6658(3)	0,2411(3)	0,0148(13)
C3	0,5861(6)	0,8112(3)	0,3973(4)	0,0196(13)	C24	0,8462(6)	0,6698(3)	0,2244(3)	0,0163(13)
C4	0,4469(7)	0,8254(3)	0,3959(4)	0,0221(14)	C25	0,8980(7)	0,7320(4)	0,1931(3)	0,0205(14)
C5	0,3578(7)	0,7676(4)	0,3802(3)	0,0200(14)	C26	0,8111(7)	0,7923(4)	0,1777(3)	0,0193(14)
C6	0,4045(7)	0,6948(3)	0,3661(3)	0,0174(13)	C27	0,6740(7)	0,7892(3)	0,1952(3)	0,0179(13)
C7	0,7928(6)	0,7284(3)	0,3896(3)	0,0150(13)	C28	0,6234(7)	0,7277(3)	0,2274(3)	0,0178(13)
C8	0,8763(7)	0,7913(4)	0,3582(4)	0,0213(14)	C29	0,4998(7)	0,5586(4)	0,5072(3)	0,0229(14)
C9	0,8322(8)	0,7207(4)	0,4575(3)	0,0239(15)	C30	0,3506(7)	0,4362(4)	0,4330(4)	0,0252(16)
C10	0,2994(6)	0,6344(3)	0,3509(3)	0,0187(13)	C31	0,4722(7)	0,3996(4)	0,5559(3)	0,0228(14)
C11	0,1974(7)	0,6233(4)	0,4047(4)	0,0288(16)	C32	0,7974(10)	0,3462(6)	0,5478(4)	0,052(3)
C12	0,2223(8)	0,6523(4)	0,2915(4)	0,0279(15)	C33	0,6662(10)	0,2667(4)	0,4371(5)	0,048(3)
C13	0,8045(6)	0,4568(3)	0,2513(3)	0,0169(13)	C34	0,9244(7)	0,3605(4)	0,4251(4)	0,0251(16)
C14	0,7806(8)	0,4734(4)	0,1823(3)	0,0252(13)	N1	0,5983(5)	0,6064(3)	0,3515(3)	0,0142(10)
C15	0,7348(8)	0,3808(3)	0,2671(3)	0,0212(13)	N2	0,7491(5)	0,5158(3)	0,2936(2)	0,0159(11)
C16	0,9592(7)	0,4523(4)	0,2630(4)	0,0236(15)	N3	0,6557(5)	0,4353(3)	0,4466(3)	0,0191(12)
C17	0,5012(6)	0,5526(3)	0,2324(3)	0,0154(12)	Si1	0,50283(18)	0,45572(10)	0,48304(9)	0,0170(4)
C18	0,4209(7)	0,4925(4)	0,2541(3)	0,0190(14)	Si2	0,75167(18)	0,35611(10)	0,46376(9)	0,0200(4)
C19	0,3153(6)	0,4641(4)	0,2184(3)	0,0223(13)	P1	0,64213(15)	0,58345(8)	0,28144(8)	0,0129(3)
C20	0,2871(8)	0,4951(3)	0,1607(3)	0,0250(15)	Pb1	0,77237(2)	0,53119(2)	0,40172(2)	0,01385(5)
C21	0,3673(7)	0,5537(4)	0,1378(4)	0,0229(15)					

8.3.20 [*N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-*N'*-(*tert*-butyl)-*P,P*-diphenyliminophosphonamido][bis(trimethylsilyl)amido]magnesium



Kristalldaten

$C_{34}H_{54}MgN_3PSi_2$	$M = 616,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 9,15772(17) \text{ \AA}$	$b = 11,97386(23) \text{ \AA}$	$c = 17,7933(3) \text{ \AA}$
$\alpha = 104,5855(15)^\circ$	$\beta = 101,9987(15)^\circ$	$\gamma = 95,8080(15)^\circ$
$V = 1822,50(6) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,123 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,650 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 668$
farbloser Block	$0,180 \times 0,142 \times 0,115 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$	$\Theta = 3,866 \rightarrow 75,221^\circ$
$h = -10 \rightarrow 11$	$k = -15 \rightarrow 12$	$l = -20 \rightarrow 22$
38409 gemessene Reflexe	7386 unabhängige Reflexe	5104 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0589$	$C(67,50^\circ) = 0,991$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,03163$	$Tr_{max} = 0,9773$

Verfeinerung

7386 Reflexe	0 Restraints	383 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0392$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0920$	
$R_1(I) = 0,0589$	$wR_2(I) = 0,0956$	
$Goof(F^2) = 0,902$	$\Delta D_{max} = 0,416 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,247 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

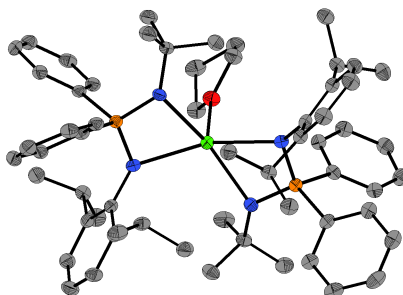
Tabelle 8.55: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [*N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-*N'*-(*tert*-butyl)-*P,P*-diphenyliminophosphonamido][bis(trimethylsilyl)amido]magnesium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,9277(2)	0,59294(17)	0,30777(11)	0,0214(4)	C22	0,5639(2)	0,64035(18)	0,44866(11)	0,0240(4)
C2	0,9409(2)	0,49732(17)	0,24551(11)	0,0231(4)	C23	0,5780(2)	0,49065(16)	0,28206(11)	0,0202(4)
C3	1,0490(2)	0,42739(18)	0,26097(12)	0,0276(5)	C24	0,4532(2)	0,43397(18)	0,21934(11)	0,0249(4)
C4	1,1450(2)	0,44998(19)	0,33654(12)	0,0284(5)	C25	0,4043(2)	0,31496(19)	0,20266(12)	0,0297(5)
C5	1,1353(2)	0,54555(18)	0,39647(12)	0,0266(5)	C26	0,4813(2)	0,25031(18)	0,24699(12)	0,0278(5)
C6	1,0293(2)	0,61869(18)	0,38387(11)	0,0229(4)	C27	0,6079(2)	0,30489(18)	0,30920(11)	0,0246(4)
C7	0,8466(2)	0,47204(18)	0,15968(11)	0,0262(4)	C28	0,6555(2)	0,42394(17)	0,32664(11)	0,0225(4)
C8	0,7739(2)	0,34347(19)	0,12223(12)	0,0328(5)	C29	0,6465(3)	0,6683(2)	0,01833(12)	0,0353(5)
C9	0,9447(3)	0,5126(2)	0,10829(12)	0,0354(5)	C30	0,9422(2)	0,7870(2)	0,00277(12)	0,0351(5)

Tabelle 8.55: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-N'-(*tert*-butyl)-P,P-diphenyliminophosphonamido][bis(trimethylsilyl)amido]magnesium (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C10	1,0265(2)	0,72354(18)	0,45227(11)	0,0248(4)	C31	0,6784(3)	0,9187(2)	0,00869(13)	0,0418(6)
C11	0,9866(2)	0,6864(2)	0,52312(12)	0,0320(5)	C32	1,0950(2)	1,0453(2)	0,17724(14)	0,0389(6)
C12	1,1776(2)	0,8086(2)	0,48064(13)	0,0339(5)	C33	0,8109(3)	1,1008(2)	0,22575(16)	0,0438(6)
C13	0,4179(2)	0,75846(19)	0,23741(12)	0,0260(5)	C34	1,0091(3)	0,9688(2)	0,31448(13)	0,0416(6)
C14	0,4514(3)	0,8919(2)	0,27257(16)	0,0434(6)	N1	0,81717(17)	0,66612(14)	0,29266(9)	0,0198(3)
C15	0,3402(3)	0,7295(2)	0,14778(13)	0,0409(6)	N2	0,56323(18)	0,71177(15)	0,24315(9)	0,0229(4)
C16	0,3100(2)	0,7077(2)	0,27967(13)	0,0336(5)	N3	0,83541(18)	0,85349(14)	0,15218(9)	0,0226(4)
C17	0,6290(2)	0,70626(17)	0,40594(11)	0,0216(4)	Mg1	0,75598(7)	0,75297(6)	0,20946(4)	0,02338(16)
C18	0,6810(2)	0,82533(18)	0,44230(12)	0,0257(4)	Si1	0,77951(7)	0,81117(5)	0,05025(3)	0,02627(14)
C19	0,6679(2)	0,87792(19)	0,51872(12)	0,0301(5)	Si2	0,93302(6)	0,98568(5)	0,21218(3)	0,02604(13)
C20	0,6055(2)	0,8111(2)	0,56132(12)	0,0309(5)	P1	0,64533(5)	0,64559(4)	0,30392(3)	0,01951(11)
C21	0,5539(2)	0,69298(19)	0,52651(12)	0,0274(5)					

8.3.21 [N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-N'-(*tert*-butyl)-P,P-diphenyliminophosphonamido](tetrahydrofuran)calcium



Kristalldaten

 $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{CaN}_4\text{OP}_2$
 $a = 11,2479(4) \text{ Å}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 5457,4(2) \text{ Å}^3$
 $\rho_{\text{calc}} = 1,187 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 975,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 19,1644(4) \text{ Å}$
 $\beta = 92,394(2)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1,869 \text{ mm}^{-1}$
 $0,171 \times 0,122 \times 0,109 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/n$
 $c = 25,3397(6) \text{ Å}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 2104$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

 $T = 100(2) \text{ K}$
 $h = -13 \rightarrow 7$

50808 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0,0475$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{\text{min}} = 0,2168$
 $\lambda = 1,54178 \text{ Å}$
 $k = -22 \rightarrow 23$

10813 unabhängige Reflexe

 $C(67,50^\circ) = 0,981$
 $Tr_{\text{min}} = 0,2168$
 $\Theta = 2,892 \rightarrow 75,405^\circ$
 $l = -31 \rightarrow 31$

 7294 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $Tr_{\text{max}} = 0,9264$

Verfeinerung

10813 Reflexe

 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0401$
 $R_1(I) = 0,0636$
 $Goof(F^2) = 0,928$

0 Restraints

 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0984$
 $wR_2(I) = 0,1034$
 $\Delta D_{\text{max}} = 0,406 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

627 Parameter

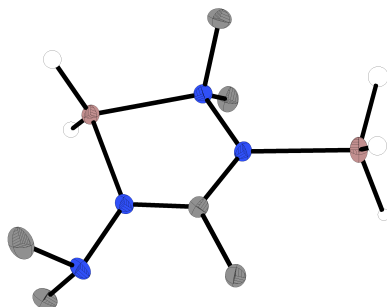
 $\Delta D_{\text{min}} = -0,268 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Tabelle 8.56: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [N-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-N'-(*tert*-butyl)-P,P-diphenyliminophosphonamido](tetrahydrofuran)calcium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,66416(16)	0,80568(10)	0,37930(7)	0,0191(4)	C35	0,40630(17)	0,92784(10)	0,18933(8)	0,0222(4)
C2	0,68642(17)	0,87789(10)	0,37313(7)	0,0207(4)	C36	0,35851(17)	0,94577(11)	0,24374(8)	0,0278(5)
C3	0,78698(18)	0,90722(11)	0,39817(8)	0,0263(5)	C37	0,43585(18)	0,99504(10)	0,15969(8)	0,0294(5)
C4	0,86730(18)	0,86776(11)	0,42814(8)	0,0287(5)	C38	0,24958(17)	0,69035(10)	0,12080(7)	0,0209(4)
C5	0,84780(17)	0,79696(11)	0,43283(8)	0,0257(5)	C39	0,14015(18)	0,65224(11)	0,14029(9)	0,0315(5)
C6	0,74844(17)	0,76472(10)	0,40878(7)	0,0203(4)	C40	0,26955(18)	0,67086(11)	0,06304(8)	0,0268(5)
C7	0,60866(17)	0,92467(10)	0,33759(7)	0,0205(4)	C41	0,77951(16)	0,73729(10)	0,20446(7)	0,0207(4)
C8	0,67308(18)	0,93942(11)	0,28636(8)	0,0271(5)	C42	0,81085(17)	0,73423(10)	0,26397(8)	0,0252(5)
C9	0,57590(18)	0,99343(10)	0,36444(8)	0,0271(5)	C43	0,86739(17)	0,78716(11)	0,17942(8)	0,0302(5)
C10	0,73621(17)	0,68608(10)	0,41437(7)	0,0215(4)	C44	0,79887(17)	0,66453(11)	0,18112(8)	0,0283(5)
C11	0,84683(17)	0,64805(11)	0,39600(8)	0,0268(5)	C45	0,58954(16)	0,84614(10)	0,10840(7)	0,0189(4)
C12	0,70989(18)	0,66478(11)	0,47099(7)	0,0277(5)	C46	0,67307(17)	0,89662(10)	0,12352(8)	0,0215(4)
C13	0,21615(16)	0,74920(10)	0,31949(8)	0,0212(4)	C47	0,69747(18)	0,95269(10)	0,09080(8)	0,0252(5)
C14	0,15135(17)	0,75010(12)	0,37146(8)	0,0297(5)	C48	0,63538(18)	0,95908(11)	0,04244(8)	0,0276(5)
C15	0,15639(17)	0,80256(11)	0,28167(8)	0,0281(5)	C49	0,54927(18)	0,91110(10)	0,02764(8)	0,0264(5)
C16	0,20199(18)	0,67671(11)	0,29511(9)	0,0315(5)	C50	0,52533(17)	0,85477(10)	0,06016(7)	0,0233(4)
C17	0,40239(16)	0,85055(10)	0,41568(7)	0,0196(4)	C51	0,57487(16)	0,69779(10)	0,10432(7)	0,0190(4)
C18	0,31969(17)	0,90033(10)	0,39802(8)	0,0230(4)	C52	0,53693(16)	0,63244(10)	0,12177(8)	0,0217(4)
C19	0,29314(18)	0,95785(11)	0,42879(8)	0,0273(5)	C53	0,54506(17)	0,57362(10)	0,09058(8)	0,0246(5)
C20	0,35026(18)	0,96608(11)	0,47820(8)	0,0294(5)	C54	0,59335(17)	0,57833(11)	0,04119(8)	0,0258(5)
C21	0,43463(18)	0,91836(11)	0,49559(8)	0,0278(5)	C55	0,63382(17)	0,64209(10)	0,02369(8)	0,0247(5)
C22	0,46242(17)	0,86133(10)	0,46461(7)	0,0236(4)	C56	0,62439(16)	0,70176(10)	0,05470(7)	0,0221(4)
C23	0,41221(16)	0,70091(10)	0,42153(7)	0,0188(4)	C57	0,42503(18)	0,56360(10)	0,25170(8)	0,0277(5)
C24	0,37520(17)	0,70575(10)	0,47331(8)	0,0231(4)	C58	0,48901(17)	0,49453(11)	0,24789(8)	0,0316(5)
C25	0,36692(17)	0,64609(11)	0,50452(8)	0,0266(5)	C59	0,57942(19)	0,50029(11)	0,29398(8)	0,0301(5)
C26	0,39505(18)	0,58123(11)	0,48448(8)	0,0273(5)	C60	0,61844(18)	0,57555(10)	0,29055(8)	0,0284(5)
C27	0,42953(17)	0,57530(10)	0,43273(8)	0,0248(5)	N1	0,56291(13)	0,77407(8)	0,35320(6)	0,0179(3)
C28	0,43766(16)	0,63441(10)	0,40180(8)	0,0216(4)	N2	0,34555(13)	0,76603(8)	0,32373(6)	0,0193(3)
C29	0,33324(16)	0,80860(10)	0,15293(7)	0,0196(4)	N3	0,43561(13)	0,77465(8)	0,17625(6)	0,0188(3)
C30	0,31740(17)	0,88159(10)	0,15853(7)	0,0219(4)	N4	0,65462(13)	0,76170(8)	0,20038(6)	0,0189(3)
C31	0,21438(17)	0,91266(11)	0,13721(8)	0,0258(5)	O1	0,51604(11)	0,61404(7)	0,26768(5)	0,0255(3)
C32	0,12627(18)	0,87419(11)	0,11100(8)	0,0291(5)	P1	0,43033(4)	0,77385(3)	0,37547(2)	0,01688(11)
C33	0,14053(17)	0,80313(11)	0,10634(8)	0,0245(4)	P2	0,56441(4)	0,77088(3)	0,15055(2)	0,01715(11)
C34	0,24149(17)	0,76919(10)	0,12725(7)	0,0205(4)	Ca1	0,50344(3)	0,74344(2)	0,26423(2)	0,01841(9)

8.4 Kristallstrukturanalysen für Dr. Wolf Schorn

8.4.1 *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidatodihydrido- gallium-*N''*-trihydridogallium



Kristalldaten

$C_6H_{20}Ga_2N_4$	$M = 287,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 11,0078(7) \text{ \AA}$	$b = 9,2009(5) \text{ \AA}$	$c = 12,0002(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 96,677(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1207,16(12) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,583 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 4,427 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 584$
farbloser Block	$0,22 \times 0,13 \times 0,12 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER P4		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,797 \rightarrow 27,133^\circ$
$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -11 \rightarrow 10$	$l = -15 \rightarrow 15$
12554 gemessene Reflexe	2666 unabhängige Reflexe	2287 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0457$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5680$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

2666 Reflexe	0 Restraints	134 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0241$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0498$	
$R_1(I) = 0,0332$	$wR_2(I) = 0,0526$	
$Goof(F^2) = 1,044$	$\Delta D_{max} = 0,388 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,410 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

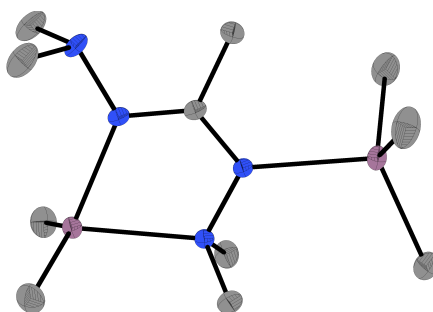
Kommentar

Zur Datensammlung und Verfeinerung wurde das Programm BRUKER XSCANS und für die Datenreduktion BRUKER SHELXTL genutzt.

Tabelle 8.57: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinatodihydridogallium-*N''*-trihydridogallium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
Ga1	0,88759(2)	0,17483(3)	0,00212(2)	0,01178(7)	C1	0,65046(19)	0,2314(2)	0,04809(17)	0,0125(4)
Ga2	0,55673(2)	0,03916(3)	0,22394(2)	0,01710(8)	C2	0,52585(19)	0,2990(2)	0,04219(19)	0,0170(5)
N1	0,79565(16)	0,05680(19)	0,11332(15)	0,0127(4)	C3	0,7739(2)	-0,0938(2)	0,0708(2)	0,0186(5)
N2	0,67554(15)	0,12385(19)	0,12070(15)	0,0133(4)	C4	0,8668(2)	0,0567(3)	0,22626(18)	0,0198(5)
N3	0,73158(16)	0,27730(19)	-0,01740(15)	0,0133(4)	C5	0,7006(2)	0,3408(3)	-0,20772(19)	0,0255(6)
N4	0,69411(17)	0,3930(2)	-0,09333(15)	0,0178(4)	C6	0,7767(2)	0,5164(3)	-0,0677(2)	0,0269(6)

8.4.2 *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinatodimethylindium-*N''*-trimethylindium



Kristalldaten

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{In}_2\text{N}_4$

$a = 13,1361(5) \text{ Å}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1776,09(13) \text{ Å}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1,676 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloser Block

$M = 448,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 11,6767(5) \text{ Å}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 2,586 \text{ mm}^{-1}$

$0,26 \times 0,18 \times 0,17 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, *Pnma*

$c = 11,5792(5) \text{ Å}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 888$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -17 \rightarrow 16$

22450 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0,0325$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$

$k = -15 \rightarrow 15$

2229 unabhängige Reflexe

$C(25,00^\circ) = 1,000$

$Tr_{\text{min}} = 0,6167$

$\Theta = 2,345 \rightarrow 27,936^\circ$

$l = -15 \rightarrow 15$

2009 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 0,7456$

Verfeinerung

2229 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0191$

$R_1(I) = 0,0236$

$Goof(F^2) = 1,181$

8 Restraints

$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0423$

$wR_2(I) = 0,0446$

$\Delta D_{\text{max}} = 0,698 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

109 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0,724 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Kommentar

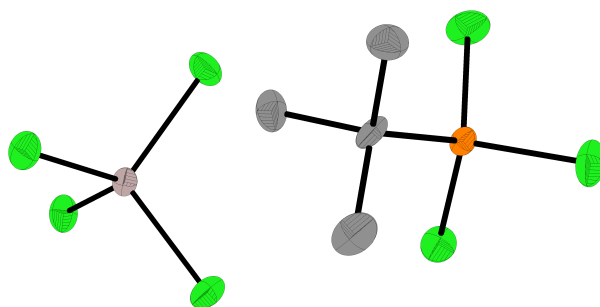
In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbes Molekülfragment, das durch Spiegelung vervollständigt wird. Die Protonen der Methylgruppen, die auf der Spiegelebene liegen, wurden in der

Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Deren Positionen wurden mit den Befehlen DFIX und DANG restrained.

Tabelle 8.58: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-Bisdimethylaminoacetamidinatodimethylindium-*N''*-trimethylindium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,0936(2)	0,2500	0,0941(2)	0,0141(5)	N1	0,21198(17)	0,2500	-0,0576(2)	0,0134(4)
C2	-0,0141(2)	0,2500	0,1376(3)	0,0239(7)	N2	0,10574(18)	0,2500	-0,0203(2)	0,0154(5)
C3	0,22851(16)	0,1456(2)	-0,12717(19)	0,0225(4)	N3	0,17027(17)	0,2500	0,1684(2)	0,0138(5)
C4	0,1821(2)	0,1479(2)	0,3435(2)	0,0292(5)	N4	0,14023(19)	0,2500	0,2887(2)	0,0174(5)
C5	0,38783(18)	0,0805(2)	0,1015(2)	0,0258(5)	In1	0,32392(2)	0,2500	0,09770(2)	0,01412(6)
C6	0,0310(3)	0,2500	-0,3295(3)	0,0268(7)	In2	-0,02766(2)	0,2500	-0,15266(2)	0,01716(6)
C7	-0,1024(2)	0,4102(2)	-0,1046(2)	0,0339(6)					

8.4.3 *tert*-Butyltrichlorphosphoniumtetrachloridoaluminat



Kristalldaten

$\text{C}_4\text{H}_9\text{AlCl}_7\text{P}$	$M = 363,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 7,3848(3) \text{ Å}$	$b = 13,0220(6) \text{ Å}$	$c = 15,1625(7) \text{ Å}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 103,242(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1419,33(11) \text{ Å}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,700 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,532 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 720$
farbloser, weißer Block	$0,31 \times 0,20 \times 0,17 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,086 \rightarrow 27,179^\circ$
$h = -8 \rightarrow 9$	$k = -16 \rightarrow 16$	$l = -19 \rightarrow 19$
35688 gemessene Reflexe	3154 unabhängige Reflexe	2788 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0484$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6644$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

3154 Reflexe	6 Restraints	198 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0296$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0609$	
$R_1(I) = 0,0373$	$wR_2(I) = 0,0636$	
$\text{Goof}(F^2) = 1,221$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,376 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,269 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei halbe Kationenfragmente und ein Anion. Die *tert*-

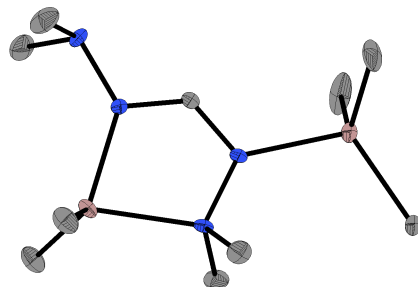
Butyl- und die Trichlorphosphoniumgruppe sind substitutionsfehlgeordnet (für beide Kationen 50/50) verfeinert worden und werden über die kristallographischen Symmetrioperationen vervollständigt. Zur Verfeinerung wurde der SIMU-Restraint verwendet.

Tabelle 8.59: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *tert*-Butyltrichlorphosphoniumtetrachloridoaluminat.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
A11	0,64528(9)	0,21858(5)	0,21784(4)	0,01749(14)	Cl5	1,0887(5)	1,0701(3)	1,1496(2)	0,0253(5)
Cl13	0,91361(8)	0,25264(5)	0,29962(4)	0,02846(14)	Cl4	1,2329(4)	1,1208(2)	0,9746(2)	0,0213(4)
Cl10	0,60506(8)	0,29408(5)	0,08985(4)	0,02720(14)	C1	0,092(4)	0,4710(15)	0,0276(13)	0,022(5)
Cl11	0,62517(9)	0,05640(4)	0,19724(4)	0,02888(14)	C4	0,2239(11)	0,5473(6)	0,0883(6)	0,0279(17)
Cl12	0,43140(8)	0,26701(5)	0,28175(4)	0,02658(14)	C2	0,1969(14)	0,4331(9)	-0,0485(8)	0,028(2)
C6	0,901(2)	0,9522(10)	0,8685(9)	0,021(2)	C3	0,066(3)	0,3738(13)	0,0809(9)	0,033(3)
C7	0,7939(16)	0,9032(8)	1,0108(8)	0,021(2)	Cl3	-0,2810(2)	0,42553(14)	-0,10214(13)	0,0259(4)
C8	0,759(3)	1,0858(14)	0,9549(14)	0,019(3)	Cl1	-0,2434(3)	0,5755(3)	0,0638(2)	0,0299(5)
C5	0,888(4)	0,993(2)	0,967(2)	0,0125(17)	Cl2	-0,0819(7)	0,6376(3)	-0,1048(2)	0,0332(6)
P2	1,1102(12)	1,0181(6)	1,0328(7)	0,0145(7)	P1	-0,1185(11)	0,5253(4)	-0,0261(3)	0,0151(7)
Cl6	1,2659(8)	0,8950(4)	1,0504(4)	0,0239(7)					

8.5 Kristallstrukturanalysen für Susanne Elisa Pulz

8.5.1 *N,N'*-Bisdimethylaminoformamidinatodimethylgallium-*N''*-trimethylgallium



Kristalldaten

$C_5H_{14}GaN_2$	$M = 171,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	orthorhombisch, $Pnma$
$a = 13,0896(6) \text{ \AA}$	$b = 11,4027(5) \text{ \AA}$	$c = 10,8558(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1620,30(13) \text{ \AA}^3$	$Z = 8$	
$\rho_{calc} = 1,409 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 3,311 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 712$
farbloser Block	$0,57 \times 0,33 \times 0,23 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,437 \rightarrow 27,155^\circ$
$h = -16 \rightarrow 16$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -13 \rightarrow 13$
24775 gemessene Reflexe	1883 unabhängige Reflexe	1804 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0274$	$C(25,00^\circ) = 0,997$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,4541$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

1883 Reflexe	9 Restraints	98 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0260$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0701$	
$R_1(I) = 0,0273$	$wR_2(I) = 0,0709$	
$Goof(F^2) = 1,051$	$\Delta D_{max} = 1,507 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,819 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

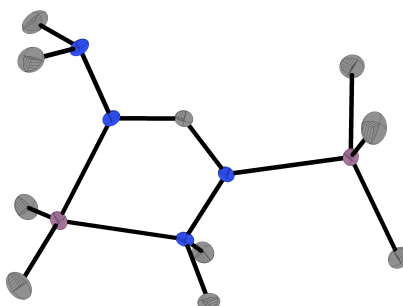
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekülfragment, das durch Spiegelung vervollständigt wird. Das Proton der NCHN-Gruppe wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Die Protonen der Methylgruppe, die auf der Spiegelebene liegt, wurden mithilfe der Befehle DFIX und DANG an deren Positionen restrained. Das entsprechende Kohlenstoffatom wurde mit dem EADP-Befehl constrained.

Tabelle 8.60: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für N,N' -Bisdimethylaminoformamidinatodimethylgallium- N'' -trimethylgallium.

	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,4198(2)	0,2500	0,3999(3)	0,0108(5)	N1	0,29310(17)	0,2500	0,5473(2)	0,0101(4)
C2	0,27089(16)	0,14296(19)	0,62010(19)	0,0175(4)	N2	0,40220(17)	0,2500	0,5196(2)	0,0114(4)
C3	0,35187(19)	0,1444(2)	0,1289(2)	0,0253(5)	N3	0,34904(17)	0,2500	0,3147(2)	0,0109(4)
C4	0,13942(17)	0,0982(2)	0,3634(2)	0,0203(4)	N4	0,38824(19)	0,2500	0,1909(2)	0,0128(5)
C5	0,4816(2)	0,2500	0,8163(3)	0,01325(10)	Ga1	0,20858(2)	0,2500	0,38033(3)	0,01125(10)
C6	0,5969(2)	0,3977(2)	0,5871(2)	0,0344(7)	Ga2	0,52692(2)	0,2500	0,63783(3)	0,01325(10)

8.5.2 N,N' -Bisdimethylaminoformamidinatodimethylindium- N'' -trimethylindium



Kristalldaten

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{In}_2\text{N}_4$	$M = 434,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	orthorhombisch, $Pnma$
$a = 13,0519(6) \text{ \AA}$	$b = 11,6562(6) \text{ \AA}$	$c = 11,0883(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1686,93(14) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,709 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 2,720 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 856$
farblose Nadel	$0,48 \times 0,10 \times 0,09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,410 \rightarrow 27,144^\circ$
$h = -14 \rightarrow 16$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -12 \rightarrow 14$
23049 gemessene Reflexe	1961 unabhängige Reflexe	1867 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0256$	$C(25,00^\circ) = 0,997$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,5349$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

1961 Reflexe	5 Restraints	96 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0149$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0359$	
$R_1(I) = 0,0163$	$wR_2(I) = 0,0364$	
$Goof(F^2) = 1,042$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,326 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,584 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

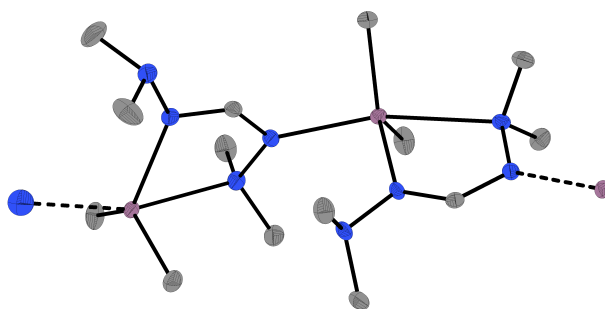
In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekülfragment, das durch Spiegelung vervollständigt wird. Das Proton der $NCHN$ -Gruppe wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop

verfeinert. Die Protonen der Methylgruppe, die auf der Spiegelebene liegt, wurden mithilfe der Befehle DFIX und DANG an deren Positionen restrained.

Tabelle 8.61: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-Bisdimethylaminoformamidinatodimethylindium-*N''*-trimethylindium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,09306(17)	0,2500	0,5988(2)	0,0108(4)	N1	0,21790(14)	0,2500	0,44902(17)	0,0103(4)
C2	0,23694(13)	0,14548(15)	0,37675(14)	0,0157(3)	N2	0,10911(14)	0,2500	0,48102(16)	0,0118(4)
C3	0,15838(15)	0,14708(17)	0,86497(15)	0,0234(4)	N3	0,16296(14)	0,2500	0,68358(17)	0,0120(4)
C4	0,38332(14)	0,07975(15)	0,63462(16)	0,0212(4)	N4	0,12121(15)	0,2500	0,80399(16)	0,0130(4)
C5	0,02529(19)	0,2500	0,1698(2)	0,0200(5)	In1	0,32215(2)	0,2500	0,62146(2)	0,01127(5)
C6	-0,10314(15)	0,09244(17)	0,41834(17)	0,0263(4)	In2	-0,03049(2)	0,2500	0,35611(2)	0,01157(5)

8.5.3 *N,N'*-Bisdimethylaminoformamidinatodimethylindium-polymer



Kristalldaten

$C_{14}H_{38}In_2N_8$	$M = 548,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 9,0510(5) \text{ Å}$	$b = 19,6816(10) \text{ Å}$	$c = 13,2419(6) \text{ Å}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 95,851(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2346,6(2) \text{ Å}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,552 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,978 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1104$
farblose Nadel	$0,45 \times 0,15 \times 0,11 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 115(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,584 \rightarrow 27,193^\circ$
$h = -11 \rightarrow 11$	$k = -25 \rightarrow 24$	$l = -17 \rightarrow 17$
70644 gemessene Reflexe	5200 unabhängige Reflexe	5025 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0222$	$C(25,00^\circ) = 0,995$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5706$	$Tr_{max} = 0,7455$

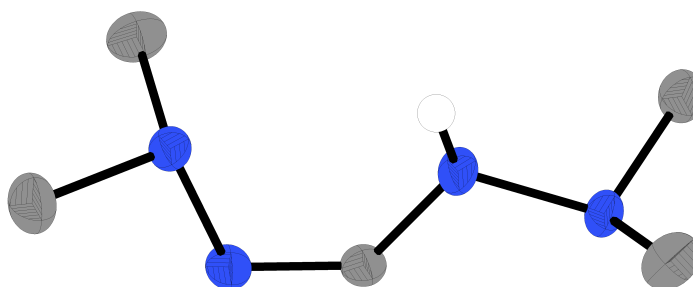
Verfeinerung

5200 Reflexe	0 Restraints	235 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0143$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0360$	
$R_1(I) = 0,0151$	$wR_2(I) = 0,0364$	
$Goof(F^2) = 1,169$	$\Delta D_{max} = 0,393 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,612 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Tabelle 8.62: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für das N,N' -Bisdimethylaminoformamidinatodimethylindiumpolymer.

	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,18384(15)	0,04721(7)	0,36016(10)	0,0145(3)	C13	0,1257(2)	0,17388(8)	0,52309(11)	0,0285(4)
C2	-0,13637(17)	0,00957(8)	0,27349(13)	0,0268(3)	C14	-0,20728(16)	0,20554(8)	0,31983(13)	0,0262(3)
C3	-0,05433(17)	0,08588(8)	0,14785(11)	0,0222(3)	N1	-0,00648(13)	0,04056(6)	0,23286(9)	0,0159(2)
C4	0,3482(2)	-0,09306(9)	0,45784(14)	0,0401(5)	N2	0,07067(13)	0,08058(6)	0,31438(8)	0,0148(2)
C5	0,49833(18)	-0,02602(10)	0,35561(13)	0,0323(4)	N3	0,23519(13)	-0,01384(6)	0,33872(8)	0,0155(2)
C6	0,22053(14)	0,29722(7)	0,26667(10)	0,0128(2)	N4	0,36506(14)	-0,02805(6)	0,40873(9)	0,0198(2)
C7	0,23772(18)	0,21256(8)	0,09530(11)	0,0217(3)	N5	0,17748(12)	0,23294(6)	0,26589(8)	0,0134(2)
C8	0,40627(16)	0,17835(8)	0,24021(12)	0,0227(3)	N6	0,25207(13)	0,18870(6)	0,19990(9)	0,0150(2)
C9	0,57373(16)	-0,13693(8)	0,14118(12)	0,0216(3)	N7	0,32674(12)	-0,15166(6)	0,18181(8)	0,0139(2)
C10	0,37384(18)	-0,15633(8)	0,01006(10)	0,0223(3)	N8	0,43449(13)	-0,17386(6)	0,11373(8)	0,0143(2)
C11	0,29327(17)	0,01864(7)	0,09036(11)	0,0215(3)	In1	0,17457(2)	-0,05066(2)	0,18005(2)	0,01297(3)
C12	-0,01598(16)	-0,11597(8)	0,14311(13)	0,0246(3)	In2	0,02612(2)	0,19126(2)	0,36867(2)	0,01258(3)

8.5.4 N,N' -Bisdimethylaminoformamidin



Kristalldaten

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4$	$M = 130,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 9,1695(3) \text{ \AA}$	$b = 8,8575(3) \text{ \AA}$	$c = 10,2907(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 106,547(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 801,19(5) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,079 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,072 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 288$
farbloser Block	$0,81 \times 0,27 \times 0,22 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 110(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 3,091 \rightarrow 27,147^\circ$
$h = -11 \rightarrow 11$	$k = -11 \rightarrow 11$	$l = -13 \rightarrow 13$
13251 gemessene Reflexe	1768 unabhängige Reflexe	1522 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0353$	$C(25,00^\circ) = 0,996$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6876$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

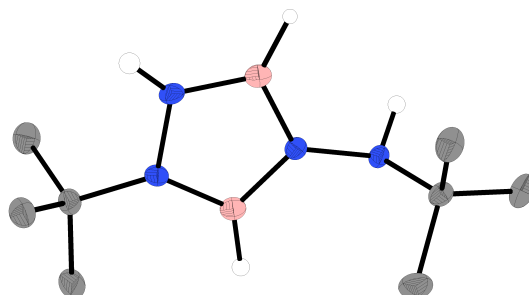
Verfeinerung

1768 Reflexe	0 Restraints	92 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0363$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0904$	
$R_1(I) = 0,0438$	$wR_2(I) = 0,0945$	
$\text{GoodF}(F^2) = 1,051$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,191 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,187 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.63: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-Bisdimethylaminoformamidin.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	1,04688(12)	-0,01189(12)	0,26862(10)	0,0188(2)	N1	0,84647(9)	0,13266(9)	0,15552(8)	0,0178(2)
C2	0,68965(12)	0,13552(14)	0,16049(12)	0,0275(3)	N2	0,90614(10)	-0,01737(10)	0,19993(9)	0,0207(2)
C3	0,85313(14)	0,15422(13)	0,01693(11)	0,0280(3)	N3	1,14079(10)	0,10898(10)	0,29810(9)	0,0218(2)
C4	1,27724(13)	0,15449(13)	0,52671(11)	0,0260(3)	N4	1,28138(9)	0,08524(10)	0,39893(8)	0,0190(2)
C5	1,40355(12)	0,14977(13)	0,35140(11)	0,0252(3)					

8.5.5 1-*tert*-Butyl-4-*tert*-butylaminotriazadiborolidin



Kristalldaten

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_4$	$M = 195,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	orthorhombisch, <i>Pbca</i>
$a = 12,4917(5) \text{ \AA}$	$b = 11,9477(4) \text{ \AA}$	$c = 16,9486(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2529,53(16) \text{ \AA}^3$	$Z = 8$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,029 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,062 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 864$
farblose Nadel	$1,09 \times 0,12 \times 0,11 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,647 \rightarrow 27,137^\circ$
$h = -16 \rightarrow 15$	$k = -13 \rightarrow 15$	$l = -21 \rightarrow 21$
27681 gemessene Reflexe	2782 unabhängige Reflexe	2263 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0556$	$C(25,00^\circ) = 0,997$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,7022$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

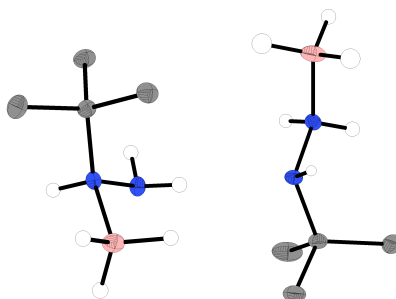
Verfeinerung

2782 Reflexe	0 Restraints	149 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0448$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1003$	
$R_1(I) = 0,0601$	$wR_2(I) = 0,1074$	
$\text{Goof}(F^2) = 1,054$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,264 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,234 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.64: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 1-*tert*-Butyl-4-*tert*-butylamintriazadiborolidin.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,23210(10)	0,75090(11)	0,02916(7)	0,0181(3)	C8	0,02190(11)	0,53509(11)	0,32991(8)	0,0230(3)
C2	0,18731(13)	0,68666(12)	-0,04113(8)	0,0270(3)	B1	0,16278(11)	0,57992(12)	0,11401(8)	0,0162(3)
C3	0,17745(11)	0,86541(11)	0,03410(8)	0,0225(3)	B2	0,23124(11)	0,64701(12)	0,23304(8)	0,0150(3)
C4	0,35356(11)	0,76464(12)	0,02023(8)	0,0239(3)	N1	0,25114(9)	0,72533(9)	0,17366(6)	0,0155(2)
C5	0,03935(10)	0,44513(10)	0,26687(7)	0,0159(3)	N2	0,20908(8)	0,68605(9)	0,10087(6)	0,0152(2)
C6	0,03261(11)	0,32852(11)	0,30321(9)	0,0234(3)	N3	0,17597(8)	0,55558(8)	0,19643(6)	0,0138(2)
C7	-0,04287(11)	0,45734(13)	0,20138(8)	0,0273(3)	N4	0,14878(8)	0,44968(8)	0,23133(6)	0,0138(2)

8.5.6 *tert*-Butylhydrazinboran



Kristalldaten

 $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{BN}_2$
 $M = 101,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

 triklin, $P\bar{1}$
 $a = 6,4605(3) \text{ \AA}$
 $b = 8,5344(4) \text{ \AA}$
 $c = 12,9275(6) \text{ \AA}$
 $\alpha = 85,9450(10)^\circ$
 $\beta = 84,5300(10)^\circ$
 $\gamma = 83,9210(10)^\circ$
 $V = 704,22(6) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $\rho_{\text{calc}} = 0,962 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 $\mu = 0,057 \text{ mm}^{-1}$
 $F(000) = 232$

klarer, farbloser Block

 $0,45 \times 0,10 \times 0,07 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

 $T = 100(2) \text{ K}$
 $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
 $\Theta = 2,404 \rightarrow 27,150^\circ$
 $h = -8 \rightarrow 8$
 $k = -10 \rightarrow 10$
 $l = -16 \rightarrow 16$

24602 gemessene Reflexe

3105 unabhängige Reflexe

 2595 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,0733$
 $C(25,00^\circ) = 0,999$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{\text{min}} = 0,6863$
 $Tr_{\text{max}} = 0,7455$

Verfeinerung

3105 Reflexe

0 Restraints

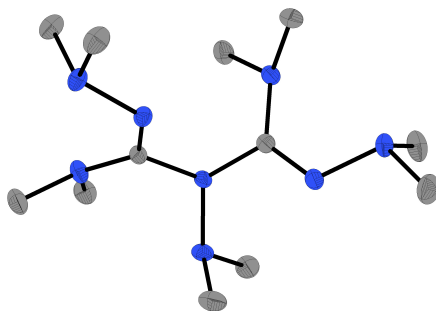
181 Parameter

 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0407$
 $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0960$
 $R_1(I) = 0,0528$
 $wR_2(I) = 0,1007$
 $Goof(F^2) = 1,046$
 $\Delta D_{\text{max}} = 0,269 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
 $\Delta D_{\text{min}} = -0,220 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.65: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *tert*-Butylhydrazinboran.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,33816(16)	0,76405(12)	0,63264(8)	0,0134(2)	C8	0,50207(17)	0,15052(13)	0,82229(9)	0,0189(2)
C2	0,17337(17)	0,85261(14)	0,56681(9)	0,0198(2)	B1	0,18618(19)	0,48119(15)	0,63775(10)	0,0163(3)
C3	0,26646(17)	0,76457(13)	0,74828(8)	0,0171(2)	B2	0,7938(2)	0,61860(15)	0,91932(10)	0,0195(3)
C4	0,54268(17)	0,83990(13)	0,60983(9)	0,0178(2)	N1	0,36767(13)	0,59444(10)	0,59844(7)	0,01156(19)
C5	0,71062(16)	0,20070(12)	0,84697(8)	0,0142(2)	N2	0,56525(14)	0,50404(11)	0,61967(7)	0,0130(2)
C6	0,7660(2)	0,12175(14)	0,95210(10)	0,0274(3)	N3	0,85745(14)	0,44861(11)	0,87390(7)	0,0123(2)
C7	0,87934(19)	0,15574(15)	0,76061(10)	0,0267(3)	N4	0,67731(13)	0,37588(10)	0,84756(7)	0,01144(19)

8.5.7 2,2-Decamethylhydrazin-1,1-bis(carbohydrazondimethylamid)



Kristalldaten

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8$	$M = 286,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 6,0861(3) \text{ Å}$	$b = 8,9266(5) \text{ Å}$	$c = 16,1573(9) \text{ Å}$
$\alpha = 89,3747(18)^\circ$	$\beta = 83,1362(18)^\circ$	$\gamma = 75,7141(17)^\circ$
$V = 844,40(8) \text{ Å}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,127 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,074 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 316$
farbloser Block	$0,38 \times 0,30 \times 0,25 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,355 \rightarrow 27,212^\circ$
$h = -7 \rightarrow 7$	$k = -11 \rightarrow 10$	$l = -20 \rightarrow 20$
22276 gemessene Reflexe	3265 unabhängige Reflexe	3265 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0251$	$C(25,00^\circ) = 0,994$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,7209$	$Tr_{\text{max}} = 0,7455$

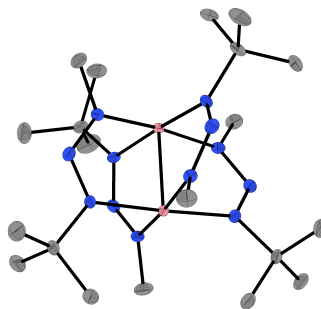
Verfeinerung

3737 Reflexe	0 Restraints	191 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0391$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0934$	
$R_1(I) = 0,0474$	$wR_2(I) = 0,0981$	
$Goof(F^2) = 1,055$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,230 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,201 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Tabelle 8.66: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 2,2-Decamethylhydrazin-1,1-bis(carbohydrazondimethylamid).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,19233(17)	0,82502(12)	0,21019(6)	0,0132(2)	C11	0,3867(2)	0,30046(14)	0,37935(8)	0,0254(3)
C2	0,30229(17)	0,57916(12)	0,27800(6)	0,0131(2)	C12	0,7358(2)	0,37274(15)	0,39007(8)	0,0264(3)
C3	-0,21806(18)	0,95862(14)	0,23995(7)	0,0207(2)	N1	0,01233(15)	0,94945(10)	0,19926(6)	0,0164(2)
C4	0,0632(2)	1,09882(13)	0,18241(8)	0,0219(2)	N2	0,38478(15)	0,77907(10)	0,16349(5)	0,01384(19)
C5	0,25397(19)	0,83218(14)	0,02811(7)	0,0209(2)	N3	0,41370(15)	0,85387(11)	0,08517(5)	0,0154(2)
C6	0,64770(19)	0,78553(15)	0,04828(7)	0,0215(2)	N4	0,16254(15)	0,73280(10)	0,28039(5)	0,01331(19)
C7	0,2791(2)	0,86847(14)	0,39107(7)	0,0234(3)	N5	0,09486(16)	0,82079(11)	0,35628(5)	0,0162(2)
C8	-0,0418(2)	0,74730(14)	0,41607(7)	0,0212(2)	N6	0,25531(15)	0,48105(10)	0,22008(6)	0,0155(2)
C9	0,04568(19)	0,52556(13)	0,18054(7)	0,0207(2)	N7	0,44389(15)	0,54357(10)	0,33245(5)	0,0152(2)
C10	0,4502(2)	0,39049(13)	0,16556(7)	0,0204(2)	N8	0,55127(15)	0,38088(11)	0,33893(6)	0,0167(2)

8.5.8 Tetrakis(*tert*-butylmethyltriazenido)dicobalt



Kristalldaten

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{N}_{12}$	$M = 574,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1$
$a = 8,6813(3) \text{ Å}$	$b = 14,0930(4) \text{ Å}$	$c = 11,8788(4) \text{ Å}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 97,337(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1441,42(8) \text{ Å}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,324 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,181 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 612$
rote Nadel	$0,17 \times 0,07 \times 0,07 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$	$\Theta = 2,253 \rightarrow 30,090^\circ$
$h = -12 \rightarrow 12$	$k = -19 \rightarrow 19$	$l = -16 \rightarrow 16$
49644 gemessene Reflexe	8312 unabhängige Reflexe	7218 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0665$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6845$	$Tr_{\text{max}} = 0,7460$

Verfeinerung

8312 Reflexe	1 Restraints	324 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0329$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0528$	
$R_1(I) = 0,0481$	$wR_2(I) = 0,0560$	
$\text{GoodF}(F^2) = 1,053$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,338 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,511 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

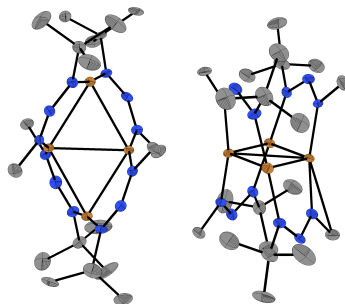
Kommentar

Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (65/35) verfeinert. Zur Unterdrückung zweier Fremdreflexe wurde der OMIT-Befehl eingesetzt.

Tabelle 8.67: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrakis(*tert*-butylmethyltriazenido)cobalt.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
C1	0,8850(3)	0,7355(2)	0,7544(2)	0,0141(6)	C18	0,4862(4)	0,5340(2)	0,3495(2)	0,0293(8)
C2	0,7886(3)	0,7619(2)	0,8477(3)	0,0212(6)	C19	0,7662(4)	0,5845(2)	0,3826(3)	0,0289(7)
C3	1,0560(3)	0,7579(2)	0,7944(3)	0,0283(7)	C20	0,4109(3)	0,6619(2)	0,6979(2)	0,0166(6)
C4	0,8282(4)	0,7896(2)	0,6465(3)	0,0285(7)	Co1	0,70364(4)	0,55517(2)	0,78739(3)	0,00812(8)
C5	1,0745(3)	0,4664(2)	0,6017(3)	0,0205(6)	Co2	0,74523(4)	0,44516(2)	0,65699(3)	0,00857(8)
C6	0,8825(3)	0,2652(2)	0,7689(2)	0,0138(6)	N1	0,8620(3)	0,63196(16)	0,73270(18)	0,0102(5)
C7	0,7704(3)	0,2103(2)	0,8342(2)	0,0197(6)	N2	0,9657(3)	0,59546(17)	0,67737(19)	0,0128(5)
C8	1,0507(3)	0,2433(2)	0,8162(2)	0,0191(6)	N3	0,9402(3)	0,50817(17)	0,64485(19)	0,0117(5)
C9	0,8568(3)	0,2390(2)	0,6434(2)	0,0188(6)	N4	0,8494(3)	0,36874(16)	0,77702(18)	0,0112(5)
C10	0,9427(3)	0,5326(2)	0,9930(2)	0,0171(6)	N5	0,9032(3)	0,40478(16)	0,87374(19)	0,0115(5)
C11	0,4870(3)	0,4807(2)	0,9486(2)	0,0151(6)	N6	0,8623(2)	0,49231(16)	0,88898(18)	0,0107(5)
C12	0,5711(4)	0,4078(2)	1,0300(2)	0,0205(6)	N7	0,5493(2)	0,47314(15)	0,83746(18)	0,0109(5)
C13	0,3117(3)	0,4624(2)	0,9354(2)	0,0251(7)	N8	0,4824(3)	0,40893(16)	0,7722(2)	0,0131(5)
C14	0,5187(3)	0,5814(2)	0,9920(2)	0,0195(6)	N9	0,5466(3)	0,39190(16)	0,68073(19)	0,0109(5)
C15	0,4455(3)	0,3352(2)	0,6000(2)	0,0189(6)	N10	0,6388(3)	0,52595(15)	0,54203(18)	0,0112(5)
C16	0,6458(3)	0,5156(2)	0,4180(2)	0,0177(6)	N11	0,5418(3)	0,58940(16)	0,56644(19)	0,0122(5)
C17	0,6951(4)	0,4137(2)	0,3983(2)	0,0225(7)	N12	0,5459(2)	0,60695(16)	0,67452(18)	0,0103(5)

8.5.9 Tetrakis(*tert*-butylmethyltriazenido)tetrakupfer



Kristalldaten



$$a = 12,3293(7) \text{ Å}$$

$$\alpha = 88,987(2)^\circ$$

$$V = 3205,1(3) \text{ Å}^3$$

$$\rho_{\text{calc}} = 1,473 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

gelbe Nadeln

$$M = 710,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$b = 13,9044(8) \text{ Å}$$

$$\beta = 88,870(2)^\circ$$

$$Z = 4$$

$$\mu = 2,648 \text{ mm}^{-1}$$

$$0,45 \times 0,21 \times 0,13 \text{ mm}^3$$

triklin, $P\bar{1}$

$$c = 19,1840(11) \text{ Å}$$

$$\gamma = 77,121(2)^\circ$$

$$F(000) = 1472$$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$$T = 100(2) \text{ K}$$

$$h = -17 \rightarrow 17$$

20188 gemessene Reflexe

$$R_{\text{int}} = -$$

Absorptionskorrektur: Multi-scan

$$\lambda = 0,71073 \text{ Å}$$

$$k = -19 \rightarrow 19$$

20188 unabhängige Reflexe

$$C(25,00^\circ) = 0,983$$

$$Tr_{\text{min}} = 0,595614$$

$$\Theta = 2,241 \rightarrow 30,594^\circ$$

$$l = 0 \rightarrow 27$$

16216 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$$Tr_{\text{max}} = 0,746070$$

Verfeinerung

20188 Reflexe

Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,003$

$$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0677$$

$$R_1(I) = 0,1087$$

$$Goof(F^2) = 1,144$$

140 Restraints

$$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1424$$

$$wR_2(I) = 0,1585$$

$$\Delta D_{\text{max}} = 0,858 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$$

722 Parameter

$$\Delta D_{\text{min}} = -0,892 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$$

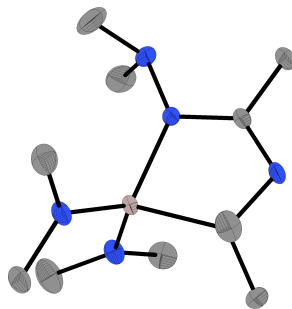
Kommentar

Die Daten wurden als nicht-meroedrischer Zwilling (48/52) integriert und verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Formeleinheiten. Eine *tert*-Butylgruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (60/40). Diese Gruppe wurde mit den Befehlen RIGU, SIMU und DFIX restrained.

Tabelle 8.68: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tetrakis(*tert*-butylmethyltriazenido)tetrakupfer.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C1	0,0637(7)	0,1452(6)	0,1272(5)	0,0222(18)	Cu3	0,32716(8)	0,26029(6)	0,25085(5)	0,0116(2)
C2	0,2896(7)	-0,0730(5)	0,2711(5)	0,0166(17)	Cu4	0,18644(8)	0,38730(7)	0,16960(5)	0,0119(2)
C3	0,3879(7)	-0,0797(6)	0,3196(5)	0,022(2)	Cu5	0,60761(8)	0,25865(6)	0,24899(5)	0,0118(2)
C4	0,3307(8)	-0,1227(6)	0,2027(5)	0,025(2)	Cu6	0,69380(8)	0,36986(7)	0,33403(6)	0,0147(2)
C5	0,2024(8)	-0,1218(6)	0,3032(5)	0,028(2)	Cu7	0,83218(8)	0,25134(7)	0,24709(5)	0,0119(2)
C6	0,2514(7)	0,1745(6)	0,4784(4)	0,0190(17)	Cu8	0,74784(8)	0,13844(7)	0,16282(5)	0,0129(2)
C7	0,3643(9)	0,1283(10)	0,5074(6)	0,047(3)	N1	0,1232(5)	0,1409(5)	0,1921(4)	0,0125(13)
C8	0,1787(9)	0,0992(7)	0,4775(6)	0,035(3)	N2	0,1789(5)	0,0511(5)	0,2043(4)	0,0145(14)
C9	0,1918(10)	0,2623(7)	0,5230(5)	0,034(2)	N3	0,2395(5)	0,0341(5)	0,2604(4)	0,0156(14)
C10	0,3558(7)	0,4141(6)	0,3435(5)	0,0221(19)	N4	0,2661(5)	0,2056(5)	0,4037(4)	0,0149(14)
C11	0,0018(7)	0,3569(6)	0,3697(5)	0,0207(18)	N5	0,2995(5)	0,2894(5)	0,4002(4)	0,0137(14)
C12	0,1039(7)	0,5875(5)	0,2241(5)	0,0196(18)	N6	0,3241(5)	0,3186(4)	0,3389(4)	0,0125(13)
C13	0,2149(8)	0,6010(6)	0,1940(6)	0,030(2)	N7	0,3649(5)	0,1999(5)	0,1632(4)	0,0172(14)
C14	0,0109(8)	0,6235(6)	0,1716(6)	0,031(2)	N8	0,3324(6)	0,2299(5)	0,1012(4)	0,0169(14)
C15	0,0782(8)	0,6440(6)	0,2928(5)	0,028(2)	N9	0,2565(5)	0,3114(5)	0,0950(4)	0,0155(14)
C16	0,4496(7)	0,1070(6)	0,1610(5)	0,0219(19)	N10	0,0595(5)	0,3662(5)	0,3026(4)	0,0128(13)
C17	0,2347(7)	0,3409(6)	0,0206(4)	0,0189(17)	N11	0,0628(5)	0,4580(5)	0,2915(4)	0,0130(13)
C18	0,2111(13)	0,2563(9)	-0,0213(6)	0,059(4)	N12	0,1128(5)	0,4788(4)	0,2352(3)	0,0116(13)
C19	0,3321(9)	0,3782(10)	-0,0094(6)	0,051(4)	N13	0,5649(6)	0,3816(5)	0,2019(4)	0,0160(14)
C20	0,1309(10)	0,4227(9)	0,0196(6)	0,050(3)	N14	0,5757(5)	0,4686(5)	0,2185(4)	0,0166(14)
C21	0,5035(7)	0,3859(6)	0,1379(5)	0,0234(19)	N15	0,6309(6)	0,4746(5)	0,2752(4)	0,0164(14)
C22	0,6301(8)	0,5790(6)	0,2918(5)	0,026(2)	N16	0,7560(6)	0,2780(5)	0,4035(4)	0,0163(14)
C23	0,6248(10)	0,6457(7)	0,2282(6)	0,038(3)	N17	0,8295(6)	0,1968(5)	0,3942(4)	0,0210(16)
C24	0,5306(10)	0,6159(7)	0,3405(8)	0,050(4)	N18	0,8648(5)	0,1776(5)	0,3307(4)	0,0139(13)
C25	0,7364(9)	0,5779(7)	0,3315(6)	0,036(2)	N19	0,8325(5)	0,3241(5)	0,1629(4)	0,0139(13)
C30	0,9468(7)	0,0837(6)	0,3284(5)	0,0198(17)	N20	0,8074(6)	0,3052(5)	0,1001(4)	0,0159(14)
C31	0,8661(7)	0,4183(6)	0,1643(5)	0,0222(19)	N21	0,7700(6)	0,2261(5)	0,0916(4)	0,0142(14)
C32	0,7550(7)	0,2077(7)	0,0153(5)	0,0227(19)	N22	0,6178(5)	0,1381(4)	0,2974(4)	0,0132(13)
C33	0,7015(10)	0,3012(8)	-0,0224(6)	0,039(3)	N23	0,6670(6)	0,0489(5)	0,2819(4)	0,0180(15)
C34	0,8683(9)	0,1630(10)	-0,0183(6)	0,042(3)	N24	0,7292(5)	0,0375(4)	0,2251(4)	0,0130(13)
C35	0,6770(10)	0,1366(8)	0,0123(6)	0,039(3)	C28A	0,714(2)	0,204(2)	0,5141(15)	0,036(4)
C36	0,5535(7)	0,1368(7)	0,3634(5)	0,025(2)	C29A	0,8148(19)	0,3391(19)	0,5103(11)	0,039(4)
C37	0,7716(8)	-0,0691(6)	0,2075(5)	0,024(2)	C27A	0,6126(18)	0,3711(15)	0,4806(10)	0,034(4)
C38	0,6797(8)	-0,1038(6)	0,1706(6)	0,029(2)	C26A	0,726(3)	0,297(3)	0,478(3)	0,031(3)
C39	0,8041(9)	-0,1320(7)	0,2726(6)	0,036(2)	C29B	0,844(3)	0,292(3)	0,5183(16)	0,036(4)
C40	0,8722(8)	-0,0754(6)	0,1591(6)	0,029(2)	C27B	0,658(3)	0,394(2)	0,4894(16)	0,038(4)
Cu1	0,10747(8)	0,25420(6)	0,24726(5)	0,0114(2)	C28B	0,679(3)	0,214(3)	0,516(2)	0,031(4)
Cu2	0,24914(8)	0,12838(7)	0,32845(5)	0,0123(2)	C26B	0,734(5)	0,292(4)	0,482(5)	0,031(3)

8.5.10 *N,N'*-Bis(dimethylamino)acetamidinatobis(dimethylamido)aluminium



Kristalldaten

$C_{10}H_{27}AlN_6$	$M = 258,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 12,3092(5) \text{ \AA}$	$b = 9,1762(4) \text{ \AA}$	$c = 13,9738(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 100,4660(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1552,10(11) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,106 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,123 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 568$
farbloser Block	$0,48 \times 0,32 \times 0,30 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

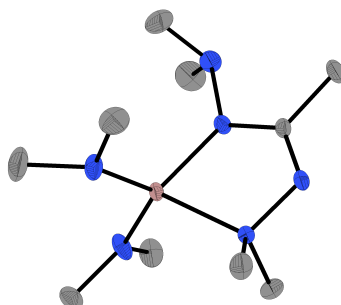
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,436 \rightarrow 27,166^\circ$
$h = -15 \rightarrow 15$	$k = -11 \rightarrow 11$	$l = -17 \rightarrow 16$
51488 gemessene Reflexe	3441 unabhängige Reflexe	3059 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0467$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7217$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

3441 Reflexe	0 Restraints	163 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0293$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0784$	
$R_1(I) = 0,0344$	$wR_2(I) = 0,0811$	
$Goof(F^2) = 1,018$	$\Delta D_{max} = 0,258 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,201 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.69: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-Bis(dimethylamino)acetamidatobis(dimethylamido)aluminium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,66907(11)	0,47356(15)	-0,20103(10)	0,0345(3)	C10	0,48096(10)	0,22418(17)	-0,04192(10)	0,0367(3)
C2	0,77517(13)	0,63204(13)	-0,08189(10)	0,0378(3)	N1	0,77537(8)	0,49846(10)	-0,13758(7)	0,0213(2)
C3	0,88340(8)	0,29073(11)	-0,09219(7)	0,0142(2)	N2	0,80093(7)	0,37680(9)	-0,07192(6)	0,01538(18)
C4	0,94817(9)	0,33224(13)	-0,16904(8)	0,0224(2)	N3	0,91128(7)	0,16785(10)	-0,04729(6)	0,01675(18)
C5	0,91921(9)	0,17750(14)	0,12263(8)	0,0249(2)	N4	0,84395(7)	0,14399(9)	0,02909(6)	0,01455(18)
C6	0,81781(10)	-0,01375(12)	0,02788(9)	0,0242(2)	N5	0,70111(7)	0,36945(10)	0,11925(6)	0,01881(19)
C7	0,76728(10)	0,49013(13)	0,16338(9)	0,0273(3)	N6	0,59257(7)	0,19364(10)	-0,05546(6)	0,01935(19)
C8	0,63196(10)	0,31498(14)	0,18491(8)	0,0252(2)	Al1	0,71508(2)	0,28167(3)	0,00747(2)	0,01273(9)
C9	0,59156(10)	0,10610(14)	-0,14207(8)	0,0280(3)					

8.5.11 *N,N'*-Bis(dimethylamino)acetamidatobis(dimethylamido)-gallium

Kristalldaten

$C_{10}H_{27}GaN_6$	$M = 301,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 12,3655(6) \text{ \AA}$	$b = 9,1273(5) \text{ \AA}$	$c = 14,0334(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 100,194(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1558,86(14) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,283 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,758 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 640$
farbloser Block	$0,54 \times 0,43 \times 0,36 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,418 \rightarrow 27,166^\circ$
$h = -15 \rightarrow 15$	$k = -11 \rightarrow 11$	$l = -18 \rightarrow 16$
43154 gemessene Reflexe	3458 unabhängige Reflexe	3184 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0399$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5668$	$Tr_{max} = 0,7455$

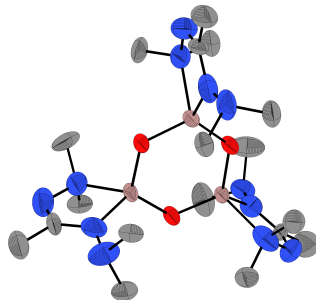
Verfeinerung

3458 Reflexe	0 Restraints	163 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0174$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0446$	
$R_1(I) = 0,0199$	$wR_2(I) = 0,0455$	
$GoodF(F^2) = 1,092$	$\Delta D_{max} = 0,245 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,377 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.70: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für N,N' -Bis(dimethylamino)acetamidinatobis(dimethylamido)gallium.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,88377(9)	0,20666(12)	-0,09206(8)	0,0134(2)	C8	0,63064(11)	0,17463(15)	0,18732(9)	0,0238(3)
C2	0,94789(10)	0,16736(14)	-0,16972(9)	0,0207(2)	N1	0,84666(7)	0,35251(11)	0,03059(6)	0,01406(18)
C3	0,82132(11)	0,51087(13)	0,03157(10)	0,0232(3)	N2	0,91161(8)	0,32928(11)	-0,04650(7)	0,0162(2)
C4	0,92052(11)	0,31432(16)	0,12271(9)	0,0247(3)	N3	0,80341(8)	0,11778(10)	-0,07216(7)	0,01507(19)
C5	0,77252(14)	-0,13677(15)	-0,08471(11)	0,0353(3)	N4	0,77603(9)	-0,00166(11)	-0,13901(7)	0,0210(2)
C6	0,67109(12)	0,02762(16)	-0,20177(10)	0,0323(3)	N5	0,69805(9)	0,11852(12)	0,12127(7)	0,0213(2)
C9	0,59047(12)	0,39554(15)	-0,13969(9)	0,0278(3)	N6	0,59033(8)	0,31357(12)	-0,05143(8)	0,0199(2)
C10	0,47998(11)	0,2719(2)	-0,04126(12)	0,0374(4)	Ga1	0,71257(2)	0,21272(2)	0,00857(2)	0,01174(5)
C7	0,76751(11)	0,00036(15)	0,16370(10)	0,0271(3)					

8.5.12 Tri- μ -oxo-tri{ N,N' -bis(dimethylamino)acetamidinato}tri-gallium



Kristalldaten

$C_{18}H_{45}Ga_3N_{12}O_3$	$M = 686,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	orthorhombisch, $Pnma$
$a = 16,1304(8) \text{ \AA}$	$b = 16,5330(8) \text{ \AA}$	$c = 11,6052(6) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3094,9(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,474 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 2,632 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1416$
farblose Platte	$0,30 \times 0,20 \times 0,13 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,464 \rightarrow 27,132^\circ$
$h = -20 \rightarrow 20$	$k = -21 \rightarrow 21$	$l = -14 \rightarrow 12$
30271 gemessene Reflexe	3527 unabhängige Reflexe	2893 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0505$	$C(25,00^\circ) = 0,997$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6285$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

3527 Reflexe	5 Restraints	182 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0922$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1977$	
$R_1(I) = 0,1114$	$wR_2(I) = 0,2083$	
$Goof(F^2) = 1,072$	$\Delta D_{max} = 2,253 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -1,521 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

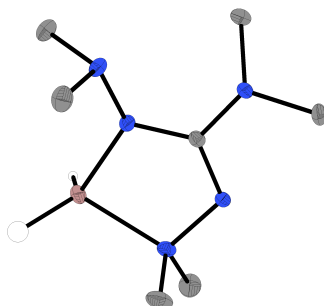
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekülfragment, das durch eine Spiegelung vervollständigt wird. Die Protonen der Methylgruppe auf der Spiegelebene wurden in der Fourierkarte gefunden, mit den Befehlen DFIX sowie DANG an deren Position restrained und isotrop verfeinert.

Tabelle 8.71: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Tri- μ -oxo-tri{ N,N' -bis(dimethylamino)acetamidinato}trigallium.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,3817(6)	0,5256(5)	0,2681(9)	0,044(2)	N2	0,4385(8)	0,5272(6)	0,3510(10)	0,082(3)
C2	0,3178(8)	0,4647(7)	0,2862(12)	0,079	N3	0,3861(6)	0,5737(6)	0,1758(10)	0,071(3)
C3	0,5113(8)	0,6314(7)	0,4375(8)	0,073(4)	N4	0,3311(6)	0,5636(6)	0,0909(9)	0,074(3)
C4	0,5810(6)	0,5380(7)	0,3129(9)	0,056(3)	N5	0,5540(8)	0,7500	-0,1723(14)	0,068(4)
C5	0,2907(6)	0,6397(5)	0,0574(9)	0,047(2)	N6	0,6291(9)	0,7500	-0,2329(11)	0,064(3)
C6	0,3717(7)	0,5264(6)	-0,0076(9)	0,059(3)	N7	0,6898(7)	0,7500	-0,0488(12)	0,055(3)
C7	0,6955(7)	0,7500	-0,1618(10)	0,037(3)	N8	0,7576(10)	0,7500	0,0183(12)	0,068(4)
C8	0,7746(14)	0,7500	-0,2239(13)	0,094	O1	0,5445(3)	0,6575(3)	0,0733(5)	0,0408(14)
C9	0,5066(7)	0,8223(6)	-0,2124(9)	0,057(3)	O2	0,4315(5)	0,7500	0,2377(8)	0,040(2)
C10	0,7599(7)	0,6777(8)	0,0906(13)	0,086(4)	Ga1	0,58079(8)	0,7500	0,01039(11)	0,0330(3)
N1	0,5034(7)	0,5847(6)	0,3313(9)	0,072(3)	Ga12	0,46639(6)	0,65474(5)	0,18324(9)	0,0375(3)

8.5.13 *N,N'*-Bis(dimethylamino)guanidinatodihydrogallium



Kristalldaten

$C_7H_{20}GaN_5$	$M = 244,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, Cc
$a = 14,4433(6) \text{ \AA}$	$b = 9,3757(4) \text{ \AA}$	$c = 8,8199(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 96,3620(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1187,00(9) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,365 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 2,288 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 512$
farbloser Block	$0,65 \times 0,35 \times 0,31 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,595 \rightarrow 29,620^\circ$
$h = -20 \rightarrow 20$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -12 \rightarrow 11$
11754 gemessene Reflexe	3126 unabhängige Reflexe	3074 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0278$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,5020$	$Tr_{max} = 0,7459$

Verfeinerung

3126 Reflexe	2 Restraints	133 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0176$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0418$	
$R_1(I) = 0,0181$	$wR_2(I) = 0,0420$	
$GoodF(F^2) = 1,052$	$\Delta D_{max} = 0,203 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,439 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
$x = 0,027(11)$		

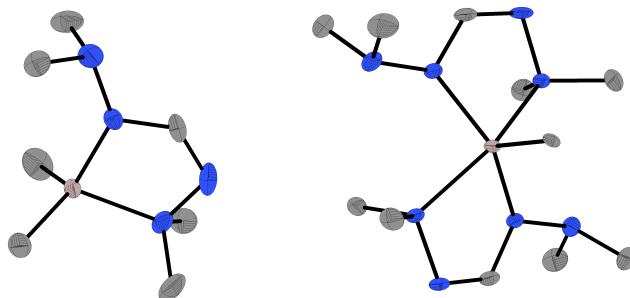
Kommentar

Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (97/3) verfeinert.

Tabelle 8.72: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-Bis(dimethylamino)guanidinatodihydrogallium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,58978(12)	0,28959(17)	0,45947(19)	0,0102(3)	Ga1	0,45048(3)	0,13041(2)	0,56344(3)	0,01358(6)
C2	0,56978(15)	0,2704(2)	0,8092(2)	0,0208(4)	N1	0,57665(11)	0,16777(16)	0,68325(18)	0,0122(3)
C3	0,62363(14)	0,0361(2)	0,7443(3)	0,0210(4)	N2	0,63851(10)	0,23131(15)	0,57947(17)	0,0115(3)
C4	0,37273(13)	0,2895(2)	0,2349(2)	0,0175(4)	N3	0,49661(10)	0,26766(16)	0,42657(17)	0,0120(3)
C5	0,40174(14)	0,4726(2)	0,4243(2)	0,0187(4)	N4	0,44428(12)	0,36855(14)	0,3300(2)	0,0129(3)
C6	0,62179(15)	0,35391(19)	0,2019(2)	0,0151(4)	N5	0,63816(12)	0,37404(14)	0,3672(2)	0,0114(3)
C7	0,73570(13)	0,4036(2)	0,4188(2)	0,0157(3)					

8.5.14 Bis{ *N,N'*-bis(dimethyl)formamidinato }methylaluminium- um und *N,N'*-Bis(dimethyl)formamidinatodimethylaluminium-



Kristalldaten

$C_{18}H_{48}Al_2N_{12}$	$M = 486,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 8,6327(5) \text{ \AA}$	$b = 30,5338(12) \text{ \AA}$	$c = 11,6406(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 110,0680(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2882,0(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,122 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,129 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1064$
farblose Nadel	$0,39 \times 0,18 \times 0,13 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,291 \rightarrow 27,923^\circ$
$h = -11 \rightarrow 11$	$k = -40 \rightarrow 40$	$l = -14 \rightarrow 14$
39496 gemessene Reflexe	6867 unabhängige Reflexe	4976 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0951$	$C(25,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7078$	$Tr_{max} = 0,7456$

Verfeinerung

6867 Reflexe	138 Restraints	431 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,002$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0566$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1099$	
$R_1(I) = 0,0923$	$wR_2(I) = 0,1212$	
$Goof(F^2) = 1,067$	$\Delta D_{max} = 0,357 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,351 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

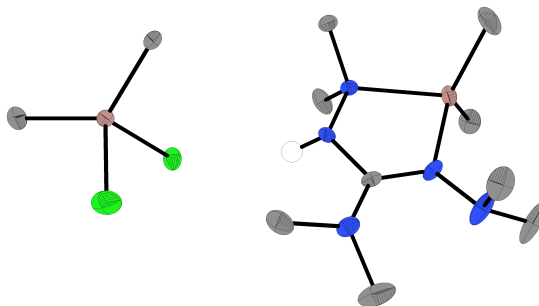
Kommentar

Das *N,N'*-Bis(dimethyl)formamidinatodimethylaluminiummolekül wurde fehlgeordnet verfeinert (78/22). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints SIMU und SAME verwendet. Die Protonen der *NCHN*-Gruppen wurden in der Fourierkarte gefunden und mit den Restraints DFIX und DANG an deren Position restrained.

Tabelle 8.73: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis{*N,N'*-bis(dimethyl)formamidinato}methylaluminium und *N,N'*-Bis(dimethyl)formamidinato-dimethylaluminium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
Al1	0,62697(6)	0,83319(2)	0,21001(5)	0,01047(13)	N10	0,6016(3)	0,63875(7)	0,3245(2)	0,0308(7)
N1	0,50628(18)	0,84793(5)	0,31524(14)	0,0124(3)	N11	0,5220(3)	0,60450(9)	0,3766(2)	0,0240(6)
N3	0,44303(18)	0,78386(5)	0,16663(14)	0,0131(3)	N12	0,8288(3)	0,56456(8)	0,2049(2)	0,0267(6)
N5	0,79605(19)	0,79388(5)	0,20113(15)	0,0143(3)	C12	0,6971(10)	0,61998(13)	0,2740(7)	0,0205(15)
N7	0,84359(19)	0,86479(5)	0,32356(15)	0,0149(3)	C13	0,5913(7)	0,6113(3)	0,5128(5)	0,0343(13)
N2	0,30182(19)	0,79955(5)	0,19975(15)	0,0167(4)	C14	0,3441(6)	0,61456(15)	0,3330(6)	0,0486(15)
N8	0,7734(2)	0,75544(5)	0,12420(15)	0,0192(4)	C15	0,9619(6)	0,5414(2)	0,2931(7)	0,0358(11)
N4	0,5314(2)	0,88596(5)	0,39400(15)	0,0165(4)	C16	0,7494(5)	0,53715(18)	0,0987(4)	0,0262(9)
N6	0,9817(2)	0,85095(6)	0,28428(17)	0,0221(4)	C17	0,3820(12)	0,5188(4)	0,2065(10)	0,0311(14)
C11	0,5634(2)	0,87176(6)	0,06139(16)	0,0094(3)	C18	0,7074(13)	0,5087(3)	0,4678(7)	0,042(2)
C6	0,3511(2)	0,83155(6)	0,27593(17)	0,0147(4)	Al2A	0,6037(15)	0,5399(3)	0,3114(12)	0,0182(18)
C1	0,9420(2)	0,81438(7)	0,22556(19)	0,0187(4)	N9A	0,6078(9)	0,6007(2)	0,3325(6)	0,0156(19)
C2	0,8943(2)	0,85156(7)	0,45398(18)	0,0218(4)	N10A	0,7658(10)	0,6018(2)	0,2032(7)	0,021(2)
C7	0,3716(2)	0,77179(7)	0,03627(18)	0,0208(4)	N11A	0,7586(10)	0,5543(3)	0,2208(8)	0,0238(13)
C8	0,4992(2)	0,74352(6)	0,24059(19)	0,0196(4)	N12A	0,5253(10)	0,6297(3)	0,3883(8)	0,026(2)
C3	0,8417(3)	0,91314(6)	0,3166(2)	0,0226(5)	C12A	0,671(4)	0,6208(4)	0,256(3)	0,022(3)
C9	0,5038(3)	0,87532(7)	0,50766(19)	0,0260(5)	C13A	0,931(2)	0,5365(9)	0,285(3)	0,0305(19)
C5	0,8903(3)	0,72113(7)	0,1863(2)	0,0273(5)	C14A	0,6987(17)	0,5351(7)	0,0946(15)	0,0208(18)
C10	0,4276(3)	0,92274(7)	0,3317(2)	0,0246(5)	C15A	0,551(3)	0,6159(10)	0,5090(17)	0,027(3)
C4	0,7844(3)	0,76556(8)	0,0046(2)	0,0298(5)	C16A	0,3475(19)	0,6296(5)	0,3171(19)	0,035(3)
Al2	0,5775(4)	0,54469(9)	0,3281(3)	0,0157(5)	C17A	0,390(4)	0,5189(13)	0,199(4)	0,029(4)
N9	0,7104(3)	0,57682(7)	0,26086(19)	0,0176(5)	C18A	0,695(4)	0,5090(10)	0,467(2)	0,032(6)

8.5.15 Bis(*N,N'*-dimethylamino)-*H*-dimethylguanidato)dimethylgalliumdichloridodimethylgallat



Kristalldaten

C₁₁H₃₁Cl₂Ga₂N₅

M = 443,75 g·mol⁻¹

monoklin, *P*2₁/*c*

a = 9,8568(5) Å

b = 10,4669(6) Å

c = 19,6262(11) Å

α = 90°

β = 93,511(2)°

γ = 90°

V = 2021,04(19) Å³

Z = 4

ρ_{calc} = 1,458 g·cm⁻³

μ = 2,929 mm⁻¹

F(000) = 912

farbloses Prisma

0,24 × 0,11 × 0,08 mm³

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

λ = 0,71073 Å

Θ = 2,206 → 27,192°

h = -12 → 12

k = -0 → 13

l = -0 → 25

4502 gemessene Reflexe

4502 unabhängige Reflexe

3828 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*R*_{int} = -

C(25,00°) = 0,999

Absorptionskorrektur: Multi-scan *Tr*_{min} = 0,546173

*Tr*_{max} = 0,745492

Verfeinerung

4502 Reflexe	6 Restraints	206 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0600$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1217$	
$R_1(I) = 0,0776$	$wR_2(I) = 0,1303$	
$Goof(F^2) = 1,288$	$\Delta D_{max} = 0,568 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,935 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

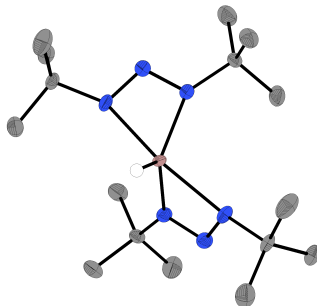
Kommentar

Die Struktur wurde als nicht-meroedrischer Zwilling integriert und verfeinert (89/11). Eine Methylgruppe des Liganden wurde fehlgeordnet verfeinert (61/39). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints SIMU und RIGU genutzt.

 Tabelle 8.74: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(*N,N'*-dimethylamino)-*H*-dimethylguanidato)dimethylgalliumdichloridodimethylgallat.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Ga1	0,42113(7)	0,74089(6)	0,11963(4)	0,01576(17)	C3	0,2943(6)	0,8481(6)	-0,0119(3)	0,0214(14)
Ga2	0,18384(7)	0,23673(6)	0,11643(4)	0,01694(17)	C5	0,3367(10)	0,6633(9)	0,2741(4)	0,050(2)
Cl1	0,34581(17)	0,23441(18)	0,03923(10)	0,0318(4)	C6	-0,0232(8)	0,6263(8)	0,2028(4)	0,040(2)
Cl2	0,04325(15)	0,39799(14)	0,07574(8)	0,0195(3)	C7	-0,1070(7)	0,7347(7)	0,0960(4)	0,0272(15)
N1	0,2852(5)	0,7337(4)	0,0323(2)	0,0126(9)	C8	0,5349(7)	0,5882(7)	0,1239(4)	0,0248(14)
N2	0,1498(5)	0,7290(5)	0,0557(3)	0,0133(10)	C9	0,4961(8)	0,9136(7)	0,1276(4)	0,0377(19)
N3	0,2487(5)	0,7169(5)	0,1646(2)	0,0153(10)	C10	0,2706(8)	0,3019(8)	0,2030(4)	0,0362(19)
N4	0,2307(6)	0,7312(6)	0,2363(3)	0,0304(14)	C11	0,0776(7)	0,0783(6)	0,1047(3)	0,0214(13)
N5	0,0099(5)	0,7050(5)	0,1437(3)	0,0192(11)	C4	0,277(3)	0,876(2)	0,2522(10)	0,026(4)
C1	0,1368(6)	0,7138(5)	0,1242(3)	0,0129(11)	C4A	0,2019(18)	0,8573(14)	0,2560(7)	0,032(3)
C2	0,3123(6)	0,6155(6)	-0,0073(3)	0,0226(14)					

8.5.16 Bis(di-*tert*-butyltriazenido)hydridogallium


Kristalldaten

$C_{16}H_{37}GaN_6$	$M = 383,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2/c$
$a = 9,8130(8) \text{ \AA}$	$b = 6,0012(5) \text{ \AA}$	$c = 18,6241(15) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 101,788(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1073,64(15) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,185 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 1,290 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 412$
farblose Nadel	$0,28 \times 0,12 \times 0,07 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,234 \rightarrow 26,788^\circ$
$h = -12 \rightarrow 12$	$k = -7 \rightarrow 7$	$l = -23 \rightarrow 23$

Kristallographischer Teil

19979 gemessene Reflexe	2301 unabhängige Reflexe	1973 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0718$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6416$	$Tr_{max} = 0,7454$

Verfeinerung

2301 Reflexe	0 Restraints	112 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0345$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0712$	
$R_1(I) = 0,0475$	$wR_2(I) = 0,0753$	
$Goof(F^2) = 1,077$	$\Delta D_{max} = 0,745 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,395 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

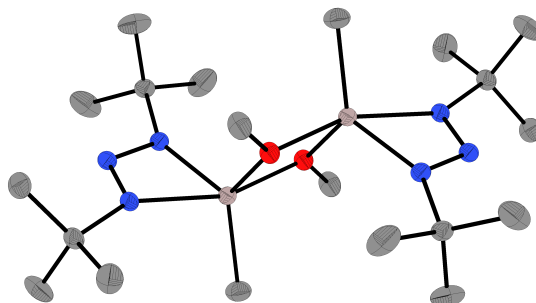
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekülfragment.

Tabelle 8.75: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(di-*tert*-butyltriazenido)hydridogallium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,8083(2)	0,1696(4)	0,38448(11)	0,0177(4)	C7	0,7879(3)	0,6293(5)	0,16448(14)	0,0320(6)
C2	0,7353(3)	0,0581(5)	0,43895(14)	0,0346(7)	C8	0,5351(3)	0,5895(5)	0,11057(13)	0,0270(6)
C3	0,9061(3)	0,0050(5)	0,35840(14)	0,0329(6)	Ga1	0,5000	0,17867(6)	0,2500	0,01293(11)
C4	0,8890(2)	0,3733(4)	0,41884(13)	0,0224(5)	N1	0,69875(19)	0,2380(3)	0,32116(10)	0,0185(4)
C5	0,6670(2)	0,4646(4)	0,14539(11)	0,0167(5)	N2	0,74445(19)	0,3357(3)	0,26822(10)	0,0191(4)
C6	0,7007(3)	0,2853(4)	0,09369(13)	0,0247(5)	N3	0,63962(18)	0,3564(3)	0,21216(10)	0,0182(4)

8.5.17 Di-*tert*-butyltriazenidomethoxymethylaluminiumdimer



Kristalldaten

$C_{20}H_{48}Al_2N_6O_2$	$M = 458,60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 9,1869(5) \text{ \AA}$	$b = 9,3238(5) \text{ \AA}$	$c = 16,4057(9) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 92,420(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1404,01(13) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,085 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,128 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 504$
farbloser Block	$0,41 \times 0,31 \times 0,13 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,219 \rightarrow 27,241^\circ$
$h = -11 \rightarrow 11$	$k = -11 \rightarrow 11$	$l = -20 \rightarrow 21$

27935 gemessene Reflexe 3124 unabhängige Reflexe 2423 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,1057$ $C(25,00^\circ) = 1,000$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,6642$ $Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

3124 Reflexe 0 Restraints 144 Parameter
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0391$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0875$
 $R_1(I) = 0,0646$ $wR_2(I) = 0,0923$
 $Goof(F^2) = 1,042$ $\Delta D_{max} = 0,373 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ $\Delta D_{min} = -0,230 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

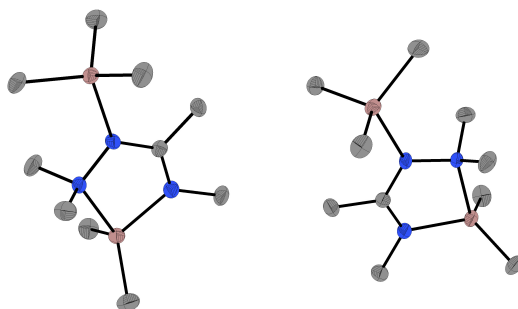
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekülfragment.

Tabelle 8.76: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Di-*tert*-butyltriazenidomethoxymethylaluminiumdimer.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,72046(15)	-0,32527(16)	0,94024(8)	0,0175(3)	C9	0,77329(16)	0,15611(17)	1,03206(9)	0,0244(3)
C2	0,6758(2)	-0,36349(19)	1,02588(10)	0,0378(5)	O1	0,46439(10)	0,05334(11)	0,93757(5)	0,0171(2)
C3	0,60951(19)	-0,38543(19)	0,87747(10)	0,0323(4)	N1	0,71971(12)	-0,16704(13)	0,93414(6)	0,0159(3)
C4	0,87136(17)	-0,38512(19)	0,92549(12)	0,0365(4)	N2	0,77705(12)	-0,11601(13)	0,86700(7)	0,0159(2)
C5	0,82287(15)	0,09845(16)	0,79875(8)	0,0176(3)	N3	0,74805(12)	0,01927(13)	0,86356(6)	0,0152(2)
C6	0,98590(16)	0,1063(2)	0,82168(9)	0,0306(4)	Al1	0,64908(4)	0,01306(5)	0,97588(2)	0,01488(12)
C7	0,79777(17)	0,02312(18)	0,71651(8)	0,0234(3)	C11	0,41151(16)	0,07048(19)	0,85457(8)	0,0239(3)
C8	0,75774(19)	0,24835(18)	0,79530(10)	0,0316(4)					

8.5.18 *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidinatodimethylgallium-*N''*-trimethylgallium



Kristalldaten

$C_{10}H_{27}Ga_2N_3$ $M = 328,78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ monoklin, $P2_1/c$
 $a = 12,9970(2) \text{ \AA}$ $b = 19,8429(3) \text{ \AA}$ $c = 13,3484(2) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 116,3440(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 $V = 3085,01(8) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
 $\rho_{calc} = 1,416 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\mu = 4,101 \text{ mm}^{-1}$ $F(000) = 1360$
 farbloser Block $0,26 \times 0,24 \times 0,21 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari
 $T = 100(2) \text{ K}$ $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ $\Theta = 8,159 \rightarrow 74,730^\circ$

Kristallographischer Teil

$h = -16 \rightarrow 15$	$k = -15 \rightarrow 24$	$l = -16 \rightarrow 13$
38143 gemessene Reflexe	6211 unabhängige Reflexe	5777 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0314$	$C(72,50^\circ) = 0,989$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,4214$	$Tr_{max} = 1,0000$

Verfeinerung

6211 Reflexe	0 Restraints	289 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0321$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0898$	
$R_1(I) = 0,0349$	$wR_2(I) = 0,0916$	
$GoodF(F^2) = 1,082$	$\Delta D_{max} = 0,485 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,670 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

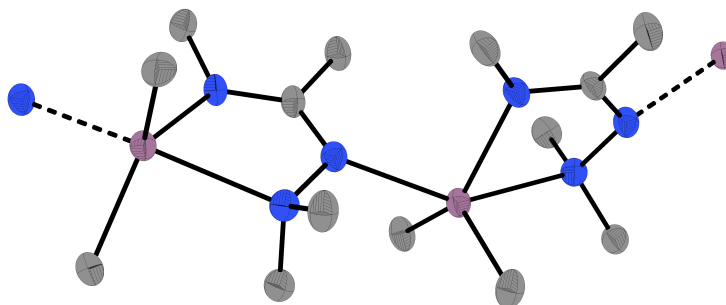
Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

Tabelle 8.77: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidinatodimethylgallium-*N''*-trimethylgallium.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,8785(2)	0,81908(11)	0,71199(19)	0,0187(4)	C16	0,2648(2)	0,42853(15)	0,2079(2)	0,0327(6)
C2	1,1524(2)	0,85102(13)	0,8657(3)	0,0299(6)	C17	0,4652(2)	0,43179(14)	0,1036(2)	0,0301(6)
C3	1,0527(3)	0,85657(13)	0,9828(2)	0,0331(6)	C18	0,3471(3)	0,75902(14)	0,1764(2)	0,0315(6)
C4	0,8188(2)	0,70591(12)	0,6440(2)	0,0255(5)	C19	0,4659(2)	0,72942(14)	0,4440(2)	0,0269(5)
C5	0,7753(2)	0,84515(12)	0,6129(2)	0,0248(5)	C20	0,6279(3)	0,72841(15)	0,2991(3)	0,0340(6)
C6	0,9852(2)	0,69653(14)	0,9812(2)	0,0305(6)	N1	1,04717(17)	0,83206(10)	0,87570(16)	0,0193(4)
C7	1,1471(2)	0,68393(14)	0,8343(3)	0,0322(6)	N2	0,94922(17)	0,86432(10)	0,78395(16)	0,0196(4)
C8	0,7836(2)	0,98604(16)	0,7759(3)	0,0355(6)	N3	0,89690(17)	0,75336(10)	0,72632(17)	0,0210(4)
C9	0,9265(3)	0,98546(15)	0,6143(2)	0,0349(6)	N4	0,38038(17)	0,57219(10)	0,18196(16)	0,0199(4)
C10	1,0623(2)	1,01933(13)	0,8790(2)	0,0269(5)	N5	0,46215(17)	0,60576(10)	0,28438(16)	0,0212(4)
C11	0,5307(2)	0,56155(12)	0,36065(19)	0,0206(5)	N6	0,51797(18)	0,49524(10)	0,34562(17)	0,0225(4)
C12	0,2625(2)	0,59190(14)	0,1613(3)	0,0336(6)	Ga1	1,02713(2)	0,72713(2)	0,86387(2)	0,01956(9)
C13	0,4060(3)	0,59552(14)	0,0895(2)	0,0339(6)	Ga2	0,92860(3)	0,96978(2)	0,76280(2)	0,02026(9)
C14	0,5990(2)	0,44946(13)	0,4278(2)	0,0281(5)	Ga3	0,39995(3)	0,46771(2)	0,20044(2)	0,02032(9)
C15	0,6238(2)	0,58883(14)	0,4662(2)	0,0292(5)	Ga4	0,47755(3)	0,71226(2)	0,30198(2)	0,02122(9)

8.5.19 *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidinatodimethylindium-polymer



Kristalldaten

$C_{14}H_{36}In_2N_6$	$M = 518,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
$a = 8,16510(10) \text{ \AA}$	$b = 12,6956(2) \text{ \AA}$	$c = 20,4220(3) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$

$V = 2116,96(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
 $\rho_{calc} = 1,626 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $\mu = 17,444 \text{ mm}^{-1}$ $F(000) = 1040$
 farbloser Kubus $0,28 \times 0,24 \times 0,17 \text{ mm}^3$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2) \text{ K}$ $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ $\Theta = 8,221 \rightarrow 75,695^\circ$
 $h = -10 \rightarrow 6$ $k = -13 \rightarrow 15$ $l = -23 \rightarrow 25$
 52548 gemessene Reflexe 4317 unabhängige Reflexe 4302 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0,0723$ $C(70,00^\circ) = 0,995$
 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{min} = 0,0003$ $Tr_{max} = 0,0036$

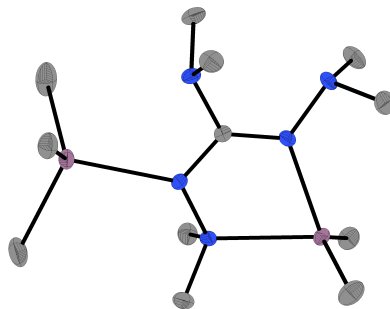
Verfeinerung

4317 Reflexe 0 Restraints 211 Parameter
 Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$
 $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0394$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1053$
 $R_1(I) = 0,0395$ $wR_2(I) = 0,1054$
 $Goof(F^2) = 1,090$ $\Delta D_{max} = 1,255 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ $\Delta D_{min} = -1,572 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
 $x = -0,006(17)$

Tabelle 8.78: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für *N,N'*-methylacetamidinatodimethylindiumpolymer.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,7166(10)	0,4834(6)	0,4568(3)	0,0241(15)	C12	0,8086(10)	0,6098(6)	0,2500(4)	0,0293(15)
C2	1,0814(10)	0,5448(7)	0,4296(4)	0,0304(16)	C13	0,6857(12)	0,2859(7)	0,0335(4)	0,0334(18)
C3	1,0972(10)	0,3692(6)	0,4743(4)	0,0295(16)	C14	0,3301(10)	0,4341(7)	0,1101(4)	0,0315(17)
C4	0,5322(10)	0,4900(8)	0,3654(4)	0,0339(18)	N1	0,9915(8)	0,4471(5)	0,4431(3)	0,0240(13)
C5	0,5694(11)	0,5029(8)	0,5000(4)	0,0337(17)	N2	0,8561(8)	0,4707(5)	0,4873(3)	0,0259(13)
C6	1,1117(10)	0,4184(7)	0,2900(3)	0,0295(15)	N3	0,6975(8)	0,4793(5)	0,3919(3)	0,0260(13)
C7	0,8005(11)	0,2268(7)	0,3661(4)	0,0316(16)	N4	0,6848(9)	0,3455(5)	0,1920(3)	0,0266(13)
C8	0,7508(9)	0,5210(6)	0,2076(3)	0,0235(14)	N5	0,7396(8)	0,4271(5)	0,2362(3)	0,0248(12)
C9	0,5471(11)	0,2873(7)	0,2222(4)	0,0326(17)	N6	0,7164(8)	0,5391(5)	0,1445(3)	0,0240(13)
C10	0,8225(11)	0,2744(7)	0,1805(4)	0,0346(18)	In1	0,87845(6)	0,38346(4)	0,33672(2)	0,02273(16)
C11	0,7279(11)	0,6494(6)	0,1218(4)	0,0297(16)	In2	0,58853(6)	0,42158(4)	0,08549(2)	0,02306(16)

8.5.20 *N,N'*-Bis(dimethylamino)dimethylguanidinatodimethylindium-*N''*-trimethylindium



Kristalldaten

$C_{12}H_{33}In_2N_5$ $M = 477,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ monoklin, $P2_1/n$
 $a = 7,5299(14) \text{ \AA}$ $b = 29,865(4) \text{ \AA}$ $c = 9,0912(17) \text{ \AA}$

Kristallographischer Teil

$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 104,125(5)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1982,6(6) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,598 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 2,324 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 952$
farbloser Block	$0,50 \times 0,20 \times 0,18 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,409 \rightarrow 29,631^\circ$
$h = -10 \rightarrow 10$	$k = -41 \rightarrow 41$	$l = -12 \rightarrow 12$
58709 gemessene Reflexe	5587 unabhängige Reflexe	5110 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0333$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6312$	$Tr_{\text{max}} = 0,7459$

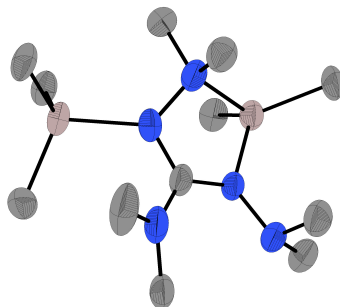
Verfeinerung

5587 Reflexe	0 Restraints	183 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0203$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0358$	
$R_1(I) = 0,0250$	$wR_2(I) = 0,0367$	
$Goof(F^2) = 1,161$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,443 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0,701 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.79: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für N,N' -Bis(dimethylamino)dimethylguanidinatodimethylindium- N'' -trimethylindium.

	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C1	0,3964(2)	0,39759(5)	0,73859(19)	0,0114(3)	C11	-0,1387(2)	0,41197(7)	0,5306(2)	0,0207(4)
C2	0,5040(3)	0,31497(6)	0,5488(2)	0,0197(4)	C12	0,2139(3)	0,43325(9)	0,3048(2)	0,0322(5)
C3	0,2621(2)	0,28812(6)	0,6616(2)	0,0201(4)	N1	0,40528(19)	0,32241(5)	0,66939(16)	0,0130(3)
C4	0,6071(3)	0,41728(7)	1,1040(2)	0,0226(4)	N2	0,31661(19)	0,36617(5)	0,64229(16)	0,0133(3)
C5	0,7995(2)	0,43513(7)	0,9373(2)	0,0217(4)	N3	0,53916(19)	0,39011(5)	0,85441(16)	0,0130(3)
C6	0,4250(3)	0,47421(6)	0,6568(2)	0,0208(4)	N4	0,61076(19)	0,42806(5)	0,94835(16)	0,0138(3)
C7	0,2170(2)	0,45609(6)	0,8166(2)	0,0196(4)	N5	0,30961(19)	0,43985(5)	0,70256(17)	0,0140(3)
C8	0,4444(3)	0,29791(7)	1,0595(2)	0,0241(4)	In1	0,08464(2)	0,38819(2)	0,43671(2)	0,01502(3)
C9	0,8639(2)	0,30097(7)	0,8635(2)	0,0213(4)	In2	0,60553(2)	0,31994(2)	0,90645(2)	0,01273(3)
C10	0,0022(3)	0,32480(7)	0,3110(3)	0,0335(5)					

8.5.21 N,N' -Bis(dimethylamino)dimethylguanidinatodimethylaluminium- N'' -trimethylaluminium

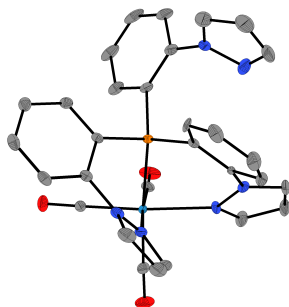


Kristalldaten

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Al}_2\text{N}_5$	$M = 301,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1$
$a = 9,1770(7) \text{ \AA}$	$b = 12,0278(6) \text{ \AA}$	$c = 9,2717(7) \text{ \AA}$

8.6 Kristallstrukturanalysen für Patrick Swolana

8.6.1 [Tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]tricarbonsylwofram



Kristalldaten

$C_{62}H_{45}N_{13}O_6P_2W_2$	$M = 1497,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 10,5975(5) \text{ \AA}$	$b = 17,1195(8) \text{ \AA}$	$c = 15,7690(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 91,7650(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2859,5(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1,740 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 4,141 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1468$
oranger Würfel	$0,33 \times 0,15 \times 0,11 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,261 \rightarrow 31,916^\circ$
$h = -15 \rightarrow 15$	$k = -24 \rightarrow 25$	$l = -23 \rightarrow 21$
97566 gemessene Reflexe	9101 unabhängige Reflexe	8416 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0,0247$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{\text{min}} = 0,6009$	$Tr_{\text{max}} = 0,7463$

Verfeinerung

9101 Reflexe	153 Restraints	498 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,007$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0176$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0375$	
$R_1(I) = 0,0213$	$wR_2(I) = 0,0384$	
$GoodF(F^2) = 1,133$	$\Delta D_{\text{max}} = 0,459 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -1,195 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Molekülfragment und ein halbes Acetonitrilmolekül, das über das kristallographische Inversionszentrum fehlgeordnet ist (50/50). Der tripodiale Ligand wurde teilweise fehlgeordnet verfeinert (51/49). Dazu wurden die Befehle SAME und SIMU verwendet.

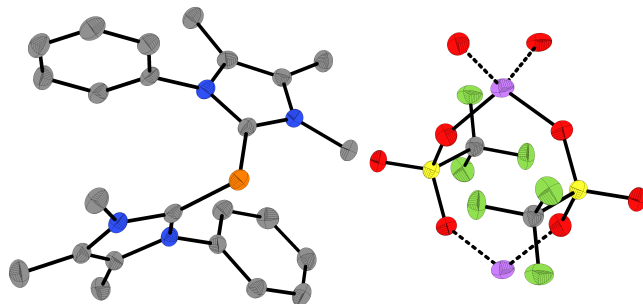
Tabelle 8.81: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [Tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]tricarbonsylwofram.

	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C10	0,39566(15)	0,07986(10)	0,72531(10)	0,0191(3)	P1	0,40301(3)	0,25902(2)	0,55413(2)	0,00897(6)
C11	0,30011(17)	0,02604(10)	0,70664(12)	0,0242(4)	W1	0,57805(2)	0,21168(2)	0,64767(2)	0,00902(2)
C12	0,28191(16)	0,02934(10)	0,62002(12)	0,0218(3)	C1	0,5270(6)	0,3176(6)	0,8108(4)	0,0211(13)
C13	0,37609(13)	0,10332(8)	0,50233(10)	0,0126(3)	C2	0,4393(6)	0,3609(6)	0,8551(3)	0,0248(15)
C14	0,37251(15)	0,04227(9)	0,44404(11)	0,0175(3)	C3	0,3262(7)	0,3448(5)	0,8164(4)	0,0183(12)
C15	0,37672(15)	0,05793(10)	0,35792(11)	0,0191(3)	C4	0,2483(8)	0,2587(8)	0,7008(5)	0,0084(11)

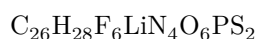
Tabelle 8.81: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für [Tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]tricarbonsylwolfram (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C16	0,38464(15)	0,13426(9)	0,32958(10)	0,0171(3)	C5	0,1384(8)	0,2381(6)	0,7427(5)	0,0160(12)
C17	0,38875(14)	0,19529(9)	0,38809(10)	0,0142(3)	C6	0,0353(7)	0,2086(5)	0,6972(6)	0,0233(14)
C18	0,38434(13)	0,18143(8)	0,47512(9)	0,0107(2)	C7	0,0371(6)	0,2003(5)	0,6107(6)	0,0213(13)
C19	0,0688(2)	0,41794(11)	0,60336(14)	0,0367(5)	C8	0,1458(8)	0,2229(6)	0,5708(5)	0,0155(14)
C20	0,0055(2)	0,40074(17)	0,52711(15)	0,0486(7)	C9	0,2530(11)	0,2515(13)	0,6128(7)	0,0083(14)
C21	0,0095(2)	0,39419(15)	0,46952(13)	0,0393(5)	N1	0,4720(8)	0,2752(6)	0,7488(7)	0,0130(14)
C22	0,33241(17)	0,40787(9)	0,47705(9)	0,0176(3)	N2	0,3471(8)	0,2939(6)	0,7518(6)	0,0132(13)
C23	0,3618(2)	0,47157(9)	0,42588(10)	0,0251(4)	C1A	0,5046(6)	0,2918(5)	0,8187(4)	0,0160(11)
C24	0,4781(2)	0,47653(10)	0,38960(11)	0,0289(4)	C2A	0,4134(5)	0,3290(5)	0,8667(3)	0,0210(12)
C25	0,56703(19)	0,41878(11)	0,40428(10)	0,0257(4)	C3A	0,3031(6)	0,3201(5)	0,8199(4)	0,0170(11)
C26	0,53880(16)	0,35541(10)	0,45600(10)	0,0187(3)	C4A	0,2330(9)	0,2542(9)	0,6862(6)	0,0136(13)
C27	0,41993(15)	0,34835(8)	0,49210(9)	0,0136(3)	C5A	0,1173(8)	0,2334(6)	0,7208(6)	0,0187(14)
C28	0,69520(14)	0,16462(9)	0,73168(10)	0,0153(3)	C6A	0,0147(7)	0,2163(4)	0,6678(7)	0,0239(15)
C29	0,68866(15)	0,30215(9)	0,64070(10)	0,0159(3)	C7A	0,0278(6)	0,2157(4)	0,5818(7)	0,0225(14)
C30	0,67205(13)	0,16643(8)	0,55608(9)	0,0117(3)	C8A	0,1452(6)	0,2290(6)	0,5474(6)	0,0102(12)
N3	0,43559(12)	0,11500(7)	0,65492(8)	0,0137(2)	C9A	0,2483(12)	0,2509(14)	0,5985(7)	0,0108(15)
N4	0,36400(12)	0,08311(7)	0,58989(8)	0,0139(2)	N1A	0,4526(9)	0,2616(7)	0,7467(7)	0,0142(14)
N5	0,19326(18)	0,42205(8)	0,59561(9)	0,0283(4)	N2A	0,3268(8)	0,2798(6)	0,7474(6)	0,0121(12)
N6	0,21015(15)	0,40635(8)	0,51194(9)	0,0212(3)	N9	0,5300(3)	0,4927(3)	0,9897(3)	0,0354(9)
O1	0,76396(12)	0,13823(8)	0,78311(8)	0,0278(3)	C31	0,5519(3)	0,5039(2)	0,9208(3)	0,0256(7)
O2	0,75506(13)	0,35625(7)	0,63445(9)	0,0287(3)	C32	0,5765(4)	0,5174(3)	0,8318(3)	0,0398(10)
O3	0,72826(11)	0,14015(7)	0,49974(7)	0,0204(2)					

8.6.2 Bis(1-phenyl-3-methyl-4-methyl-5-methylimidazol)phosphinidenlithiumbis(trifluormethansulfonat)



Kristalldaten



$$a = 8,9345(5) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 74,856(4)^\circ$$

$$V = 1546,70(15) \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{\text{calc}} = 1,521 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

farblose Platte

$$M = 708,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$b = 13,0673(7) \text{ \AA}$$

$$\beta = 81,817(4)^\circ$$

$$Z = 2$$

$$\mu = 2,804 \text{ mm}^{-1}$$

$$0,31 \times 0,30 \times 0,19 \text{ mm}^3$$

 triklin, $P\bar{1}$

$$c = 13,8740(7) \text{ \AA}$$

$$\gamma = 85,984(4)^\circ$$

$$F(000) = 728$$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$$T = 100(2) \text{ K}$$

$$h = -11 \rightarrow 10$$

26181 gemessene Reflexe

$$R_{\text{int}} = 0,0454$$

 Absorptionskorrektur: Multi-scan $Tr_{\text{min}} = 0,1789$

$$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$$

$$k = -15 \rightarrow 16$$

6129 unabhängige Reflexe

$$C(70,00^\circ) = 0,991$$

$$\Theta = 3,328 \rightarrow 74,180^\circ$$

$$l = -17 \rightarrow 10$$

 4895 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$$Tr_{\text{max}} = 0,9646$$

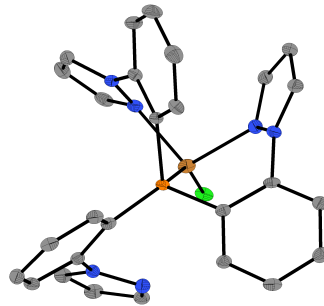
Verfeinerung

6129 Reflexe	0 Restraints	421 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0432$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1200$	
$R_1(I) = 0,0553$	$wR_2(I) = 0,1264$	
$Goof(F^2) = 1,048$	$\Delta D_{max} = 0,598 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,488 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 8.82: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis(1-phenyl-3-methyl-4-methyl-5-methylimidazol)phosphinideniumlithiumbis(trifluormethansulfonat).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
S1	1,03400(6)	0,10624(4)	0,83462(4)	0,02045(14)	C21	0,6253(3)	0,54879(19)	0,08264(17)	0,0273(5)
S2	0,54031(6)	-0,13122(4)	0,91274(4)	0,02137(14)	C22	0,7196(3)	0,62178(19)	0,09721(18)	0,0275(5)
P1	0,33055(6)	0,51740(4)	0,42343(4)	0,02086(14)	C23	0,7590(3)	0,61311(19)	0,19158(19)	0,0271(5)
C1	0,2577(2)	0,52900(17)	0,30557(16)	0,0195(4)	C24	0,7023(3)	0,53213(18)	0,27266(17)	0,0232(5)
C2	0,2005(2)	0,58950(18)	0,14705(16)	0,0208(4)	C25	0,5286(3)	-0,03943(18)	0,79025(18)	0,0248(5)
C3	0,1484(2)	0,48995(18)	0,18284(16)	0,0212(4)	C26	1,0283(3)	0,0103(2)	0,76115(19)	0,0304(5)
C4	0,3431(3)	0,71079(17)	0,21396(18)	0,0249(5)	Li1	0,7495(4)	-0,0026(3)	1,0014(3)	0,0269(8)
C5	0,1957(3)	0,66623(18)	0,04709(18)	0,0264(5)	F1	0,63710(18)	-0,06155(12)	0,72078(11)	0,0363(4)
C6	0,0661(3)	0,42458(19)	0,13582(17)	0,0255(5)	F2	0,39730(17)	-0,04563(13)	0,75792(12)	0,0368(4)
C7	0,1254(3)	0,35838(17)	0,35134(16)	0,0204(4)	F3	0,54153(18)	0,06055(11)	0,79278(11)	0,0351(4)
C8	0,1853(3)	0,26024(18)	0,34221(17)	0,0237(5)	F4	1,0420(2)	-0,08862(12)	0,81651(14)	0,0507(5)
C9	0,1239(3)	0,16906(19)	0,40900(19)	0,0284(5)	F5	1,13936(17)	0,02460(12)	0,68367(11)	0,0348(3)
C10	0,0056(3)	0,1772(2)	0,48394(18)	0,0293(5)	F6	0,89763(19)	0,02205(16)	0,72295(13)	0,0481(5)
C11	-0,0522(3)	0,2761(2)	0,49269(18)	0,0293(5)	O1	1,17606(19)	0,08195(15)	0,87524(13)	0,0305(4)
C12	0,0069(3)	0,36713(19)	0,42657(17)	0,0244(5)	O2	1,02545(19)	0,20622(13)	0,76166(13)	0,0303(4)
C13	0,4368(2)	0,39542(17)	0,41805(16)	0,0193(4)	O3	0,90138(19)	0,08191(13)	0,90876(13)	0,0285(4)
C14	0,5394(3)	0,22928(17)	0,46108(17)	0,0228(5)	O4	0,5412(2)	-0,23407(13)	0,89268(13)	0,0295(4)
C15	0,6089(3)	0,27663(17)	0,36863(17)	0,0216(4)	O5	0,68033(19)	-0,10540(13)	0,93999(13)	0,0285(4)
C16	0,3261(3)	0,2790(2)	0,58252(17)	0,0279(5)	O6	0,59441(19)	0,10331(13)	1,02653(13)	0,0293(4)
C17	0,5666(3)	0,12236(19)	0,5288(2)	0,0339(6)	N1	0,2666(2)	0,61231(14)	0,22319(14)	0,0203(4)
C18	0,7329(3)	0,23846(18)	0,30128(18)	0,0272(5)	N2	0,1819(2)	0,45407(14)	0,28132(13)	0,0193(4)
C19	0,6046(2)	0,46134(17)	0,25738(16)	0,0200(4)	N3	0,4323(2)	0,30260(14)	0,48980(14)	0,0206(4)
C20	0,5673(3)	0,46721(19)	0,16297(17)	0,0245(5)	N4	0,5451(2)	0,37939(14)	0,34307(13)	0,0188(4)

8.6.3 Chlorido[tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]kupfer(I)



Kristalldaten

$C_{27}H_{21}ClCuN_6P$	$M = 559,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	monoklin, <i>Cc</i>
$a = 10,9556(4) \text{ \AA}$	$b = 15,1974(4) \text{ \AA}$	$c = 14,4278(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 99,687(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2367,93(13) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,569 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 3,221 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1144$
gelber Block	$0,32 \times 0,17 \times 0,16 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2)$ K	$\lambda = 1,54178$ Å	$\Theta = 5,024 \rightarrow 69,296^\circ$
$h = -13 \rightarrow 12$	$k = -18 \rightarrow 12$	$l = -17 \rightarrow 14$
16890 gemessene Reflexe	3684 unabhängige Reflexe	3613 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0216$	$C(69,00^\circ) = 0,992$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,4767$	$Tr_{max} = 1,0000$

Verfeinerung

3684 Reflexe	2 Restraints	326 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0218$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0582$	
$R_1(I) = 0,0224$	$wR_2(I) = 0,0585$	
$Goof(F^2) = 1,063$	$\Delta D_{max} = 0,242 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,334 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$
$x = 0,087(15)$		

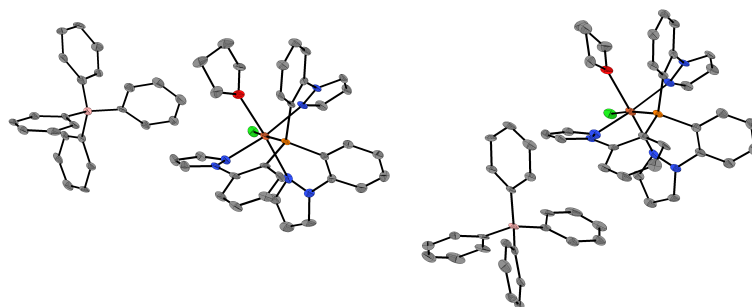
Kommentar

Die Struktur wurde als Inversionszwilling verfeinert (91/9). Die absolute Struktur kann aufgrund der geringen Abdeckung der FRIEDEL-Paare (67%) nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Tabelle 8.83: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Chlorido[tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]kupfer(I).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,4290(3)	0,14595(19)	0,4639(2)	0,0202(7)	C19	0,8372(3)	0,31728(19)	0,4013(2)	0,0173(6)
C2	0,3911(3)	0,1210(2)	0,5470(2)	0,0232(7)	C20	0,8754(3)	0,24910(19)	0,4655(2)	0,0187(6)
C3	0,3384(3)	0,19509(19)	0,5784(2)	0,0204(7)	C21	0,8405(3)	0,27406(18)	0,5472(2)	0,0171(6)
C4	0,2966(3)	0,34683(19)	0,5170(2)	0,0150(6)	C22	0,7364(3)	0,40960(17)	0,5945(2)	0,0132(6)
C5	0,3619(3)	0,42366(19)	0,5014(2)	0,0136(6)	C23	0,6222(3)	0,45159(17)	0,5698(2)	0,0130(6)
C6	0,3025(3)	0,50385(19)	0,5118(2)	0,0159(6)	C24	0,5901(3)	0,51548(18)	0,6322(2)	0,0151(6)
C7	0,1872(3)	0,5084(2)	0,5385(2)	0,0204(6)	C25	0,6668(3)	0,53431(18)	0,7163(2)	0,0155(6)
C8	0,1244(3)	0,4313(2)	0,5524(2)	0,0231(7)	C26	0,7754(3)	0,48723(19)	0,7422(2)	0,0169(6)
C9	0,1783(3)	0,3511(2)	0,5410(2)	0,0195(6)	C27	0,8118(3)	0,42540(19)	0,6816(2)	0,0155(6)
C10	0,2222(3)	0,35098(19)	0,2575(2)	0,0169(6)	N1	0,4020(2)	0,23027(17)	0,44284(19)	0,0160(5)
C11	0,1280(3)	0,4131(2)	0,2577(2)	0,0193(6)	N2	0,3480(2)	0,26028(16)	0,51501(18)	0,0146(5)
C12	0,1889(3)	0,4912(2)	0,2804(2)	0,0164(6)	N3	0,3345(2)	0,38684(15)	0,27917(18)	0,0147(5)
C13	0,4114(3)	0,53548(18)	0,3151(2)	0,0125(6)	N4	0,3114(2)	0,47377(15)	0,29301(17)	0,0141(5)
C14	0,5066(3)	0,52108(17)	0,3915(2)	0,0118(6)	N5	0,7815(2)	0,38101(16)	0,44005(19)	0,0168(5)
C15	0,6022(3)	0,58245(17)	0,4061(2)	0,0139(6)	N6	0,7822(2)	0,35337(15)	0,53051(18)	0,0138(5)
C16	0,6020(3)	0,65581(19)	0,3483(2)	0,0158(6)	P1	0,51403(6)	0,42061(4)	0,46175(5)	0,01098(15)
C17	0,5052(3)	0,66969(19)	0,2751(2)	0,0162(6)	Cl1	0,57878(6)	0,22597(4)	0,26024(5)	0,01781(16)
C18	0,4083(3)	0,60960(19)	0,2583(2)	0,0144(6)	Cu1	0,49163(4)	0,31090(2)	0,35805(3)	0,01671(12)

8.6.4 Chlorido(tetrahydrofuran)[tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]eisen(II)tetraphenylborat



Kristallographischer Teil

Kristalldaten

$C_{59}H_{57}BClFeN_6O_2P$	$M = 1015,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 21,274(4) \text{ \AA}$	$b = 18,229(4) \text{ \AA}$	$c = 26,372(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 92,53(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 10217(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 8$	
$\rho_{calc} = 1,320 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,429 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 4256$
blassgelbe Platte	$0,35 \times 0,12 \times 0,11 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,7173 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,218 \rightarrow 27,195^\circ$
$h = -26 \rightarrow 27$	$k = -23 \rightarrow 23$	$l = -33 \rightarrow 33$
92993 gemessene Reflexe	22156 unabhängige Reflexe	10936 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,1655$	$C(26,500^\circ) = 98,6$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,6081$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

22156 Reflexe	74 Restraints	1298 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0865$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1575$	
$R_1(I) = 0,1982$	$wR_2(I) = 0,1986$	
$GoodF(F^2) = 1,013$	$\Delta D_{max} = 1,104 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,594 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

In der asymmetrischen Einheit befinden sich je zwei kristallographisch unabhängige Kationen und Anionen. Ein thf-Ligand wurde fehlgeordnet verfeinert und mit den Befehlen ISOR, RIGU, SIMU und DFIX restrained. Der Datensatz hat aufgrund der geringen Kristallqualität nur eine verminderte Güte.

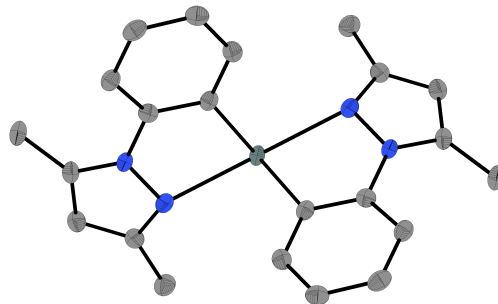
Tabelle 8.84: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Chlorido(tetrahydrofuran)[tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]eisen(II)tetraphenylborat.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	1,2532(2)	0,2872(3)	0,62915(18)	0,0243(13)	C75	0,3355(2)	0,2830(3)	0,25580(17)	0,0164(11)
C2	1,2836(2)	0,2510(3)	0,66961(19)	0,0284(14)	C76	0,3368(2)	0,3559(3)	0,24118(18)	0,0206(12)
C3	1,2366(2)	0,2297(3)	0,70034(17)	0,0205(12)	C77	0,3452(2)	0,3786(3)	0,19123(18)	0,0234(13)
C4	1,1206(2)	0,2359(3)	0,69673(17)	0,0158(11)	C78	0,3529(2)	0,3270(3)	0,15387(17)	0,0289(14)
C5	1,1108(2)	0,2485(3)	0,74757(18)	0,0200(12)	C79	0,3512(2)	0,2536(3)	0,16638(17)	0,0256(14)
C6	1,0523(2)	0,2330(3)	0,76619(18)	0,0242(13)	C80	0,3423(2)	0,2323(3)	0,21614(17)	0,0220(12)
C7	1,0052(2)	0,2043(3)	0,73517(18)	0,0248(13)	C81	0,3651(2)	0,1902(3)	0,33516(17)	0,0176(11)
C8	1,0152(2)	0,1899(3)	0,68476(18)	0,0196(12)	C82	0,4195(2)	0,1636(3)	0,31341(18)	0,0220(12)
C9	1,0739(2)	0,2052(3)	0,66506(17)	0,0165(11)	C83	0,4569(3)	0,1104(3)	0,33597(19)	0,0272(13)
C10	1,1626(2)	0,2764(3)	0,46347(18)	0,0230(13)	C84	0,4429(3)	0,0814(3)	0,3825(2)	0,0327(14)
C11	1,1653(2)	0,2201(3)	0,42835(19)	0,0257(13)	C85	0,3902(3)	0,1071(3)	0,4059(2)	0,0282(13)
C12	1,1691(2)	0,1573(3)	0,45551(18)	0,0249(13)	C86	0,3527(2)	0,1600(3)	0,38286(18)	0,0222(12)
C13	1,1812(2)	0,1276(3)	0,54730(17)	0,0205(12)	C87	0,7463(2)	0,1936(3)	0,35566(17)	0,0167(11)
C14	1,2285(2)	0,0754(3)	0,54238(19)	0,0279(13)	C88	0,7587(2)	0,1628(3)	0,30818(18)	0,0198(12)
C15	1,2431(3)	0,0278(3)	0,5812(2)	0,0324(14)	C89	0,7207(3)	0,1117(3)	0,28478(19)	0,0255(13)
C16	1,2115(3)	0,0319(3)	0,6258(2)	0,0324(14)	C90	0,6668(3)	0,0870(3)	0,30697(18)	0,0272(13)
C17	1,1645(2)	0,0829(3)	0,63045(19)	0,0253(13)	C91	0,6524(3)	0,1163(3)	0,3533(2)	0,0281(13)
C18	1,1474(2)	0,1314(3)	0,59172(18)	0,0193(12)	C92	0,6909(2)	0,1690(3)	0,37661(18)	0,0198(12)
C19	1,0111(3)	0,3885(3)	0,51420(18)	0,0236(13)	C93	0,7739(2)	0,3287(3)	0,33971(17)	0,0199(12)
C20	0,9452(2)	0,3909(3)	0,50799(18)	0,0244(13)	C94	0,7110(3)	0,3529(3)	0,33568(18)	0,0246(13)
C21	0,9258(2)	0,3221(3)	0,51801(17)	0,0223(12)	C95	0,6905(3)	0,4066(3)	0,3022(2)	0,0358(15)
C22	0,9748(2)	0,2023(3)	0,53544(17)	0,0158(11)	C96	0,7316(3)	0,4395(3)	0,2710(2)	0,0403(16)
C23	0,9260(2)	0,1672(3)	0,50828(18)	0,0234(13)	C97	0,7930(3)	0,4181(3)	0,2737(2)	0,0411(17)
C24	0,9164(2)	0,0927(3)	0,51335(19)	0,0295(14)	C98	0,8149(3)	0,3630(3)	0,30749(18)	0,0286(14)

Tabelle 8.84: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Chlorido(tetrahydrofuran)[tris{2-(1H-pyrazol-1-yl)phenyl}phosphan]eisen(II)tetraphenylborat (Fortsetzung).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} / Å ²
C25	0,9565(3)	0,0511(3)	0,5450(2)	0,0297(14)	C99	0,7760(2)	0,2831(3)	0,43746(16)	0,0149(11)
C26	1,0069(2)	0,0855(3)	0,57084(18)	0,0251(13)	C100	0,7731(2)	0,3560(3)	0,45343(17)	0,0198(12)
C27	1,0167(2)	0,1609(3)	0,56688(17)	0,0177(12)	C101	0,7649(2)	0,3749(3)	0,50400(18)	0,0246(13)
C28	1,1094(3)	0,4408(4)	0,6590(2)	0,0395(16)	C102	0,7588(2)	0,3206(3)	0,54013(18)	0,0291(14)
C29	1,0573(3)	0,4808(4)	0,6858(2)	0,0444(17)	C103	0,7628(2)	0,2488(3)	0,52592(19)	0,0265(13)
C30	1,0102(3)	0,4194(4)	0,6938(2)	0,0403(17)	C104	0,7716(2)	0,2306(3)	0,47500(17)	0,0194(12)
C31	1,0123(2)	0,3789(3)	0,6440(2)	0,0301(14)	C105	0,8655(2)	0,2364(3)	0,38155(17)	0,0188(12)
C32	0,6326(2)	0,8112(3)	0,44544(18)	0,0240(13)	C106	0,9124(2)	0,2886(3)	0,39286(17)	0,0263(13)
C33	0,6652(2)	0,7756(3)	0,48456(18)	0,0249(13)	C107	0,9765(3)	0,2699(4)	0,39912(19)	0,0376(17)
C34	0,6203(2)	0,7422(3)	0,51198(18)	0,0203(12)	C108	0,9941(3)	0,1978(4)	0,3941(2)	0,0425(18)
C35	0,5047(2)	0,7331(3)	0,50675(17)	0,0148(11)	C109	0,9493(3)	0,1449(4)	0,3842(2)	0,0372(16)
C36	0,4954(2)	0,7390(3)	0,55818(17)	0,0206(12)	C110	0,8861(2)	0,1640(3)	0,37767(18)	0,0286(14)
C37	0,4404(2)	0,7121(3)	0,57730(18)	0,0260(13)	C111	0,8457(3)	0,4599(4)	0,6152(2)	0,0530(19)
C38	0,3954(2)	0,6799(3)	0,54553(18)	0,0247(13)	C112	0,8844(3)	0,5241(4)	0,5987(2)	0,0493(19)
C39	0,4044(2)	0,6756(3)	0,49407(18)	0,0186(11)	C113	0,8879(3)	0,5735(4)	0,6434(2)	0,0495(18)
C40	0,4589(2)	0,7015(3)	0,47342(16)	0,0143(11)	C114	0,8542(4)	0,5283(4)	0,6841(2)	0,068(2)
C41	0,5487(2)	0,7952(3)	0,27674(18)	0,0259(13)	C115	0,5063(3)	0,4842(3)	0,2936(2)	0,0416(17)
C42	0,5583(3)	0,7418(3)	0,2403(2)	0,0322(15)	C116	0,4534(3)	0,5154(4)	0,2602(2)	0,0415(17)
C43	0,5660(2)	0,6779(3)	0,26624(18)	0,0290(14)	C117	0,4779(3)	0,5110(4)	0,2061(2)	0,0403(16)
C44	0,5717(2)	0,6428(3)	0,35694(18)	0,0189(12)	C118	0,5471(3)	0,4963(4)	0,2147(2)	0,0453(18)
C45	0,6224(2)	0,5954(3)	0,3531(2)	0,0307(14)	B1	0,7908(3)	0,2602(3)	0,37845(19)	0,0174(13)
C46	0,6340(3)	0,5418(3)	0,3893(2)	0,0377(16)	B2	0,3195(3)	0,2566(3)	0,3134(2)	0,0160(13)
C47	0,5948(3)	0,5352(3)	0,4298(2)	0,0341(15)	Fe1	1,12373(3)	0,31904(4)	0,57120(2)	0,01830(19)
C48	0,5457(3)	0,5841(3)	0,43439(18)	0,0269(13)	Fe2	0,50509(3)	0,82573(4)	0,38431(2)	0,01753(18)
C49	0,5325(2)	0,6385(3)	0,39847(18)	0,0186(11)	N1	1,19075(18)	0,2877(2)	0,63381(14)	0,0195(10)
C50	0,3980(3)	0,8992(3)	0,32627(18)	0,0244(13)	N2	1,18178(17)	0,2513(2)	0,67860(13)	0,0164(9)
C51	0,3324(3)	0,9025(3)	0,3185(2)	0,0308(14)	N3	1,16480(18)	0,2499(2)	0,51109(14)	0,0199(10)
C52	0,3122(2)	0,8332(3)	0,32646(19)	0,0273(13)	N4	1,16762(18)	0,1753(2)	0,50552(14)	0,0189(10)
C53	0,3596(2)	0,7122(3)	0,34315(16)	0,0169(11)	N5	1,03095(18)	0,3221(2)	0,52767(14)	0,0200(10)
C54	0,3095(2)	0,6792(3)	0,31637(18)	0,0237(13)	N6	0,97722(17)	0,2801(2)	0,53010(14)	0,0161(9)
C55	0,2987(3)	0,6060(3)	0,31972(19)	0,0261(13)	N7	0,57059(18)	0,8014(2)	0,44764(14)	0,0183(10)
C56	0,3376(2)	0,5624(3)	0,34892(18)	0,0258(13)	N8	0,56419(17)	0,7574(2)	0,48964(13)	0,0157(9)
C57	0,3888(2)	0,5938(3)	0,37444(18)	0,0226(12)	N9	0,54986(18)	0,7662(2)	0,32314(14)	0,0189(10)
C58	0,4006(2)	0,6684(3)	0,37337(16)	0,0163(11)	N10	0,56010(18)	0,6934(2)	0,31639(14)	0,0187(10)
C59	0,4672(2)	0,9234(3)	0,48346(18)	0,0265(13)	N11	0,41689(18)	0,8321(2)	0,33836(14)	0,0183(10)
C62	0,3757(2)	0,8631(3)	0,4513(2)	0,0341(15)	N12	0,36243(18)	0,7903(2)	0,33855(14)	0,0178(10)
C63	0,3313(2)	0,3233(3)	0,35432(17)	0,0203(12)	P1	1,08621(6)	0,20070(8)	0,59760(4)	0,0163(3)
C64	0,3920(2)	0,3536(3)	0,36162(17)	0,0182(11)	P2	0,47041(6)	0,70498(7)	0,40616(4)	0,0151(3)
C65	0,4077(3)	0,4040(3)	0,39902(18)	0,0250(13)	C11	1,17113(6)	0,42498(8)	0,53976(5)	0,0281(3)
C66	0,3625(3)	0,4268(3)	0,43186(18)	0,0279(13)	C12	0,55433(6)	0,93543(7)	0,36340(5)	0,0245(3)
C67	0,3017(3)	0,3998(3)	0,42604(18)	0,0244(13)	O1	1,07753(15)	0,3838(2)	0,62969(12)	0,0244(9)
C68	0,2873(2)	0,3496(3)	0,38805(17)	0,0201(12)	O2	0,44314(16)	0,8727(2)	0,44600(12)	0,0253(9)
C69	0,2460(2)	0,2298(3)	0,30902(16)	0,0164(11)	O3	0,8536(2)	0,4557(3)	0,66786(18)	0,0601(14)
C70	0,1977(2)	0,2798(3)	0,29648(17)	0,0198(12)	O4	0,5618(2)	0,5051(3)	0,26848(17)	0,0553(13)
C71	0,1353(2)	0,2602(3)	0,28951(17)	0,0227(13)	C60B	0,4134(13)	0,9555(17)	0,5100(12)	0,035(5)
C72	0,1178(2)	0,1878(3)	0,29442(18)	0,0247(13)	C61B	0,3661(16)	0,8925(16)	0,5002(13)	0,034(5)
C73	0,1632(2)	0,1358(3)	0,30599(18)	0,0257(13)	C60A	0,4171(5)	0,9242(10)	0,5233(4)	0,036(3)
C74	0,2265(2)	0,1571(3)	0,31306(17)	0,0193(12)	C61A	0,3559(5)	0,9188(9)	0,4903(5)	0,034(3)

8.6.5 Di(1-phenyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol)zinn(II)



Kristalldaten

C₂₂H₂₂N₄Sn
a = 14,018(9) Å

M = 461,12 g·mol⁻¹
b = 8,989(4) Å

orthorhombisch, *Pbcn*
c = 15,697(9) Å

Kristallographischer Teil

$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1978,1(19) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{calc} = 1,548 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 10,371 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 928$
farbloser Block		

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$	$\Theta = 5,637 \rightarrow 75,089^\circ$
$h = -11 \rightarrow 17$	$k = -8 \rightarrow 11$	$l = -16 \rightarrow 19$
18359 gemessene Reflexe	2037 unabhängige Reflexe	2037 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0332$	$C(70,00^\circ) = 1,000$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,2035$	$Tr_{max} = 1,0000$

Verfeinerung

2037 Reflexe	0 Restraints	125 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0275$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0814$	
$R_1(I) = 0,0315$	$wR_2(I) = 0,0831$	
$Goof(F^2) = 1,108$	$\Delta D_{max} = 0,547 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,767 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

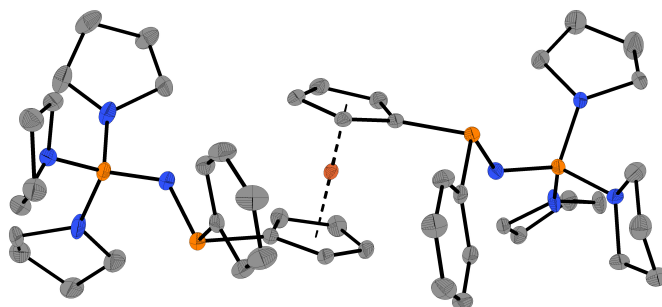
Aufgrund eines Hardwarefehlers konnte die Kristallgröße nicht bestimmt werden.

Tabelle 8.85: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Di(1-phenyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol)zinn(II).

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,66879(16)	0,1774(3)	0,59055(13)	0,0214(4)	C8	0,72694(15)	0,5736(2)	0,88191(14)	0,0235(4)
C2	0,76869(15)	0,1775(3)	0,59655(14)	0,0230(5)	C9	0,63841(14)	0,5501(2)	0,92111(13)	0,0232(4)
C3	0,79153(14)	0,2619(2)	0,66663(13)	0,0200(4)	C10	0,57383(14)	0,4501(2)	0,88565(13)	0,0211(4)
C4	0,60426(15)	0,0970(3)	0,53000(14)	0,0275(5)	C11	0,59469(13)	0,3703(2)	0,81162(13)	0,0180(4)
C5	0,88798(16)	0,2846(3)	0,70615(17)	0,0259(5)	Sn1	0,5000	0,20679(2)	0,7500	0,01736(12)
C6	0,68463(14)	0,3956(2)	0,77527(14)	0,0180(4)	N1	0,63109(12)	0,2611(2)	0,65270(11)	0,0196(4)
C7	0,75008(13)	0,4972(2)	0,80831(14)	0,0204(4)	N2	0,70720(12)	0,3132(2)	0,69904(12)	0,0176(4)

8.7 Weitere Strukturen

8.7.1 Bis[phenyl{tris(pyrrolidinyl)phosphazeny}]phosphino]ferrocen



Kristalldaten

Herstellerin der Verbindung und Kristallzüchterin: FRANZISKA NOUSCH

$C_{46}H_{66}FeN_8P_4$	$M = 910,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 9,8820(4) \text{ \AA}$	$b = 15,0591(7) \text{ \AA}$	$c = 16,7811(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 114,1365(13)^\circ$	$\beta = 90,5753(15)^\circ$	$\gamma = 100,0286(15)^\circ$
$V = 2234,9(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{calc} = 1,353 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu = 0,524 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 968$
orangefelbe Platte	$0,24 \times 0,17 \times 0,16 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2,337 \rightarrow 27,176^\circ$
$h = -12 \rightarrow 12$	$k = -19 \rightarrow 19$	$l = -21 \rightarrow 21$
80589 gemessene Reflexe	9924 unabhängige Reflexe	8134 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0540$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7038$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

9924 Reflexe	220 Restraints	597 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0406$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,0839$	
$R_1(I) = 0,0567$	$wR_2(I) = 0,0891$	
$Goof(F^2) = 1,075$	$\Delta D_{max} = 0,570 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,463 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Kommentar

Zwei Pyrrolidinylgruppen wurden fehlgeordnet verfeinert (61/39 bzw. 67/33). Zur Verfeinerung der fehlgeordneten Atome wurden die Restraints RIGU, SIMU und DFIX genutzt. Zur Unterdrückung eines Fremdreflexes wurde der OMIT-Befehl verwendet.

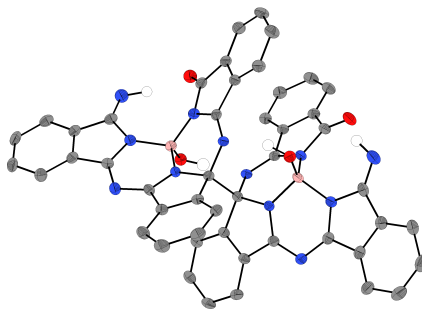
Tabelle 8.86: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis[phenyl{tris(pyrrolidinyl)phosphazeny}]phosphino]ferrocen.

	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$		x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C1	0,5718(2)	0,65724(15)	0,78682(13)	0,0179(4)	C41	0,9120(2)	0,27559(16)	0,34199(15)	0,0235(5)
C2	0,7144(2)	0,66170(15)	0,77179(14)	0,0209(4)	C42	0,7694(2)	0,21022(16)	0,32461(14)	0,0234(5)

Tabelle 8.86: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für Bis[phenyl{tris(pyrrolidinyl)phosphazanyl}phosphino]ferrocen (Fortsetzung).

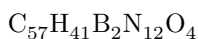
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
C3	0,7246(2)	0,59389(16)	0,68387(14)	0,0241(5)	C43	0,7684(2)	0,14723(17)	0,53625(15)	0,0251(5)
C4	0,5888(2)	0,54754(16)	0,64348(13)	0,0210(5)	C44	0,8635(3)	0,07379(19)	0,50326(17)	0,0335(6)
C5	0,4947(2)	0,58610(15)	0,70645(13)	0,0187(4)	C45	0,8167(3)	0,0091(2)	0,40901(18)	0,0415(7)
C6	0,5634(2)	0,36984(15)	0,71362(13)	0,0150(4)	C46	0,6663(2)	0,01611(15)	0,39885(15)	0,0245(5)
C7	0,7094(2)	0,40097(15)	0,73357(13)	0,0182(4)	Fe1	0,62228(3)	0,52023(2)	0,75103(2)	0,01406(7)
C8	0,7375(2)	0,47315(16)	0,82194(14)	0,0203(4)	N1	0,62384(19)	0,74856(13)	0,96366(11)	0,0207(4)
C9	0,6095(2)	0,48731(16)	0,85802(13)	0,0185(4)	N2	0,6035(2)	0,87184(14)	1,13909(12)	0,0235(4)
C10	0,5023(2)	0,42431(15)	0,79187(13)	0,0152(4)	N3	0,7231(3)	0,94487(14)	1,03911(12)	0,0345(5)
C11	0,3553(2)	0,65613(15)	0,89256(13)	0,0181(4)	N4	0,82436(19)	0,80874(14)	1,08038(12)	0,0255(4)
C12	0,2373(2)	0,63813(17)	0,83774(14)	0,0240(5)	N5	0,56716(18)	0,28691(12)	0,53634(11)	0,0169(4)
C13	0,1197(2)	0,57280(19)	0,83663(17)	0,0311(5)	N6	0,70317(19)	0,26124(12)	0,40386(11)	0,0206(4)
C14	0,1164(2)	0,5260(2)	0,89297(18)	0,0335(6)	N7	0,47107(18)	0,13510(12)	0,37011(11)	0,0171(4)
C15	0,2308(2)	0,54605(18)	0,95043(16)	0,0272(5)	N8	0,65833(18)	0,11601(12)	0,46479(11)	0,0170(4)
C16	0,3496(2)	0,61072(16)	0,95040(14)	0,0209(4)	P1	0,50874(6)	0,74167(4)	0,88703(4)	0,01884(12)
C17	0,7692(3)	0,94867(18)	0,95858(16)	0,0322(6)	P2	0,68804(6)	0,83948(4)	1,04987(3)	0,01998(12)
C25	0,4874(3)	0,92393(18)	1,14544(16)	0,0313(6)	P3	0,47891(5)	0,26637(4)	0,61332(3)	0,01451(11)
C26	0,3625(3)	0,85083(19)	1,14539(17)	0,0330(6)	P4	0,59658(5)	0,20306(4)	0,44903(3)	0,01430(11)
C27	0,4141(2)	0,79782(19)	1,19558(16)	0,0295(5)	C18A	0,8447(19)	1,0522(11)	0,9768(7)	0,028(3)
C28	0,5640(2)	0,79532(17)	1,17448(14)	0,0235(5)	C19A	0,8096(13)	1,1108(6)	1,0694(7)	0,038(2)
C29	0,3174(2)	0,30916(14)	0,60641(13)	0,0160(4)	C20A	0,8098(15)	1,0362(7)	1,1115(6)	0,036(3)
C30	0,2939(2)	0,35100(15)	0,54845(13)	0,0191(4)	C18B	0,8370(15)	1,0594(7)	0,9907(4)	0,033(2)
C31	0,1697(2)	0,38008(16)	0,54345(15)	0,0240(5)	C19B	0,8682(7)	1,0992(4)	1,0895(3)	0,0327(14)
C32	0,0678(2)	0,36822(17)	0,59591(16)	0,0270(5)	C20B	0,7452(8)	1,0458(4)	1,1138(4)	0,0287(13)
C33	0,0887(2)	0,32542(18)	0,65289(16)	0,0263(5)	C22A	0,9845(15)	0,8172(12)	1,1889(10)	0,028(3)
C34	0,2122(2)	0,29534(16)	0,65749(14)	0,0209(4)	C23A	0,9950(18)	0,7333(13)	1,1012(13)	0,041(4)
C35	0,4115(2)	0,18357(16)	0,31977(14)	0,0224(5)	C21A	0,903(2)	0,8830(14)	1,1686(14)	0,023(3)
C36	0,2646(2)	0,12451(18)	0,28972(15)	0,0275(5)	C24A	0,8625(17)	0,7204(16)	1,0477(12)	0,035(3)
C37	0,2259(2)	0,09331(18)	0,36336(16)	0,0280(5)	C22B	0,9756(7)	0,7744(10)	1,1683(5)	0,0349(18)
C38	0,3584(2)	0,06834(17)	0,38787(15)	0,0238(5)	C23B	1,0047(7)	0,7184(8)	1,0738(5)	0,0288(13)
C39	0,7593(2)	0,36857(14)	0,44267(13)	0,0164(4)	C21B	0,9089(11)	0,8558(8)	1,1635(7)	0,033(2)
C40	0,8815(2)	0,37993(16)	0,38925(14)	0,0192(4)	C24B	0,8777(8)	0,7163(7)	1,0211(6)	0,0271(15)

8.7.2 3,3'-((3,3'-Bis((3-(azanyl)-1H-isoindol-1-yliden)amino)-1H,1'H-[1,1'-biisoindol]-1,1'-diyl)bis(azanylyliden))bis(isoindolin-1-on)di(hydroxybor)



Kristalldaten

Hersteller der Verbindung und Kristallzüchter: EUGEN SHARIKOW



$$M = 979,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

 triklin, $P\bar{1}$

$$a = 10,3749(4) \text{ \AA}$$

$$b = 12,1025(4) \text{ \AA}$$

$$c = 19,1419(7) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 93,7235(13)^\circ$$

$$\beta = 97,0162(13)^\circ$$

$$\gamma = 104,1275(13)^\circ$$

$$V = 2302,11(14) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$\rho_{\text{calc}} = 1,413 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\mu = 0,092 \text{ mm}^{-1}$$

$$F(000) = 1018$$

blauer Quader

$$0,17 \times 0,11 \times 0,06 \text{ mm}^3$$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 110(2)$ K	$\lambda = 0,71073$ Å	$\Theta = 2,154 \rightarrow 25,384^\circ$
$h = -12 \rightarrow 12$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -23 \rightarrow 23$
62677 gemessene Reflexe	8454 unabhängige Reflexe	6162 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0,0847$	$C(25,00^\circ) = 0,999$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$Tr_{min} = 0,7176$	$Tr_{max} = 0,7455$

Verfeinerung

8454 Reflexe	0 Restraints	693 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0,000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0499$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0,1059$	
$R_1(I) = 0,0822$	$wR_2(I) = 0,1182$	
$Goof(F^2) = 1,052$	$\Delta D_{max} = 0,628 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	$\Delta D_{min} = -0,265 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Tabelle 8.87: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren für 3,3'-((3,3'-Bis((3-azanyl)-1H-isindol-1-yliden)amino)-1H,1'H-[1,1'-biisindol]-1,1'-diyl)bis(azanylyliden))bis(isoindolin-1-on)di(hydroxybor).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{Å}^2$
C1	0,2243(2)	0,50553(19)	0,92886(12)	0,0218(5)	C39	0,4844(2)	0,40843(18)	0,65490(11)	0,0172(5)
C2	0,2261(2)	0,42184(19)	0,98113(11)	0,0214(5)	C40	0,5126(2)	0,53720(17)	0,67168(11)	0,0165(5)
C3	0,1417(2)	0,3879(2)	1,03046(12)	0,0256(5)	C41	0,4064(2)	0,67473(18)	0,62965(11)	0,0166(5)
C4	0,1648(2)	0,3007(2)	1,07036(12)	0,0281(6)	C42	0,2979(2)	0,73489(18)	0,62305(11)	0,0177(5)
C5	0,2698(2)	0,2513(2)	1,06183(12)	0,0277(6)	C43	0,1726(2)	0,71047(19)	0,64471(11)	0,0206(5)
C6	0,3555(2)	0,2864(2)	1,01288(12)	0,0250(5)	C44	0,0947(2)	0,7875(2)	0,63234(12)	0,0245(5)
C7	0,3305(2)	0,37183(19)	0,97203(11)	0,0203(5)	C45	0,1418(2)	0,8849(2)	0,59832(13)	0,0273(6)
C8	0,3927(2)	0,42112(18)	0,91326(11)	0,0193(5)	C46	0,2679(2)	0,90976(19)	0,57801(12)	0,0244(5)
C9	0,5436(2)	0,44620(18)	0,83702(11)	0,0185(5)	C47	0,3460(2)	0,83433(18)	0,59219(11)	0,0203(5)
C10	0,6730(2)	0,44601(18)	0,81582(11)	0,0189(5)	C48	0,4875(2)	0,84155(18)	0,58306(12)	0,0203(5)
C11	0,7651(2)	0,3854(2)	0,83927(12)	0,0241(5)	C49	0,9759(3)	0,9513(2)	0,80246(15)	0,0415(7)
C12	0,8876(2)	0,4113(2)	0,81461(13)	0,0267(5)	C50	1,0008(3)	1,0134(3)	0,74621(14)	0,0422(7)
C13	0,9186(2)	0,4982(2)	0,77085(12)	0,0244(5)	C51	1,0683(3)	1,1271(3)	0,75691(15)	0,0437(7)
C14	0,8261(2)	0,55892(19)	0,74755(11)	0,0192(5)	C52	1,1076(3)	1,1804(2)	0,82455(16)	0,0430(7)
C15	0,7013(2)	0,52950(18)	0,76957(11)	0,0167(5)	C53	1,0797(3)	1,1189(3)	0,88102(15)	0,0460(8)
C16	0,5778(2)	0,57470(17)	0,75345(11)	0,0160(5)	C54	1,0147(3)	1,0044(3)	0,87038(15)	0,0452(7)
C17	0,5117(2)	0,73842(18)	0,79031(11)	0,0183(5)	C55	0,4280(2)	0,9901(2)	1,00771(13)	0,0316(6)
C18	0,5150(2)	0,86122(18)	0,79284(11)	0,0203(5)	C56	0,3555(3)	0,8654(2)	1,00931(14)	0,0344(6)
C19	0,6129(2)	0,95593(19)	0,78089(12)	0,0252(5)	C57	0,2115(3)	0,8482(3)	1,02246(16)	0,0467(7)
C20	0,5830(3)	1,0617(2)	0,78711(13)	0,0331(6)	B1	0,3526(2)	0,5461(2)	0,81407(13)	0,0184(5)
C21	0,4596(3)	1,0720(2)	0,80395(13)	0,0322(6)	B2	0,6576(2)	0,7109(2)	0,61097(13)	0,0180(5)
C22	0,3602(3)	0,9770(2)	0,81375(12)	0,0274(6)	N1	0,1406(2)	0,56494(18)	0,92163(11)	0,0293(5)
C23	0,3916(2)	0,87203(19)	0,80845(11)	0,0216(5)	N2	0,33235(17)	0,50096(15)	0,88818(9)	0,0194(4)
C24	0,3096(2)	0,75626(19)	0,81722(11)	0,0210(5)	N3	0,49492(18)	0,38935(16)	0,88976(10)	0,0215(4)
C25	0,8104(2)	0,80436(19)	0,51600(12)	0,0205(5)	N4	0,48710(17)	0,51553(14)	0,80065(9)	0,0158(4)
C26	0,8903(2)	0,75851(19)	0,46852(11)	0,0212(5)	N5	0,60235(17)	0,69749(14)	0,76625(9)	0,0165(4)
C27	0,9894(2)	0,8135(2)	0,43136(12)	0,0253(5)	N6	0,39145(17)	0,67969(15)	0,81195(9)	0,0184(4)
C28	1,0563(2)	0,7462(2)	0,39588(13)	0,0318(6)	N7	0,8198(2)	0,90899(17)	0,53192(11)	0,0273(5)
C29	1,0261(3)	0,6285(2)	0,39803(13)	0,0320(6)	N8	0,72670(17)	0,70642(15)	0,54277(9)	0,0177(4)
C30	0,9268(2)	0,5737(2)	0,43530(12)	0,0264(5)	N9	0,71805(18)	0,50614(15)	0,53607(9)	0,0214(4)
C31	0,8598(2)	0,64104(19)	0,47009(11)	0,0210(5)	N10	0,61288(17)	0,58147(14)	0,62496(9)	0,0158(4)
C32	0,7608(2)	0,61141(19)	0,51826(11)	0,0192(5)	N11	0,39496(17)	0,58084(14)	0,65871(9)	0,0168(4)
C33	0,6395(2)	0,49614(18)	0,58705(11)	0,0180(5)	N12	0,51738(17)	0,74099(14)	0,60309(9)	0,0180(4)
C34	0,5689(2)	0,38697(18)	0,60763(11)	0,0187(5)	O1	0,23782(14)	0,48917(13)	0,76564(9)	0,0207(4)
C35	0,5746(2)	0,27684(19)	0,58586(12)	0,0227(5)	O2	0,19244(16)	0,73104(13)	0,82637(8)	0,0268(4)
C36	0,4902(2)	0,18737(19)	0,61143(13)	0,0263(5)	O3	0,75418(15)	0,78352(12)	0,66309(8)	0,0196(3)
C37	0,3996(2)	0,20799(19)	0,65559(12)	0,0241(5)	O4	0,56598(16)	0,92235(13)	0,56383(9)	0,0274(4)
C38	0,3959(2)	0,31859(18)	0,67859(12)	0,0200(5)					

9 Literatur

- [1] H.-M. Füssel, A. Jol, B. Kurnik, D. Hemming, A. Hartley, M. Hildén, T. Christiansen, J. Lowe, A. Meiner, P. Kristensen, W. Vanneville, A. Marx, A. Jones, M. Cherlet, G. Louwagie, J. E. Olesen, A. Camia, J. San-Miguel, A. Bastrup-Birk, D. Jarosinska, T. Wolf, J. Suk, B. Sudre, J. Semenza, D. O. Clubb, A. Sanchez, C. Doll, C. Heyndrickx, M. Nokkala, P. Leviäkangas, S. Isoard, J. Lückenötter, S. Greiving, C. Lindner, B. Georgi, P. Löw, P. Watkiss, Climate change, impacts and vulnerability in Europe 2012 - Summary, European Environment Agency, an indicator-based report, ISSN 1725-9177, **2012**.
- [2] A. Burger, B. Lünenbürger, D. Pfeiffer, B. Hain, Klimabeitrag für Kohlekraftwerke - Wie wirkt er auf Stromerzeugung, Arbeitsplätze und Umwelt, Umweltbundesamt, Report, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/klimabeitrag_fuer_kohlekraftwerke_2.pdf, 16.06.2018 15:52., **2015**.
- [3] R. O'Connell, W. Tankard, C. Alexander, R. Strachan, S. Nambiath, S. Litosh, J. Tourney, J. Wiebe, L. Wong, E. Rannestad, S. Li, D. Aranda, N. Scott-Gray, T. Imangaliyeva, G. Rodwell, A. Ji, H. Cheng, B. Salmon, GFMS PLATINUM GROUP METALS SURVEY 2016, Thomson Reuters, London, UK, **2016**.
- [4] Europäische Kommission, Große Herausforderung für die Industrie der EU: 20 kritische Rohstoffe, Pressemitteilung, Brüssel, http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-599_de.htm, 06.12.2017 12:41, **2016**.
- [5] K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12334–12347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12150–12162.
- [6] A. Thorenz, A. Reller, *Environ. Sci. Eur.* **2011**, *23*, 26.
- [7] P. Fröhlich, T. Lorenz, G. Martin, B. Brett, M. Bertau, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2586–2624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2544–2580.
- [8] I. Ott, R. Gust, *Pharmazie in unserer Zeit* **2006**, *35*, 124–133.
- [9] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [10] S. Jewell, S. M. Kimball, Mineral commodity summaries 2016, US Govt. Printing Office, **2016**.
- [11] C.-H. Kim, S. I. Woo, S. H. Jeon, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 1185–1192.
- [12] G. R. Jenkin, A. Z. Al-Bassam, R. C. Harris, A. P. Abbott, D. J. Smith, D. A. Holwell, R. J. Chapman, C. J. Stanley, *Miner. Eng.* **2016**, *87*, 18–24.
- [13] A. N. Nikoloski, K.-L. Ang, D. Li, *Hydrometallurgy* **2015**, *152*, 20–32.
- [14] M. K. Jha, D. Gupta, J.-c. Lee, V. Kumar, J. Jeong, *Hydrometallurgy* **2014**, *142*, 60–69.
- [15] T. H. Nguyen, C. H. Sonu, M. S. Lee, *Hydrometallurgy* **2016**, *164*, 71–77.
- [16] K. Tamaoki, N. Saito, T. Nomura, Y. Konishi, *Hydrometallurgy* **2013**, *139*, 26–29.
- [17] C. Ha, N. Zhu, R. Shang, C. Shi, J. Cui, I. Sohoo, P. Wu, Y. Cao, *Chem. Eng. J.* **2016**, *288*, 246–254.
- [18] H.-Y. Cheng, Y.-N. Hou, X. Zhang, Z.-N. Yang, T. Xu, A.-J. Wang, *Sci. Rep.-UK* **2017**, *7*, 16588.
- [19] J. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, *Solvent Extr. Res. Dev.* **2014**, *21*, 89–94.
- [20] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20978–20992.

- [21] V. T. Nguyen, J.-c. Lee, A. Chagnes, M.-s. Kim, J. Jeong, G. Cote, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 62717–62728.
- [22] A. Braam, Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2015**.
- [23] K. Massonne, K. Geyer, K. Schierle-Arndt, E. Seikel, F. Seeler, J. Sundermeyer, A. Braam, *BASF Se*, Ionic liquids based on oxalic acid mono amides, EP 2940010 A1, **2015**.
- [24] K. Massonne, J. Sundermeyer, A. Braam, *BASF Se*, Ionic liquids based on oxalic acid mono esters, WO 2014056844 A1, **2014**.
- [25] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton, R. A. Mantz in *Ionic Liquids in Synthesis*, (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 57–174.
- [26] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3–5.
- [27] P. Walden, *Izvestiia Imperatorskoi akademii nauk* **1914**, *1914*, 405–422.
- [28] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 591–595.
- [29] C. Feldmann, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 2–2.
- [30] H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, T. Welton, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780–7802.
- [31] M. T. Clough, C. R. Crick, J. Grasvik, P. A. Hunt, H. Niedermeyer, T. Welton, O. P. Whitaker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1101–1114.
- [32] D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Green Chem.* **2003**, *5*, 724–727.
- [33] K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6636–6695.
- [34] J. Neumann, S. Stolte, *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* **2014**, *20*, 31–34.
- [35] M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, C. Silva Pereira, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1383–1403.
- [36] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419.
- [37] Y. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. Kabo, A. Strechan, *Thermochim. Acta* **2005**, *439*, 158–160.
- [38] L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, E. Filipe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6040–6043.
- [39] M. J. Earle, J. M. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- [40] L. H. Finger, F. Wohde, E. I. Grigoryev, A.-K. Hansmann, R. Berger, B. Roling, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16169–16172.
- [41] R. Vijayaraghavan, D. R. MacFarlane, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1724–1728.
- [42] J. P. Leal, J. M. S. S. Esperança, M. E. Minas da Piedade, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6176–6182.
- [43] J. Vitorino, J. P. Leal, M. E. Minas da Piedade, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8905–8909.
- [44] O. Holloczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Nemeth, T. Veszpremi, L. Nyulaszi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004–3009.
- [45] M. Horikawa, N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3280–3287.
- [46] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- [47] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępiak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [48] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826–830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 815–819.
- [49] M. J. Schneider, M. Haumann, M. Stricker, J. Sundermeyer, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2014**, *309*, 71–78.

- [50] A. Weiß, M. Munoz, A. Haas, F. Rietzler, H.-P. Steinrück, M. Haumann, P. Wasserscheid, B. J. M. Etzold, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2280–2286.
- [51] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12727–12741.
- [52] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6550–6560.
- [53] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [54] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- [55] W. Christinelli, L. da Trindade, A. Trench, C. Quintans, C. Paranhos, E. Pereira, *Energy* **2017**, *141*, 1829–1835.
- [56] W. Wu, B. Han, H. Gao, Z. Liu, T. Jiang, J. Huang, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2469–2471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2415–2417.
- [57] M. B. Shiflett, D. W. Drew, R. A. Cantini, A. Yokozeki, *Energ. Fuel.* **2010**, *24*, 5781–5789.
- [58] W. Congmin, L. Huimin, J. De-en, L. Haoran, D. Sheng, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6114–6117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978–5981.
- [59] Y. Huang, G. Cui, Y. Zhao, H. Wang, Z. Li, S. Dai, J. Wang, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13478–13482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13293–13297.
- [60] S. Herrmann, L. De Matteis, J. M. de la Fuente, S. G. Mitchell, C. Streb, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1689–1692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1667–1670.
- [61] P. S. Barber, S. P. Kelley, R. D. Rogers, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8526–8530.
- [62] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.
- [63] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [64] A. K. Burrell, R. E. D. Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.* **2007**, *9*, 449–454.
- [65] S. Himmler, S. Hormann, R. van Hal, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2006**, *8*, 887–894.
- [66] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2002**, *4*, 407–413.
- [67] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627–2636.
- [68] J. R. Harjani, R. D. Singer, M. T. Garcia, P. J. Scammells, *Green Chem.* **2009**, *11*, 83–90.
- [69] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.-A. Andersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2341–2342.
- [70] P. Kübler, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3750–3766.
- [71] E. Coadou, P. Goodrich, A. R. Neale, L. Timperman, C. Hardacre, J. Jacquemin, M. Anouti, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3992–4002.
- [72] Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu, Y. Deng, *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 765–778.
- [73] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608–618.
- [74] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1704–1712.
- [75] M. Blesic, M. Swadzba-Kwasny, T. Belhocine, H. Q. N. Gunaratne, J. N. C. Lopes, M. F. C. Gomes, A. A. H. Padua, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8939–8948.
- [76] L. Leclercq, I. Suisse, G. Nowogrocki, F. Agbossou-Niedercorn, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1097–1103.
- [77] M. Anouti, L. Timperman, M. el hilali, A. Boisset, H. Galiano, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9412–9418.

- [78] J. Werntz, *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, Monoquaternary ammonium carbonates and their preparation, US 2635100, **1953**.
- [79] B. Albert, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1735–1740.
- [80] Z.-B. Zhou, M. Takeda, M. Ue, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 471–476.
- [81] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, S. S. Shukla, C. D. Wilfred, *Green Chem.* **2010**, *12*, 407–413.
- [82] M. Smiglak, C. C. Hines, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2010**, *12*, 491–501.
- [83] M. Fabris, V. Lucchini, M. Noé, A. Perosa, M. Selva, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12273–12282.
- [84] L. H. Finger, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4218–4230.
- [85] L. H. Finger, Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2016**.
- [86] A. Braam, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2011**.
- [87] G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb, R. D. Rogers, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12230–12232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12024–12026.
- [88] M. Besnard, M. I. Cabaco, F. V. Chavez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, Y. Danten, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1245–1247.
- [89] M. Smiglak, J. D. Holbrey, S. T. Griffin, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, A. R. Katritzky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2007**, *9*, 90–98.
- [90] L. H. Finger, J. Guschlbauer, K. Harms, J. Sundermeyer, *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 16292–16303.
- [91] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834–12846.
- [92] D. M. Denning, D. E. Falvey, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4293–4299.
- [93] A. Schmidt, A. Beutler, M. Albrecht, B. Snovydyovych, F. J. Ramirez, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 287–295.
- [94] D. Breuch, H. Löwe, *Green Process Synth.* **2012**, *1*, 261–267.
- [95] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29.
- [96] J. Bergman, P.-O. Norrby, P. Sand, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6113–6124.
- [97] W. Kemnitzer, J. Drewe, S. Jiang, H. Zhang, C. Crogan-Grundy, D. Labreque, M. Bubenick, G. Attardo, R. Denis, S. Lamothe, H. Gourdeau, B. Tseng, S. Kasibhatla, S. X. Cai, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 417–423.
- [98] E. S. Vermeulen, M. van Smeden, A. W. Schmidt, J. S. Sprouse, H. V. Wikström, C. J. Grol, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 5451–5466.
- [99] B. Albert, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1735–1740.
- [100] A. Venker, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2014**.
- [101] T. Clark, P. Von Ragué Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 20–29.
- [102] R. Brown, R. Harcourt, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 737–758.
- [103] G. Papaefstathiou, A. Peeters, A. Lenstra, H. Desseyn, S. Perlepes, *J. Mol. Struct.* **2001**, *559*, 167–177.
- [104] M. A. Abdulmalic, A. Aliabadi, A. K. Petr, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, T. Hahn, J. Kortus, N. Yèche, H.-H. Klauss, T. Rüffer, *Organometallics* **2013**, *32*, 5988–6003.
- [105] N. Kerbellec, N. Mahé, O. Guillou, C. Daguebonne, O. Cador, T. Roisnel, R. L. Oushoorn, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3246–3252.
- [106] G. M. do Nascimento, W. D. do Pim, D. O. Reis, T. R. Simões, N. A. Pradie, H. O. Stumpf, *Spectrochim. Acta A* **2015**, *142*, 303–310.
- [107] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *326*, 106–110.

- [108] M. V. Marinho, T. R. G. Simões, M. A. Ribeiro, C. L. M. Pereira, F. C. Machado, C. B. Pinheiro, H. O. Stumpf, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8812–8819.
- [109] T. Grancha, J. Ferrando-Soria, H.-C. Zhou, J. Gascon, B. Seoane, J. Pasán, O. Fabelo, M. Julve, E. Pardo, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6621–6625; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6521–6525.
- [110] M. G. F. Vaz, J. D. Ardisson, H. O. Stumpf, W. A. A. Macedo, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226-230*, 2028–2030.
- [111] J. Ferrando-Soria, E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2176–2188.
- [112] F. R. Fortea-Pérez, M. Mon, J. Ferrando-Soria, M. Boronat, A. Leyva-Pérez, A. Corma, J. M. Herrera, D. Osadchii, J. Gascon, D. Armentano, E. Pardo, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 760–766.
- [113] M. A. Abdulmalic, A. Aliabadi, A. Petr, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, T. Hahn, J. Kortus, T. Rüffer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14657–14670.
- [114] W. D. do Pim, E. N. de Faria, W. X. C. Oliveira, C. B. Pinheiro, W. C. Nunes, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, H. O. Stumpf, C. L. M. Pereira, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10939–10942.
- [115] S.-L. Huang, Y.-J. Lin, T. S. A. Hor, G.-X. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8125–8128.
- [116] H. Li, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, Z.-W. Guo, G.-X. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2982–2985.
- [117] O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Kahn, K. Boubekur, P. Batail, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 658–660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 626–628.
- [118] M. Yuji, Y. Kazuya, H. Hiroaki, F. Takeshi, M. Naohide, R. Nazzareno, M. Jerzy, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1511–1517.
- [119] C. Daignebonne, O. Guillou, M. L. Kahn, O. Kahn, R. L. Oushoorn, K. Boubekur, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 176–178.
- [120] O. Guillou, C. Daignebonne, M. Camara, N. Kerbellec, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8468–8470.
- [121] J. L. Sanz, R. Ruiz, A. Gleizes, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, J. J. Borrás-Almenar, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7384–7393.
- [122] B. Bräuer, F. Weigend, M. Fittipaldi, D. Gatteschi, E. J. Reijerse, A. Guerri, S. Ciattini, G. Salvan, T. Rüffer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6633–6644.
- [123] T. Grancha, J. Ferrando-Soria, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, G. De Munno, D. Armentano, E. Pardo, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5942–5944.
- [124] K. Ruhlig, R. Mothes, A. Aliabadi, V. Kataev, B. Büchner, R. Buschbeck, T. Rüffer, H. Lang, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7960–7979.
- [125] T. L. Oliveira, L. H. G. Kalinke, E. J. Mascarenhas, R. Castro, F. T. Martins, J. R. Sabino, H. O. Stumpf, J. Ferrando, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, *Polyhedron* **2014**, *81*, 105–114.
- [126] M. Evangelisti, F. Bartolomé, J. Bartolomé, M. Kahn, O. Kahn, *J. Magn. Magn. Mat.* **1999**, *196-197*, 584–585.
- [127] M. Castellano, F. R. Fortea-Pérez, A. Bentama, S.-E. Stiriba, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, D. Armentano, Y. Li, R. Ruiz-García, J. Cano, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7645–7657.
- [128] T. Grancha, J. Ferrando-Soria, M. Castellano, M. Julve, J. Pasan, D. Armentano, E. Pardo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7569–7585.
- [129] W. D. do Pim, W. X. C. Oliveira, M. A. Ribeiro, E. N. de Faria, I. F. Teixeira, H. O. Stumpf, R. M. Lago, C. L. M. Pereira, C. B. Pinheiro, J. C. D. Figueiredo-Junior, W. C. Nunes, P. P. de Souza, E. F. Pedroso, M. Castellano, J. Cano, M. Julve, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10778–10780.
- [130] R. Keuleers, J. Janssens, H. Desseyn, *Thermochim. Acta* **1998**, *311*, 155–162.
- [131] M. A. Abdulmalic, M. Fronk, B. Bräuer, D. R. Zahn, G. Salvan, F. E. Meva, T. Rüffer, *J. Magn. Magn. Mater.* **2016**, *419*, 17–28.

- [132] A. Aukauloo, X. Ottenwaelder, R. Ruiz, S. Poussereau, Y. Pei, Y. Journaux, P. Fleurat, F. Volatron, B. Cervera, M. C. Muñoz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1067–1071.
- [133] M. Milek, A. Witt, C. Streb, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5237–5241.
- [134] W. X. Oliveira, M. M. da Costa, A. P. Fontes, C. B. Pinheiro, F. C. de Paula, E. H. Jaimes, E. F. Pedroso, P. P. de Souza, E. C. Pereira-Maia, C. L. Pereira, *Polyhedron* **2014**, 76, 16–21.
- [135] F. R. Fortea-Pérez, I. Schlegel, M. Julve, D. Armentano, G. D. Munno, S.-E. Stiriba, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 743, 102–108.
- [136] F. R. Fortea-Pérez, B. L. Rothenpieler, N. Marino, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve, S.-E. Stiriba, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 1029–1039.
- [137] H. Cousse, G. Mouzin, J. P. Tarayre, B. Bonnaud, F. Fauran, *Pierre Fabre SA*, Dérivés de l'acide thiazolyl-2 oxamique substitués en position -4 par un radical thiényne ou furyle, leur préparation et leur utilisation comme médicaments, EP 0052564 A1, **1982**.
- [138] M.-C. Dul, E. Pardo, R. Lescouëzec, L.-M. Chamoreau, F. Villain, Y. Journaux, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14614–14615.
- [139] I. Fernández, J. R. Pedro, A. L. Roselló, R. Ruiz, I. Castro, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 1235–1247.
- [140] G. Blay, L. Cardano, J. R. P. Isabel Fernández, *Synthesis* **2007**, 3329–3332.
- [141] J. Estrada, I. Fernández, J. R. Pedro, X. Ottenwaelder, R. Ruiz, Y. Journaux, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2377–2380.
- [142] G. P. Souza, C. Konzen, J. D. Ardisson, H. A. De Abreu, H. A. Duarte, A. F. C. Alcântara, W. C. Nunes, W. A. A. Macedo, M. Knobel, H. O. Stumpf, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1534–1539.
- [143] R. Ruiz, M. Triannidis, A. Aukauloo, Y. Journaux, I. Fernández, J. R. Pedro, B. Cervera, I. Castro, M. C. Muñoz, *Chem. Commun.* **1997**, 2283–2284.
- [144] G. Blay, I. Fernández, T. Giménez, J. R. Pedro, R. Ruiz, E. Pardo, F. Lloret, M. C. Muñoz, *Chem. Commun.* **2001**, 2102–2103.
- [145] J. Vallejo, A. Pascual-Álvarez, J. Cano, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, G. De Munni, D. Armentano, W. Wernsdorfer, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14325–14329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14075–14079.
- [146] P. G. Veltsistas, C. D. Papadimitriou, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Res. (S)* **1999**, 3, 222–223.
- [147] F. Caires, L. Lima, D. Gomes, A. Gigante, O. Treu-Filho, M. Ionashiro, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, 111, 349–355.
- [148] C. Papadimitriou, P. Veltsistas, J. Marek, J. D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 267, 299–303.
- [149] F. J. Caires, W. D. G. Nunes, C. Gaglieri, A. L. C. S. d. Nascimento, J. A. Teixeira, G. A. C. Zangaro, O. Treu-Filho, M. Ionashiro, *Mat. Res.* **2017**, 20, 937–944.
- [150] V. K. Sharma, *Asian J. Chem.* **1992**, 4, 26–30.
- [151] V. K. Sharma, R. C. Sharma, G. K. Chaturvedi, *Talanta* **1980**, 27, 595.
- [152] V. K. Sharma, *Asian J. Chem.* **1998**, 10, 472–475.
- [153] M. L. Kahn, M. Verelst, P. Lecante, C. Mathonière, O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 527–531.
- [154] F. R. Fortea-Pérez, J. Vallejo, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, D. Armentano, E. Pardo, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4777–4779.
- [155] A. J. Aarts, H. O. Desseyn, M. A. Herman, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, 87, 155–162.

- [156] M. L. B. F. Hereygers, H. O. Desseyn, S. P. Perlepes, K. A. F. Verhulst, A. T. H. Lenstra, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, *24*, 615–620.
- [157] H. O. Desseyn, M. L. B. F. Hereygers, S. P. Perlepes, *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 77–82.
- [158] R. Keuleers, J. Janssens, H. Desseyn, *Thermochim. Acta* **1998**, *311*, 149–154.
- [159] M. L. B. F. Hereygers, H. O. Desseyn, *J. Therm. Anal.* **1996**, *47*, 143–150.
- [160] M. A. El-Gahami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 2417–2419.
- [161] K. Raouf-Benchekroun, J.-D. Bastide, A. de Blic, L. Cazaux, M. Baltas, *J. Mol. Struct.* **1999**, *476*, 191–202.
- [162] M. L. B. F. Hereygers, H. O. Desseyn, A. T. H. Lenstra, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes, *Transit. Metal Chem.* **1996**, *21*, 273–282.
- [163] M. L. Hereygers, H. O. Desseyn, J. C. Plakatouras, S. P. Perlepes, K. A. Verhulst, A. T. Lenstra, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1095–1098.
- [164] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- [165] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264.
- [166] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [167] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 960–964.
- [168] C. Nan, Z. Lin, H. Liao, M.-K. Song, Y. Li, E. J. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4659–4663.
- [169] Y. Xu, Y. Wen, Y. Zhu, K. Gaskell, K. A. Cychosz, B. Eichhorn, K. Xu, C. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4312–4320.
- [170] X. Fang, H. Peng, *Small* **2015**, *11*, 1488–1511.
- [171] C. M. Hayner, X. Zhao, H. H. Kung, *Annu. Rev. Chem. Biomol.* **2012**, *3*, 445–471.
- [172] J. M. Lloris, C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, *Electrochem. Solid-St.* **2002**, *5*, A234–A237.
- [173] A. Sobkowiak, M. R. Roberts, R. Younesi, T. Ericsson, L. Häggström, C.-W. Tai, A. M. Andersson, K. Edström, T. Gustafsson, F. Björefors, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3020–3029.
- [174] J. Zhou, J. Qin, X. Zhang, C. Shi, E. Liu, J. Li, N. Zhao, C. He, *ACS Nano* **2015**, *9*, 3837–3848.
- [175] X. Liang, Q. Pang, I. R. Kochetkov, M. Safont Sempere, H. Huang, X. Sun, L. F. Nazar, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17119.
- [176] X. H. Liu, S. Huang, S. T. Picraux, J. Li, T. Zhu, J. Y. Huang, *Nano Letters* **2011**, *11*, 3991–3997.
- [177] L. C. Loaiza, N. Louvain, B. Fraisse, A. Boulaoued, A. Iadecola, P. Johansson, L. Stievano, V. Seznec, L. Monconduit, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 3709–3718.
- [178] X. Li, J. Liang, Z. Hou, W. Zhang, Y. Wang, Y. Zhu, Y. Qian, *J. Power Sources* **2015**, *293*, 868–875.
- [179] K. Eom, T. Joshi, A. Bordes, I. Do, T. F. Fuller, *J. Power Sources* **2014**, *249*, 118–124.
- [180] M. Ge, J. Rong, X. Fang, C. Zhou, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2318–2323.
- [181] S. Goriparti, E. Miele, F. D. Angelis, E. D. Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421–443.
- [182] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2154–2175.
- [183] A. Manthiram, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 1063–1069.
- [184] P. Bron, S. Dehnen, B. Roling, *J. Power Sources* **2016**, *329*, 530–535.
- [185] Y. Wang, W. Zhong, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 22–36.
- [186] K. Xu, A. von Cresce, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9849–9864.
- [187] U. Lischka, U. Wietelmann, M. Wegner, *Metallgesellschaft AG*, Lithium-bisoxalatoborat, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung, DE 19829030, **1999**.
- [188] Z. Liu, J. Chai, G. Xu, Q. Wang, G. Cui, *Coordin. Chem. Rev.* **2015**, *292*, 56–73.

- [189] X. Liao, Q. Huang, S. Mai, X. Wang, M. Xu, L. Xing, Y. Liao, W. Li, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 501–507.
- [190] S.-Y. Ha, J.-G. Han, Y.-M. Song, M.-J. Chun, S.-I. Han, W.-C. Shin, N.-S. Choi, *Electrochim. Acta* **2013**, *104*, 170–177.
- [191] L. Zhang, L. Chai, L. Zhang, M. Shen, X. Zhang, V. S. Battaglia, T. Stephenson, H. Zheng, *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 39–44.
- [192] Y. An, P. Zuo, X. Cheng, L. Liao, G. Yin, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4841–4848.
- [193] K. Xu, U. Lee, S. Zhang, M. Wood, T. R. Jow, *Electrochem. Solid St.* **2003**, *6*, A144–A148.
- [194] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379–1394.
- [195] S. Zhang, K. Xu, T. Jow, *J. Power Sources* **2006**, *156*, 629–633.
- [196] J. Zheng, J. Xiao, M. Gu, P. Zuo, C. Wang, J.-G. Zhang, *J. Power Sources* **2014**, *250*, 313–318.
- [197] H.-H. Lee, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, M.-H. Yang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 615–623.
- [198] C. Korepp, W. Kern, E. Lanzer, P. Raimann, J. Besenhard, M. Yang, K.-C. Möller, D.-T. Shieh, M. Winter, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 387–393.
- [199] F. Chesenau, Z. Baan, B. Gaspar, M. Schmidt, A. Garsuch, H. Wolf, K. Leitner, C. Saffert, W. Klaus, M. Kuhl, *BASF Se*, Maleonitrile derivatives as additives for electrolytes in lithium ion batteries, WO2015007554 A1, **2015**.
- [200] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2854–2867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2812–2824.
- [201] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *68*, 234–246.
- [202] D. B. Michael Koller, Grätzelzellen als Kunst - Swiss Tech Convention Center, Lausanne/CH, http://www.dbz.de/artikel/dbz_Graetzelzellen_als_Kunst_Swiss_Tech_Convention_Center_Lausanne_CH_2305942.html, 20.03.2018; 10:15.
- [203] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [204] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474–2499.
- [205] F. Pichot, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6–10.
- [206] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles, I. Riess, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2053–2059.
- [207] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [208] A. Yella, S. Mathew, S. Aghazada, P. Comte, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2833–2843.
- [209] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894–15897.
- [210] M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, X. Zhang, F. Giordano, P. Liska, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Nat. Photon.* **2017**, *11*, 372–378.
- [211] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374–4381.
- [212] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.
- [213] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [214] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155–196.
- [215] T. W. Hamann, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 19756–19764.
- [216] T. Daeneke, A. J. Mozer, T.-H. Kwon, N. W. Duffy, A. B. Holmes, U. Bach, L. Spiccia, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7090–7099.

- [217] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 211–215.
- [218] M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 385–389.
- [219] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16714–16724.
- [220] J. Cong, X. Yang, L. Kloo, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9180–9194.
- [221] J. Burschka, V. Brault, S. Ahmad, L. Breau, M. K. Nazeeruddin, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6089–6097.
- [222] S. Mozaffari, M. R. Nateghi, M. B. Zarandi, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *71*, 675–686.
- [223] X. Zhang, Y. Xu, F. Giordano, M. Schreier, N. Pellet, Y. Hu, C. Yi, N. Robertson, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, H. Tian, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10742–10745.
- [224] S. M. Feldt, U. B. Cappel, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10551–10558.
- [225] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7164–7165.
- [226] B. Gharib, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4123–4136.
- [227] P. Kübler, Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2014**.
- [228] L. S. Hernández-Muñoz, F. J. González, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 701–703.
- [229] M. Armand, Y. Choquette, M. Gauthier, C. Michot, *Hydro-Quebec, Sels d'amides perfluorés, et leurs utilisations comme matériaux à conduction ionique*, EP 0850920 A2, **1998**.
- [230] Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3406–3412.
- [231] B. Gélinas, J. C. Forgie, D. Rochefort, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H161–H165.
- [232] C. B. Bouvet, H. Krautscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4573–4580.
- [233] J. E. F. Weaver, D. Breadner, F. Deng, B. Ramjee, P. J. Ragona, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19379–19385.
- [234] V. O. Nyamori, M. Gumede, M. D. Bala, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1126–1132.
- [235] J.-L. Thomas, J. Howarth, K. Hanlon, D. McGuirk, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 413–416.
- [236] Y. Miura, F. Shimizu, T. Mochida, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10032–10040.
- [237] B. Gélinas, D. Rochefort, *Electrochim. Acta* **2015**, *162*, 36–44.
- [238] O. Fontaine, C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé, C. Fave, J.-C. Lacroix, P. Hapiot, H. Randriamahazaka, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *632*, 88–96.
- [239] B. Gélinas, M. Natali, T. Bibienne, Q. P. Li, M. Dollé, D. Rochefort, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5315–5325.
- [240] J. Ghilane, J.-C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4722–4728.
- [241] Y. Funasako, T. Inagaki, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8317–8327.
- [242] J. C. Forgie, S. El Khakani, D. D. MacNeil, D. Rochefort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7713–7721.
- [243] H. J. Xie, B. Gélinas, D. Rochefort, *Electrochem. Commun.* **2016**, *66*, 42–45.
- [244] H. Tahara, R. Baba, K. Iwanaga, T. Sagara, H. Murakami, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2455–2458.
- [245] D. Gerhard, S. C. Alpaslan, H. J. Gores, M. Uerdingen, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* **2005**, 5080–5082.
- [246] H.-B. Han, J. Nie, K. Liu, W.-K. Li, W.-F. Feng, M. Armand, H. Matsumoto, Z.-B. Zhou, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1221–1226.

- [247] G. R. Knox, I. G. Morrison, P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1853–1856.
- [248] G. Marr, T. M. White, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1789–1792.
- [249] N. L. Holy, T. Nalesnik, L. Warfield, M. Mojesky, *J. Coord. Chem.* **1983**, *12*, 157–162.
- [250] S. Minière, V. Reboul, R. G. Arrayás, P. Metzner, J. C. Carretero, *Synthesis* **2003**, *2003*, 2249–2254.
- [251] W. Lei, H. Zhi-zhen, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* **2005**, *6*, 636–639.
- [252] N. W. Alcock, V. L. Tracy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2246–2249.
- [253] N. Gueye, L. Diop, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst.* **2014**, *E70*, m49–m50.
- [254] G. Kruger, E. Breet, R. V. Eldik, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, 151–157.
- [255] N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2238–2242.
- [256] N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2243–2246.
- [257] W. Ikuko, T. Akira, Y. Yasushi, K. Ichiro, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 395–396.
- [258] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [259] N. W. Alcock, V. L. Tracy, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 80–83.
- [260] W. D. do Pim, T. R. G. Simões, W. X. C. Oliveira, I. R. A. Fernandes, C. B. Pinheiro, F. Lloret, M. Julve, H. O. Stumpf, C. L. M. Pereira, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5929–5937.
- [261] W. X. C. Oliveira, C. B. Pinheiro, M. M. da Costa, A. P. S. Fontes, W. C. Nunes, F. Lloret, M. Julve, C. L. M. Pereira, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4094–4107.
- [262] T. R. G. Simoes, W. D. do Pim, I. F. Silva, W. X. C. Oliveira, C. B. Pinheiro, C. L. M. Pereira, F. Lloret, M. Julve, H. O. Stumpf, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10165–10170.
- [263] L. Golič, I. Leban, N. Bulc, *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 44–46.
- [264] M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, I. Banyai, L. Iordanidis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1734–1744.
- [265] H. Akutsu, A. Akutsu-Sato, S. S. Turner, P. Day, E. Canadell, S. Firth, R. J. H. Clark, J.-i. Yamada, S. Nakatsuji, *Chem. Commun.* **2004**, 18–19.
- [266] J. Woo-Sik, C. Y. Keun, S. D. Mok, K. Sun-Deuk, *B. Chem. Soc. Jpn* **2002**, *75*, 1263–1267.
- [267] C. M. Balkas, C. Basceri, R. F. Davis, *Powder Diffr.* **1995**, *10*, 266–268.
- [268] W. C. Johnson, J. B. Parson, M. C. Crew, *J. Phys. Chem.* **1931**, *36*, 2651–2654.
- [269] H. Swanson, E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **1953**, *Circ. 539*, 24.
- [270] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693–1708.
- [271] C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, D.-B. Zhu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 63186–63192.
- [272] W. Kleber, *Krist. Tech.* **1967**, *2*, 13–14.
- [273] Z.-Y. Liu, H.-H. Zou, R. Wang, M.-S. Chen, F.-P. Liang, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 767–774.
- [274] O. Kentaro, K. Yasuo, O. Hiroshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, *64*, 2402–2406.
- [275] W. Thiel, R. Mayer, *Journal f. prakt. Chemie* **1989**, *331*, 243–262.
- [276] R. B. Boers, Y. P. Randulfe, H. N. S. van der Haas, M. van Rossum-Baan, J. Lugtenburg, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 2094–2108.
- [277] S. Dewilde, W. Dehaen, K. Binnemans, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1639–1652.
- [278] J. Guschlbauer, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2016**.
- [279] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 812–818.
- [280] M.-R. Azani, O. Castillo, M. L. Gallego, T. Parella, G. Aullón, O. Crespo, A. Laguna, S. Alvarez, R. Mas-Ballesté, F. Zamora, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9965–9976.
- [281] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3–10.

- [282] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 417–419.
- [283] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 366–371.
- [284] M. L. Gallego, A. Guijarro, O. Castillo, T. Parella, R. Mas-Balleste, F. Zamora, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2332–2334.
- [285] Q.-F. Sun, T. K.-M. Lee, P.-Z. Li, L.-Y. Yao, J.-J. Huang, J. Huang, S.-Y. Yu, Y.-Z. Li, E. C.-C. Cheng, V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.* **2008**, 5514–5516.
- [286] P. Bishop, P. Marsh, A. K. Bridson, B. J. Bridson, M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 675–682.
- [287] J. A. Schuerman, F. R. Fronczek, J. Selbin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 336–337.
- [288] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [289] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, J. Jimenez, M. P. Gomez, A. Sainz, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3457–3463.
- [290] G. Jia, R. J. Puddephatt, J. J. Vittal, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2009–2014.
- [291] O. Piovesana, C. Bellitto, A. Flamini, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2258–2265.
- [292] A. Pérez Paz, L. A. Espinosa Leal, M.-R. Azani, A. Guijarro, P. J. Sanz Miguel, G. Givaja, O. Castillo, R. Mas-Balleste, F. Zamora, A. Rubio, *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 13787–13799.
- [293] A. Kobayashi, T. Kojima, R. Ikeda, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 322–327.
- [294] M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2315–2319.
- [295] F. Hintermaier, S. Mihan, H. Dialer, L. B. Volodarsky, W. Beck, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1901–1908.
- [296] M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2250–2255.
- [297] H. Adams, A. C. Albeniz, N. A. Bailey, D. W. Bruce, A. S. Cherodian, R. Dhillon, D. A. Dunmur, P. Espinet, J. L. Feijoo, E. Lalinde, P. M. Maitlis, R. M. Richardson, G. Ungar, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 843–855.
- [298] C. Bellitto, M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares, A. Flamini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 35–40.
- [299] C. Bellitto, G. Dessy, V. Fares, A. Flamini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 409–411.
- [300] S. Poirier, R. J. Roberts, D. Le, D. B. Leznoff, C. Reber, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3728–3735.
- [301] D. C. Onwudiwe, A. C. Ekennia, B. M. Mogwase, O. O. Olubiyi, E. Hosten, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *450*, 69–80.
- [302] A. Guijarro, O. Castillo, A. Calzolari, P. J. S. Miguel, C. J. Gómez-García, R. di Felice, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9736–9738.
- [303] G. Givaja, O. Castillo, E. Mateo, A. Gallego, C. J. Gómez-García, A. Calzolari, R. di Felice, F. Zamora, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15476–15484.
- [304] L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 1363–1366.
- [305] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1971**, *22*, 347–385.
- [306] D. Walther, U. Ritter, S. Geßler, J. Sieler, M. Kunert, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 101–106.
- [307] H. Krautscheid, C. Lode, F. Vielsack, H. Vollmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1099–1104.
- [308] J. Zhang, W. Chen, Y. Fang, D. Jia, Y. Wang, Y. Song, C. Zhang, *Polyhedron* **2015**, *101*, 1–5.
- [309] M. Yutaka, T. Kazukuni, N. Eiichi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1078–1079.
- [310] U. Englich, S. Chadwick, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 283–293.

- [311] E. A. Suturina, N. A. Semenov, A. V. Lonchakov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, I. G. Irtegovala, N. V. Vasilieva, E. Lork, R. Mews, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4851–4860.
- [312] M. J. D. Champion, J. M. Dyke, W. Levason, M. E. Light, D. Pugh, H. Bhakhoa, L. Rhyman, P. Ramasami, G. Reid, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2497–2499.
- [313] D. Choudhury, A. Banik, R. Sarma, *Acta Cryst.* **2010**, *C66*, o524–o526.
- [314] E. Hosten, R. Betz, *Z. Krist.-New Cryst. St.* **2014**, *229*, 159–160.
- [315] W. R. Krigbaum, R.-J. Roe, J. D. Woods, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 1304–1312.
- [316] S. Kato, N. Kitaoka, O. Niyomura, Y. Kitoh, T. Kanda, M. Ebihara, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 496–506.
- [317] U. Kunze, R. Merkel, W. Winter, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3653–3662.
- [318] A. Neuba, J. Ortmeyer, D. D. Konieczna, G. Weigel, U. Florke, G. Henkel, R. Wilhelm, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9217–9220.
- [319] C. Camp, O. Cooper, J. Andrez, J. Pecaut, M. Mazzanti, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2650–2656.
- [320] M. B. Boeddinghaus, B. Wahl, T. F. Fässler, P. Jakes, R.-A. Eichel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, *638*, 2205–2212.
- [321] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [322] O. Niyomura, S. Kato, T. Kanda, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 507–518.
- [323] R. Tkachov, L. Stepien, A. Roch, H. Komber, F. Hennersdorf, J. J. Weigand, I. Bauer, A. Kiriya, C. Leyens, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2250–2254.
- [324] P. Aydogan Gokturk, S. E. Donmez, B. Ulgut, Y. E. Turkmen, S. Suzer, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 10299–10304.
- [325] L. H. Finger, A. Venker, F. G. Schröder, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3014–3024.
- [326] G. Palamidessi, L. Panizzi, *Società Farmaceutici Italia*, Process for the preparation of 2, 3-dihydroxy-pyrazine, US 3236847, **1966**.
- [327] F. Dennin, D. Blondeau, H. Sliwa, *J. Heterocyclic Chem.* **1990**, *27*, 1639–1643.
- [328] C. Schreiner, M. Amereller, H. J. Gores, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2270–2272.
- [329] Y. Isono, S. Tsujioka, *Central Glass Company*, Method for synthesizing ionic complex, US 7557233 B2, **2009**.
- [330] Y. Isono, M. Takahashi, H. Takase, S. Tsujioka, *Central Glass Company*, Process for synthesizing ionic metal complex, EP 1308449 A2, **2003**.
- [331] G. W. H. Cheeseman, A. J. Freestone, R. A. Godwin, T. L. Hough, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1888–1891.
- [332] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11749–11756.
- [333] S. Kawata, K. Adachi, Y. Sugiyama, M. K. Kabir, S. Kaizaki, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 496–498.
- [334] P. Y. Zavalij, S. Yang, M. S. Whittingham, *Acta Cryst.* **2003**, *B59*, 753–759.
- [335] W. Clegg, A. J. Scott, F. J. Lawlor, N. C. Norman, T. B. Marder, C. Dai, P. Nguyen, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1875–1880.
- [336] K. Adachi, Y. Sugiyama, K. Yoneda, K. Yamada, K. Nozaki, A. Fuyuhira, S. Kawata, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6616–6628.
- [337] K. Adachi, Y. Sugiyama, H. Kumagai, K. Inoue, S. Kitagawa, S. Kawata, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1411–1415.
- [338] Y. Sugiyama, K. Adachi, S. Kawata, H. Kumagai, K. Inoue, M. Katada, S. Kitagawa, *CrystEngComm* **2000**, *2*, 174–176.
- [339] Y. Yamamura, H. Shimoi, M. Sumita, S. Yasuzuka, K. Adachi, A. Fuyuhira, S. Kawata, K. Saito, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4465–4469.

- [340] X. Wang, A. Thevenon, J. L. Brosmer, I. Yu, S. I. Khan, P. Mehrkhodavandi, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11264–11267.
- [341] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. White, D. J. Williams, S. Rushworth, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2655–2660.
- [342] S. Daniel, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3843–3849.
- [343] S. Zürcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355–364.
- [344] D. Seyferth, B. W. Hames, T. G. Rucker, M. Cowie, R. S. Dickson, *Organometallics* **1983**, *2*, 472–474.
- [345] S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahige, S. Sato, K. Kawazoe, C. Tamura, M. Sato, *Organometallics* **1987**, *6*, 526–531.
- [346] M. Cowie, R. S. Dickson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 269–280.
- [347] S. Takemoto, S. Kuwata, Y. Nishibayashi, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6428–6434.
- [348] A. J. Arduengo, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2376–2378.
- [349] F. Bigoli, P. Deplano, F. A. Devillanova, V. Lippolis, M. L. Mercuri, M. A. Pellinghelli, E. F. Trogu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 137–141.
- [350] G. Roy, P. N. Jayaram, G. Mugesh, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1910–1921.
- [351] K. Srinivas, C. N. Babu, G. Prabusankar, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1086*, 201–206.
- [352] G. Roy, K. P. Bhabak, G. Mugesh, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2279–2286.
- [353] M. M. Kimani, H. C. Wang, J. L. Brumaghim, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5248–5259.
- [354] N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann, G. Henkel, *Phosphorus Sulfur* **1996**, *112*, 225–233.
- [355] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 849–851.
- [356] J. L. Dutton, R. Tabeshi, M. C. Jennings, A. J. Lough, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8594–8602.
- [357] D. J. Williams, D. Vanderveer, B. R. Crouse, R. R. Raye, T. Carter, K. S. Hagen, M. Brewer, *Main Group Chem.* **1997**, *2*, 61–66.
- [358] J. L. Dutton, G. J. Farrar, M. J. Sgro, T. L. Battista, P. J. Ragona, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10263–10271.
- [359] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, C. Piludu, M. Steimann, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 316–319.
- [360] S. Yadav, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2968–2979.
- [361] M. Hoffmann, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2014**.
- [362] T. Hoeg-Jensen, C. E. Olsen, A. Holm, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1257–1263.
- [363] D. Belletti, C. Graiff, R. Pattacini, G. Predieri, A. Tiripicchio, F. F. de Biani, P. Zanello, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 161–172.
- [364] W. E. Slinkard, D. W. Meek, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 361a–361a.
- [365] W. E. Slinkard, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1811–1816.
- [366] W. I. Cross, S. M. Godfrey, S. L. Jackson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2225–2230.
- [367] J. Coste, E. Frerot, P. Jouin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2437–2446.
- [368] J. Swanson, J. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 271–276.
- [369] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means, A. W. Coleman, H. Zhang, M. T. May, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 467–470.
- [370] U. Jayarathne, J. T. Mague, J. P. Donahue, *Polyhedron* **2013**, *58*, 13–17.
- [371] N. A. Barnes, S. M. Godfrey, R. T. A. Halton, R. G. Pritchard, Z. Safi, J. M. Sheffield, *Dalton Trans.* **2007**, 3252–3258.
- [372] W. Zhao, S. M. McCarthy, T. Y. Lai, H. P. Yennawar, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17634–17644.
- [373] J. Gellhaar, C. Knapp, *Acta Cryst.* **2011**, *E67*, o2546.

- [374] U. Müller, H.-D. Dörner, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 198–200.
- [375] C. Rømming, K. Maartmann-Moe, J. Songstad, *Acta Chem. Scand. A* **1984**, *38*, 349–357.
- [376] G. R. Willey, J. R. Barras, M. D. Rudd, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3025–3029.
- [377] S. E. Denmark, E. Hartmann, D. J. Kornfilt, H. Wang, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1056–1064.
- [378] M. D. Rudd, S. V. Lindeman, S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 759–774.
- [379] M. Textor, E. Dubler, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1361–1365.
- [380] G. Hu, E. M. Holt, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1212–1214.
- [381] A. Bolzán, P. Schilardi, R. Piatti, T. Iwasita, A. Cuesta, C. Gutiérrez, A. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 59–72.
- [382] Y. Liu, J. R. Jennings, M. Parameswaran, Q. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 564–571.
- [383] D. Noureldine, T. Shoker, M. Musameh, T. H. Ghaddar, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 862–869.
- [384] A. Venker, T. Vollgraff, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1933–1941.
- [385] G. R. Knox, I. G. Morrison, P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1853–1856.
- [386] M. Sato, M. Sekino, M. Katada, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 327–337.
- [387] H. Kim, W. Lee, K. Park, Anion receptor, and electrolyte using the same, WO 2007091817 A1, **2007**.
- [388] C. Dostert, C. Wanstrath, W. Frank, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7271–7273.
- [389] D. C. O'Connor Salazar, D. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 227–231.
- [390] T. E. Pickett, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5251–5254.
- [391] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [392] A. I. Popov, R. F. Swensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3724–3726.
- [393] H. B. Gray, Y. S. Sohn, N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603–3612.
- [394] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831–847.
- [395] E. Barrado, R. Couto, M. Quinaz, J. Lima, Y. Castrillejo, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *720-721*, 139–146.
- [396] L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollár, G. Nagy, *J. Biochem. Biophys. Methods* **2006**, *69*, 121–132.
- [397] E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2729–2735.
- [398] S. Lu, V. V. Strelets, M. F. Ryan, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1013–1023.
- [399] J. Wallauer, K. Jähme, A. Venker, P. Kübler, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26706–26712.
- [400] J. A. Adeleke, Y. W. Chen, L. K. Liu, *Organometallics* **1992**, *11*, 2543–2550.
- [401] W. R. Cullen, S. J. Rettig, T. C. Zheng, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2653–2661.
- [402] V. Andrianov, Y. Struchkov, V. Setkina, A. Zhakaeva, V. Zdanovitch, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 169–175.
- [403] V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, *Russ. Chem. Bull.* **1977**, *26*, 624–626.
- [404] M. Earle, B. Mcauley, A. Ramani, K. Seddon, J. Thomson, *The Queen's University of Belfast*, Metal bis-triflimide compounds, their synthesis and their uses, WO 2002072260 A2, **2002**.
- [405] C. M. Correa, R. Faez, M. A. Bizeto, F. F. Camilo, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3088–3093.
- [406] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10221–10224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10074–10077.
- [407] M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1042–1057.

- [408] M. Herberhold, H. Kniesel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 347–358.
- [409] S. Vanicek, H. Kopacka, K. Wurst, T. Müller, H. Schottenberger, B. Bildstein, *Organometallics* **2014**, *33*, 1152–1156.
- [410] F. Ramirez, S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 67–69.
- [411] M. Nussbaum, J. Voitländer, *Z. Naturforsch.* **1965**, *20a*, 1417–1424.
- [412] J. H. Ammeter, J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 678–698.
- [413] K. Kim, D. J. Liddle, D. A. Cleary, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3205–3210.
- [414] H. Braunschweig, F. Breher, M. Kaupp, M. Gross, T. Kupfer, D. Nied, K. Radacki, S. Schinzel, *Organometallics* **2008**, *27*, 6427–6433.
- [415] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [416] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [417] R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9–15.
- [418] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [419] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [420] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [421] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [422] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [423] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [424] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *388*, 339–349.
- [425] J. Weber, A. Goursot, E. Penigault, J. H. Ammeter, J. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1491–1506.
- [426] R. Gleiter, R. Roers, F. Rominger, B. Nuber, I. Hyla-Kryspin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 80–87.
- [427] I. M. Lorkovic, M. S. Wrighton, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6220–6228.
- [428] C. M. Lousada, S. S. Pinto, J. N. Canongia Lopes, M. F. Minas da Piedade, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2977–2987.
- [429] M. N. Bochkarev, M. E. Burin, *Russ. Chem. B+* **2004**, *53*, 2179–2181.
- [430] R. S. Stojanovic, A. M. Bond, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 56–64.
- [431] U. Casellato, D. Ajó, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Cryst. Spectrosc.* **1988**, *18*, 583–590.
- [432] V. Munyejabo, M. Postel, J. L. Roustan, C. Bensimon, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 224–226.
- [433] T. Mochida, Y. Funasako, T. Inagaki, M.-J. Li, K. Asahara, D. Kuwahara, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6257–6264.
- [434] J.-G. Hou, D.-B. Li, M.-Z. Qiu, *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m927.
- [435] K. D. Reichl, C. L. Mandell, O. D. Henn, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, C. Nataro, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3882–3894.
- [436] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 65–68.
- [437] D. L. DuBois, C. W. Eigenbrot, A. Miedaner, J. C. Smart, R. C. Haltiwanger, *Organometallics* **1986**, *5*, 1405–1411.
- [438] W. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, Woburn, **1996**.
- [439] D. A. Khobragade, S. G. Mahamulkar, L. Pospíšil, I. Císařová, L. Rulíšek, U. Jahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12267–12277.
- [440] M. Perseghini, A. Togni, *Science of Synthesis, Bd. 1*, (Hrsg.: M. Lautens), Category 1, Organometallics. Product Subclass 8: Ferrocenes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2001**, S. 889–929.

- [441] E. J. Hennessy, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12084–12085.
- [442] T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green, M. F. Haddow, J. E. McGrady, C. A. Russell, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12196–12200.
- [443] G. Brauer, M. Baudler, F. Fehér, F. Huber, R. Klement, W. Kwasnik, P. W. Schenk, M. Schmeisser, R. Steudel, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., (Hrsg.: G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, Stuttgart, **1975**.
- [444] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [445] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [446] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [447] T. A. Keith, AIMAll, <http://aim.tkgristmill.com>, 20.01.2018; 10:30.
- [448] G. A. Andrienko, ChemCraft, <http://www.chemcraftprog.com>, 18.01.2018; 11:48.
- [449] P. Diter, S. Taudien, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 370–373.
- [450] R. D. Taylor, J. L. Wardell, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 135–144.
- [451] Bruker Instrument Service v3.0.26, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [452] SAINT v8.37A, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [453] APEX2 v2013.10-1, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [454] APEX3 v2016.9-0, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [455] Bruker AXS area detector scaling and absorption correction, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [456] TWINABS vers. 2012.1, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2013**.
- [457] STOE X-Area, Stoe und Cie GmbH, Darmstadt, **2016**.
- [458] J. Koziskova, F. Hahn, J. Richter, J. Kožíšek, *Acta Chimica Slovaca* **2016**, *9*, 136–140.
- [459] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [460] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 306–309.
- [461] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790.
- [462] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [463] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [464] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854.
- [465] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453–457.
- [466] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [467] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148–155.

- [468] K. B. H. Putz, Diamond 4, Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, **2014**.
- [469] Jmol Colors, <http://jmol.sourceforge.net/jscolors>, 29.10.2017; 10:16.
- [470] S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner, *Acta Cryst.* **2013**, *B69*, 249–259.

Danksagung

Zuletzt möchte ich folgenden Personen danken, ohne die es nicht möglich gewesen wäre, die vorliegenden Arbeit zu erstellen:

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Promotion in seinem Arbeitskreis, der interessanten Fragestellung und die Unterstützung bei der Bearbeitung dieser, gleichzeitig aber auch für den wissenschaftlichen Freiraum.

Herrn Dr. Robert Langer möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens und den Prof. Dr. Bernhard Roling sowie Prof. Dr. Andreas Seubert für die Teilnahme an der Prüfungskommission danken.

Ebenfalls bedanke ich mich beim „Hessischen Graduiertenprogramm für wissenschaftlich-technologische Grundlagen der Elektromobilität“ für die finanzielle Unterstützung.

Den Servicabteilungen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität möchte ich für die immer reibungslose Durchführung der Analysen und Instandhaltung der Geräte danken. Besonders seien hier die NMR-, XRD-Abteilung und die Abteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik erwähnt, die jederzeit beratend zur Seite standen.

Jan Herritsch möchte ich für die Durchführung und Auswertung der quantenmechanischen Rechnungen danken und für die Hilfe bei Interpretation der Ergebnisse. Entsprechend danke ich ebenfalls Dr. Olaf Burghaus für die Messungen und Auswertung der EPR-Spektren.

Allen Korrekturlesern dieser Arbeit sei gedankt für die aufgebrauchten Stunden, um die (meisten) Fehler auszumerzen. Besonders möchte ich hierbei Susanne Pulz erwähnen, die für fast jedem Satz Verbesserungsvorschläge hatte. Darüber hinaus danke ich ihr für die „Beste Box, wo gibt“, in der ich die letzten drei Jahre promovieren durfte. Aber auch dem gesamte Arbeitskreis, in dem immer ein offenes Ohr für Anregungen und offene Fragen zu finden war und stets eine angenehme Arbeitatmosphäre herrschte, ist zu danken. Dazu seien Eduard Baal, Malcolm Bartlett, Jannick Guschlbauer, Marius Klein, Marius Hoffmann, Susanne Pulz, Jasmin Quen-

Literatur

tin, Henrik Schumann, Sebastian Ullrich, Simon Werner, Tobias Vollgraff, Adrian Bernhardt, Eugen Sharikow, Patrick Swolana, Igor Müller, Bernhard Leube, Nicholas Rau, Christiana Poggel, David Grosse-Hagenbrock, Martin Liebold, Lars Hendrik Finger, Christian Prinzisky, Timo Gneuß, Silas Böttger, Axel Braam, Ahmed Ibrahim, Julius Kögel und Fabian Schröder erwähnt. Besonderer Dank geht zusätzlich an Irene Barth und Lisa Hamel, die für den reibungslosen Laborbetrieb im Arbeitskreis sorgten.

Den Vertiefungsstudenten Jascha Bandemehr, Grégoire Sieg, Jonathan Pfeiffer sowie den MPR-Studenten danke ich für die Beiträge zu dieser Dissertation.

Da neben der Chemie auch andere Dinge im Leben wichtig sind, möchte ich mich bei dem Hochschulruderteam in Marburg, den Volleyballern sowie meinen Kommilitonen für die vielen sportlichen, aber auch geselligen Stunden in Hommage, Quod und Co. bedanken, wodurch ich erfolgreich von der Forschung abgehalten wurde.

Meiner Freundin Andrea Berlin sei für die vielen schönen Stunden im Verlauf des letzten Jahres gedankt. Mögen noch viele weitere folgen.

Der größte Dank geht aber an meine Eltern sowie meinen Bruder, auf die ich mich nicht nur in den letzten dreieinhalb Jahren verlassen konnte, sondern in meinem gesamten Leben. Ohne euch wäre ich nicht so weit gekommen.