α-Diiminkomplexe in ionischen Flüssigkeiten – Immobilisierung durch Sulfonatanker und solvatochrome Effekte

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Benjamin Oelkers

aus

Rotenburg/Wümme

Marburg/Lahn 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2008 bis November 2011 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

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

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer
Zweitgutachter: Prof. Dr. C. von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2011.

Fehlschlag:
Die Gelegenheit, von vorn anzufangen, aber auf intelligentere Weise.

(Henry Ford)

Erfahrung:
Die Summe aller unserer Irrtümer.

(Thomas Alva Edison)

Wissen:
Das Kind der Erfahrung.

(Leonardo da Vinci)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer bedanken, in dessen Arbeitskreis ich die vorliegende Arbeit anfertigen durfte. Die Möglichkeit, ein vielseitiges Themengebiet weitgehend frei zu bearbeiten, ergab zusammen mit der Gewissheit, immer einen Gesprächspartner für Fragen und Anregungen zu haben, eine angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre.
Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Herrn Prof. Dr. Eric Meggers und Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling für ihr Engagement als Mitglieder der Prüfungskommission.
Ein herzliches Dankeschön geht an den gesamten Arbeitskreis Sundermeyer für das Gefühl, "auf den Lahnbergen" gut aufgehoben zu sein, was sich in einer guten und offenen Atmosphäre, dem gemeinsamen Willen, sich zusammenzuraufen, wenn es mal nicht so läuft, und der einen oder anderen lustigen gemeinschaftlichen Freizeitunternehmung begründet. Weiterhin danke ich Wolf Schorn, Julius Kögel, Paul Kübler und Lars Hendrik Finger für die zügige Durchsicht des Manuskripts.
Besonders bedanken möchte ich mich bei Marion Stricker und Wolf Schorn, mit denen ich nicht mehr in erster Linie anregende fachliche Gespräche, sondern Freundschaft verbinde. Sie haben ihren Auftrag, mich "mal etwas aufzumöbeln", zu meinem Glück hartnäckig verfolgt. Dank gebührt weiterhin allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, für die ich Kristallstrukturen bearbeiten durfte. Auf diesem Wege konnte ich nicht nur Einblicke in andere interessante Themengebiete erhalten, sondern auch meine kristallographischen Fertigkeiten an einer Vielzahl teils herausfordernder Problemstellungen weiterentwickeln.
Mein Dank gilt Irene Barth für eine angenehme gemeinsame Laborzeit und ihr Durchhaltevermögen bei der Sisyphosarbeit, für den Arbeitskreis trockene Lösungsmittel vorzuhalten. Auch bei den "Gästen" in meinem Labor, namentlich Meik Kossatz, Tobias Stips, Erik Köhler, Kornelius Neue, Christian Prinzisky, Stefan Zimmermann, Daniel Sinka, Otfried Lemp, Lars Hendrik Finger, Christopher Pfaff und Alexander Venker, die bei mir ihre Vertiefungen im Diplom- oder Masterstudiengang bzw. ihre Bachelorarbeit absolviert haben, möchte ich mich bedanken. Ohne ihre tatkräftige Mitwirkung an den Projekten wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form möglich gewesen.
Dank gebührt auch den zentralen Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie, die für eine zügige und zuverlässige Routineanalytik gesorgt haben. In der Röntgenstrukturanalytik sind dies Dr. Klaus Harms, der immer bereit war, sich die von mir als wenig hoffnungsvoll eingestuften Problemstrukturen anzuschauen und mich in allen XRD-Fragen zu beraten, sowie Gertrud Geiseler, Michael Marsch und Radostan Riedel, die erstaunlich gute Kristalle in erstaunlich scheußlichen Proben gefunden haben. Die NMR-Abteilung (Dr. Xiulan Xie, Dr. Ronald Wagner, Klaus Pützger und Gert Häde) hat mit einem leistungsfähigen Automationsbetrieb und zügigen Auftragsmessungen viel zur Klärung der täglichen Frage nach dem Wesen des Kolbeninhaltes beigetragen. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von Dr. Uwe Linne, Jan

Bamberger und Natalia Fritzler trotz zum Teil ungünstiger Probeneigenschaften bereitwillig durchgeführt, Gleiches gilt für die Elementaranalytik, die von Kristina Milbrat, Heike Mallinger und Yvonne Ullrich unter Leitung von Herrn Dr. Josef Knecht erledigt wurde. Die thermische Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten konnte ich dankenswerterweise mit den von Frau Prof. Dr. Seema Agarwal betreuten Geräten nach Anleitung von Ilka Paulus vornehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei gedankt für die Finanzierung, den regen Ideenaustausch und die interessanten Einblicke in verwandte Forschungsprojekte im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Ionische Flüssigkeiten".

Für die unverdrossene Erinnerung an ein Leben neben der Chemie gilt mein Dank allen Freunden und Verwandten. Im Gegensatz zur Laborarbeit weiß ich bei ihnen schon vorher, dass sich jeder (Zeit-)Aufwand lohnt. Gerhard Triska danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Ein besonderes Dankeschön gebührt meinen Eltern, die mich immer vorbehaltlos unterstützt haben. Ohne ihre Hilfe wäre ich nicht, wer ich bin. Zuletzt möchte ich Inga Schulz danken, die die Gabe besitzt, mich die Chemie völlig vergessen zu lassen, und mit der ich wohl meine schönsten Erinnerungen verbinde.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

α-Diiminkomplexe in ionischen Flüssigkeiten –
Immobilisierung durch Sulfonatanker und solvatochrome Effekte

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den _____ _____

Unterschrift

Lebenslauf

Zur Person

Name	Benjamin Oelkers
Geburtsdatum	08.11.1982
Geburtsort	Rotenburg/Wümme
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1989 – 1993	Grundschule Ahausen
1993 – 1995	Orientierungsstufe Sottrum
1995 – 2002	Ratsgymnasium Rotenburg/Wümme
14.06.2002	Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Zivildienst

2002 – 2003	Zivildienst bei der Lebenshilfe Rotenburg-Verden gGmbH, Zweigstelle Verden-Dauelsen

Hochschulstudium

2003 – 2008	Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
08.08.2008	Diplom in Chemie
2008 – 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Arbeiten zur Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Sundermeyer

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Wissenschaftliche Zeitschriftenartikel

1. Pentaalkylmethylguanidinium methylcarbonates – versatile precursors for the preparation of halide-free and metal-free guanidinium-based ILs.
   B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608-618.
2. Sulfonate-tagged 1,4-diazabutadiene (DAD^S) ligands and their noble metal complexes – synthesis, characterization and immobilization in ionic liquids.
   B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12727-12741.
3. Mo(0) DAD tricarbonyl complexes revisited: From solvatochromism to attractive ligand-ligand interaction.
   B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.

Patent

4. Hexaorganoguanidinium-organocarbonate, ihre Herstellung und ihre Verwendung.
   J. Sundermeyer, B. Oelkers, EP 2 354 121 A1, **2011** (Priorität 05.02.2010).

Poster

5. Sulfonated Aza Ligands for the Immobilization of Group 10 Metal Complexes in Catalytic ILs (CILs).
   B. Oelkers, J. Sundermeyer, Treffen des DFG-Schwerpunktprogramms 1191 (Ionic Liquids), Bamberg, 04.03.2009-06.03.2009.
6. Sulfonated Diazadiene Ligands (DADs) for the Immobilization of Metal Complexes in Ionic Liquids (ILs).
   B. Oelkers, J. Sundermeyer, Treffen des DFG-Schwerpunktprogramms 1191 (Ionic Liquids), Potsdam, 04.11.2009-06.11.2009.
7. Sulfonated Diazadiene Ligands (DADs) for the Immobilization of Metal Complexes in Ionic Liquids (ILs).
   B. Oelkers, J. Sundermeyer, EUCHEM 2010, Bamberg, 14.03.2010-19.03.2010.

Vorträge

8. Sulfonated Diazadiene Ligands (DADs) for the Immobilization of Metal Complexes in ILs.
   B. Oelkers, Treffen des DFG-Schwerpunktprogramms 1191 (Ionic Liquids), Potsdam, 06.11.2009.
9. Diazaligand complexes in ILs – Synthesis and immobilization.
   B. Oelkers, Seminar der Arbeitsgruppe Binnemans, Leuven, 28.10.2011.

XRD-Betreuung

Im kristallographischen Teil ist eine Reihe von Röntenstrukturanalysen aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit für andere Mitarbeiter des Arbeitskreises Sundermeyer bearbeitet wurden (Kapitel 8.5), diese finden sich ausführlich beschrieben in den jeweiligen Abschlussarbeiten wieder. In Fachzeitschriften publizierte Artikel, die solche Strukturen enthalten, sind hier aufgelistet und werden bei den einzelnen Datenblättern jeweils gesondert erwähnt.

10. Cu(I)/(II) based catalytic ionic liquids, their metallo-laminate solid state structures and catalytic activities in oxidative methanol carbonylation.
    M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1589-1598.

11. Synthesis and crystal structure of novel, soluble titanyl phthalocyanines.
    E. Seikel, M. Grau, R. Käsmarker, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 119-126.

12. Dichlorido(dimethyl sulfoxide-κS)(η^6-mesitylene)ruthenium(II).
    B. Oelkers, L. H. Finger, J. Sundermeyer, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m319.

13. *catena*-Poly[[diacetonitrilecopper(I)]-μ-dicyanamido].
    B. Oelkers, M. Stricker, J. Sundermeyer, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m1784.

14. Lithium Complexes of Novel Phosphonium Diylides: a Methylene and a Cyclopentadienyl Moiety as Ylidic Coordination Sites.
    C. Lichtenberg, N. S. Hillesheim, M. Elfferding, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Organometallics*, in Vorbereitung.

15. Copper(I) and Silver(I) Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: Crystal Structures, Characterisation and Reactivity.
    M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.

16. Synthesis, Reactivity and Crystal Structures of Soluble, Axially Functionalized Titanium Phthalocyanines.
    E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.

17. Synthesis of 1,8-Bis(trispyrrolidinophosphazenyl)naphthalene (TPPN) – A New Pathway to Superbasic Bisphosphazene Proton Sponges.
    J. Kögel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.

Abkürzungsverzeichnis

AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
$(acac)^-$	Acetylacetonat, Pentan-1,3-dionat
aq.	wässrige Lösung
arom	aromatisch
bipy	2,2'-Bipyridin
$[BMIM]^+$	1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium
$[BMMIM]^+$	1-*n*-Butyl-2,3-dimethylimidazolium
$[BMpyr]^+$	*N*-*n*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium
Bu	Butyl
CHN	Elementaranalyse
COD	(*Z*,*Z*)-Cycloocta-1,5-dien
COE	(*Z*)-Cycloocten
DAD	1,4-Diaza-1,3-dien mit aromatischen *N*-Substituenten (vgl. Abschnitt 9.1.1)
$[DAD^S]^{2-}$	DAD mit sulfonierten aromatischen *N*-Substituenten (vgl. Abschnitt 9.1.1)
$[DIIM]^+$	1,3-Di-*iso*-propylimidazolium
DMC	Dimethylcarbonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$[dppz^S]^-$	Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*)
DSSC	Farbstoff-Solarzelle (engl. *dye-sensitized solar cell*)
$[EMIM]^+$	1-Ethyl-3-methylimidazolium
eq	(Formel-)Äquivalente (engl. *equivalents*)
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
FV	Feinvakuum
GIL	Guanidinium-basierte ionische Flüssigkeit (engl. *guanidinium-based ionic liquid*)
(Gua)	Guanidin (vgl. Abschnitt 9.1.2)
$[Gua]^+$	Guanidinium (vgl. Abschnitt 9.1.2)
$[HMIM]^+$	1-*n*-Hexyl-3-methylimidazolium
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*)
HV	Hochvakuum
IL	ionische Flüssigkeit (engl. *ionic liquid*)
IR	Infrarotspektroskopie, Schwingungsspektroskopie
LMCT	Ligand-Metall-Elektronenanregung (engl. *ligand-metal charge transfer*)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*)

M	Metall
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl
MLCT	Metall-Ligand-Elektronenanregung (engl. *metal-ligand charge transfer*)
$[MMIM]^+$	1,3-Dimethylimidazolium
$[MMMIM]^+$	1,2,3-Trimethylimidazolium
Ms	Methansulfonyl, Mesyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*)
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
Pr	Propyl
PyCa	Pyridin-2-carbaldehyd, Pyridylimin, Iminopyridin
Oct	Octyl
*i*Oct	2-Ethylhexyl, "Isooctyl"
RT	Raumtemperatur
SILP	geträgerte ionische Flüssigkeit (engl. *supported ionic liquid phase*)
T_b	Siedepunkt (engl. *boiling temperature*)
T_{dec}	Zersetzungspunkt (engl. *decomposition temperature*), Wendepunkt der TGA-Kurve
T_g	Glaspunkt (engl. *glass transition temperature*)
T_m	Schmelzpunkt (engl. *melting temperature*)
$T_{5\%}$	Temperatur, bei der 5% Massenverlust eintreten
Tf	Trifluormethansulfonyl, Triflyl
$[TFA]^-$	Trifluoracetat
$[TFSI]^-$	Bis(trifluormethansulfonyl)-imid, Bis(triflyl)-imid, $(NTf_2)^-$
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
Ts	*p*-Toluolsulfonyl, Tosyl

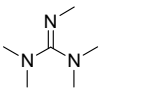
Formatierungskonventionen

1, **2**, **3**…	in dieser Arbeit primär thematisierte Verbindungen, siehe folgende Seiten
a, b, c…	verschiedene Darstellungsmethoden, Reaktionsbedingungen o. ä.
I, II, III…	verschiedene Experimente zur Darstellung einer Zielverbindung(sklasse)
KAPITÄLCHEN	Personen und Firmen
kursiv	fremdsprachliche Begriffe

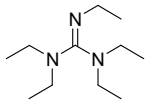
Die im experimentellen Teil verwendeten spektroskopischen Abkürzungen sind in Abschnitt 7.2 aufgeführt.

Synthetisierte Verbindungen

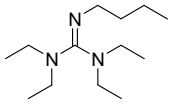
Die gezeigten Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert, ausgenommen sind davon die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Verbindungen, die nach (gegebenenfalls modifizierten) Literaturvorschriften dargestellt wurden. Nicht gezeigt sind Substanzen, die nicht zweifelsfrei identifiziert oder nicht reproduzierbar erzeugt werden konnten, vgl. dazu die jeweiligen Diskussionsteile der einzelnen Kapitel. Ebenfalls nicht gezeigt sind gängige Edukte, die nach Literaturvorschrift dargestellt wurden (vgl. dazu Abschnitt 7.1.2).



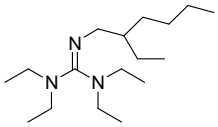
1 * (Gua-1,1-1-1,1)



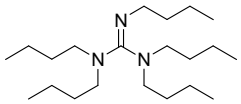
2 * (Gua-2,2-2-2,2)



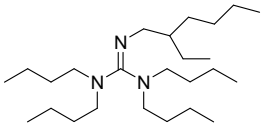
3 * (Gua-2,2-4-2,2)



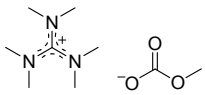
4 (Gua-2,2-i8-2,2)



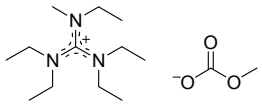
5 * (Gua-4,4-4-4,4)



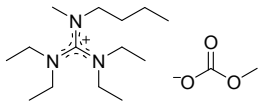
6 (Gua-4,4-i8-4,4)



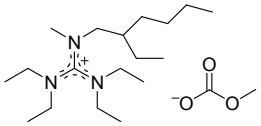
7 [Gua-1,1-1,1-1,1](MeOCO$_2$)



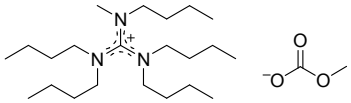
8 [Gua-2,2-2,2-2,1](MeOCO$_2$)



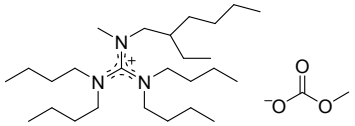
9 [Gua-4,1-2,2-2,2](MeOCO$_2$)



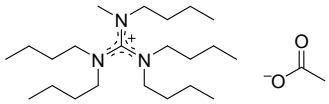
10 [Gua-i8,1-2,2-2,2](MeOCO$_2$)



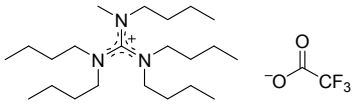
11 [Gua-4,4-4,4-4,1](MeOCO$_2$)



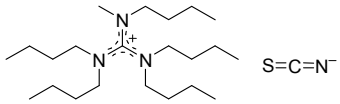
12 [Gua-i8,1-4,4-4,4](MeOCO$_2$)



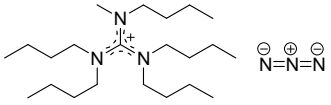
13 [Gua-4,4-4,4-4,1](OAc)



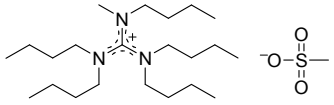
14 [Gua-4,4-4,4-4,1][TFA]



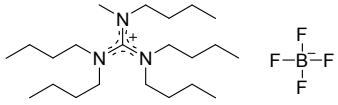
15 [Gua-4,4-4,4-4,1](SCN)



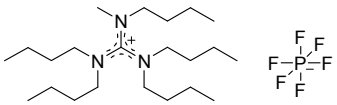
16 [Gua-4,4-4,4-4,1](N$_3$)



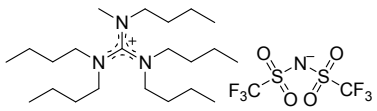
17 [Gua-4,4-4,4-4,1](OMs)



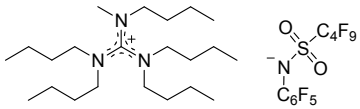
18 [Gua-4,4-4,4-4,1](BF$_4$)



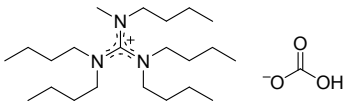
19 [Gua-4,4-4,4-4,1](PF$_6$)



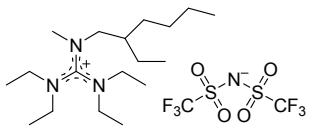
20 [Gua-4,4-4,4-4,1](NTf$_2$)



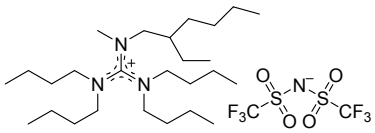
21 [Gua-4,4-4,4-4,1][C$_6$F$_5$(Nf)N]



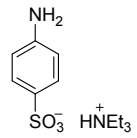
22 [Gua-4,4-4,4-4,1](HCO_3)



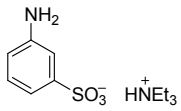
23 [Gua-i8,1-2,2-2,2](NTf_2)



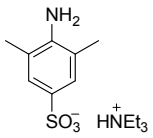
24 [Gua-i8,1-4,4-4,4](NTf_2)



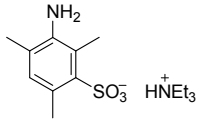
25 *



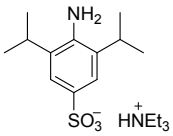
26 *



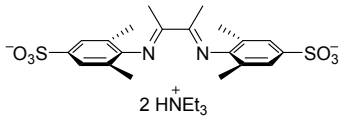
27 *



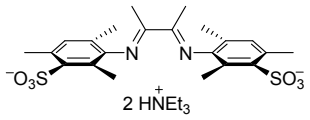
28



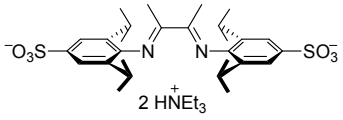
29



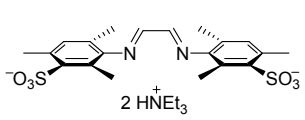
30 * ($HNEt_3$)$_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S]



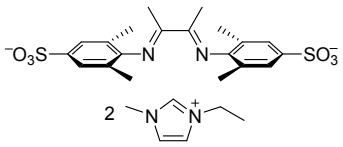
31 ($HNEt_3$)$_2$[2,4,6-Me_3-Me-DAD^S]



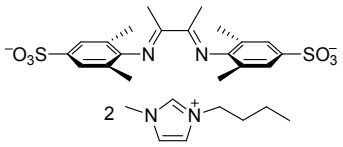
32 ($HNEt_3$)$_2$[2,6-*i*Pr_2-Me-DAD^S]



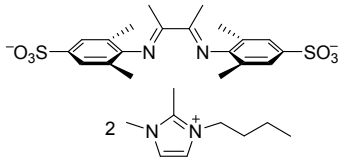
33 ($HNEt_3$)$_2$[2,4,6-Me_3-H-DAD^S]



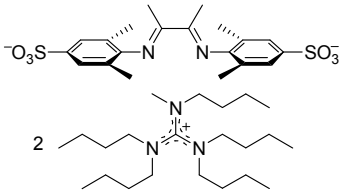
34 [EMIM]$_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S]



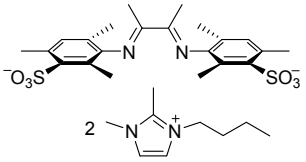
35 * [BMIM]$_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S]



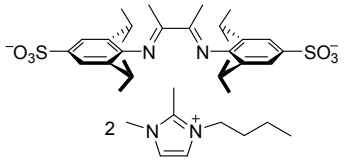
36 [BMMIM]$_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S]



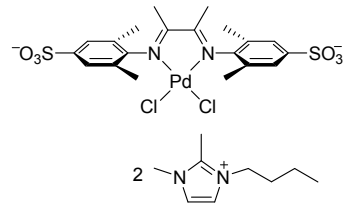
37 [Gua-4,4-4,4-4,1]$_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S]



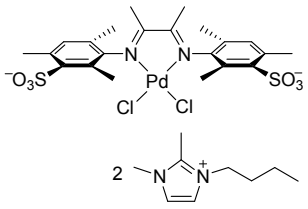
38 [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me_3-Me-DAD^S]



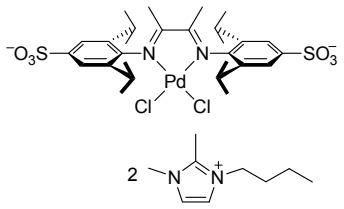
39 [BMMIM]$_2$[2,6-*i*Pr_2-Me-DAD^S]



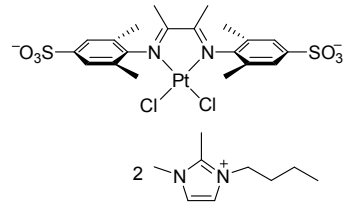
40 [BMMIM]$_2$[PdCl$_2$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)]



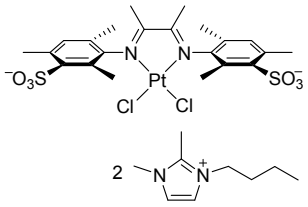
41 [BMMIM]$_2$[PdCl$_2$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)]



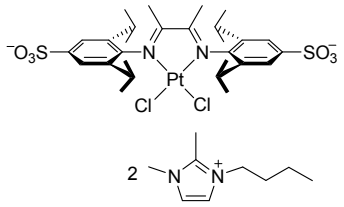
42 [BMMIM]$_2$[PdCl$_2$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)]



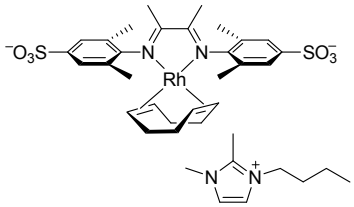
43 [BMMIM]$_2$[PtCl$_2$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)]



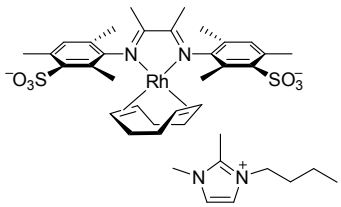
44 [BMMIM]$_2$[PtCl$_2$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)]



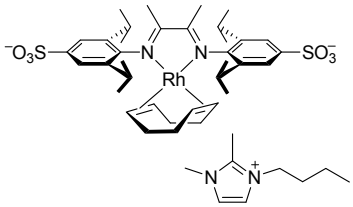
45 [BMMIM]$_2$[PtCl$_2$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)]



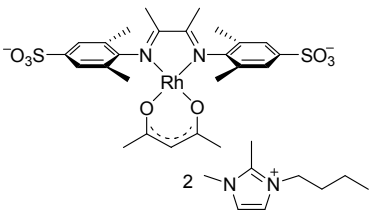
46 [BMMIM][Rh(COD)(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)]



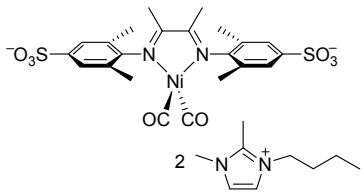
47 [BMMIM][Rh(COD)(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)]



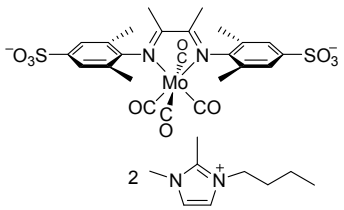
48 [BMMIM][Rh(COD)(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)]



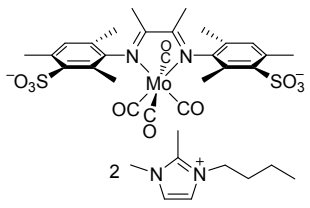
49 [BMMIM]$_2$[Rh(acac)(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)]



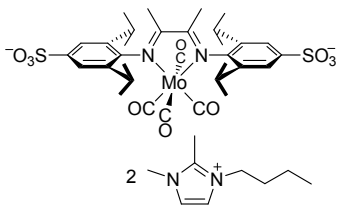
50 [BMMIM]$_2$[Ni(CO)$_2$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)]



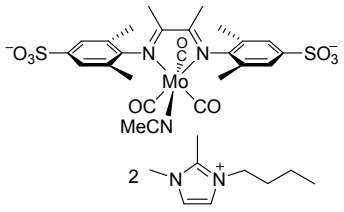
51 [BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)]



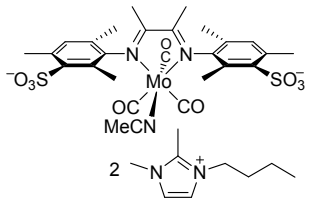
52 [BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_4$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)]



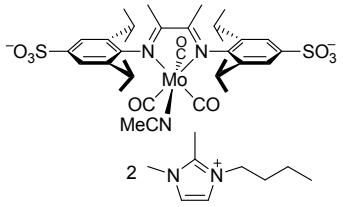
53 [BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_4$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)]



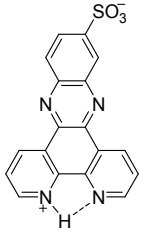
54 [BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)(MeCN)]



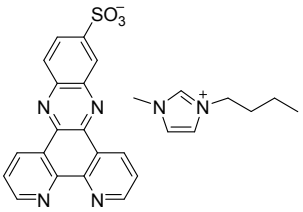
55 [BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_3$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)(MeCN)]



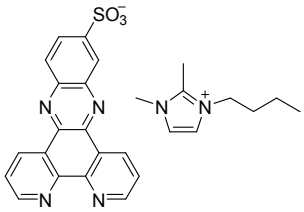
56 [BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_3$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)(MeCN)]



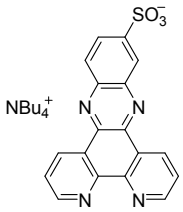
57 * Hdppz^S



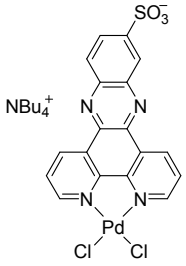
58 [BMIM][dppz^S]



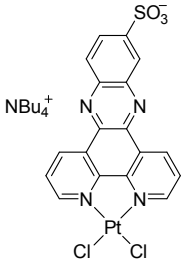
59 [BMMIM][dppz^S]



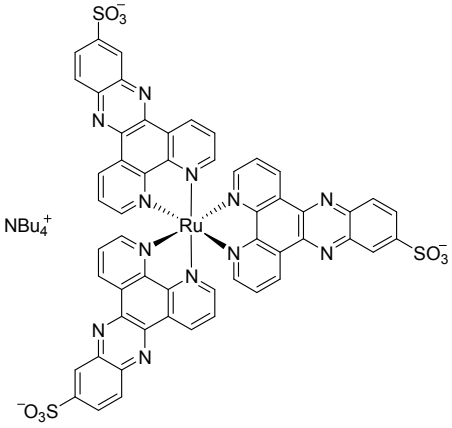
60 (NBu$_4$)[dppz^S]



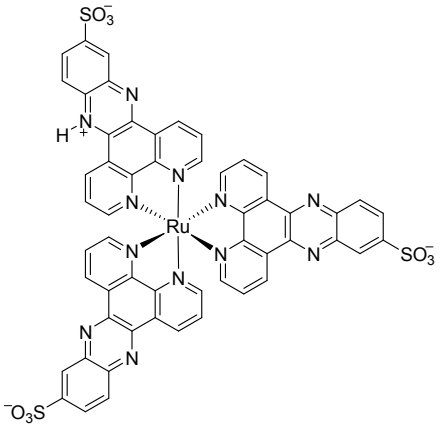
61 (NBu$_4$)[PdCl$_2$(dppz^S)]



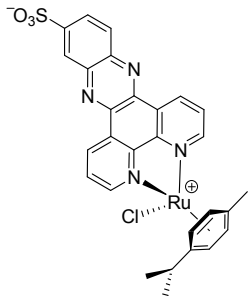
62 (NBu$_4$)[PtCl$_2$(dppz^S)]



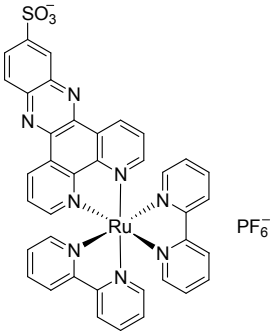
63 (NBu$_4$)[Ru(dppz^S)$_3$]



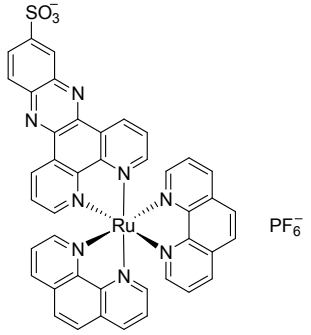
64 H[Ru(dppz^S)$_3$]



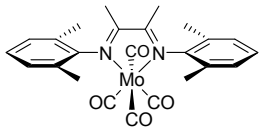
65 [RuCl(Cymol)(dppz^S)]



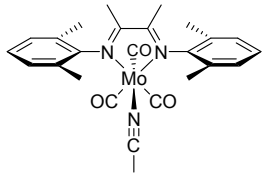
66 [Ru(dppz^S)(bipy)$_2$](PF$_6$)



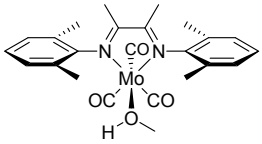
67 [Ru(dppz^{S})(phen)$_2$](PF$_6$)



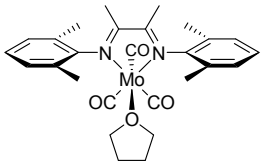
68 * [Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)]



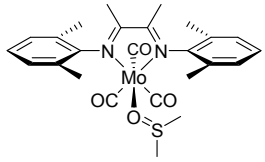
69 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(MeCN)]



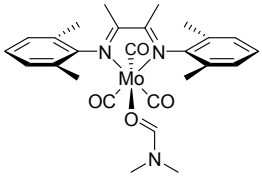
70 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(MeOH)]



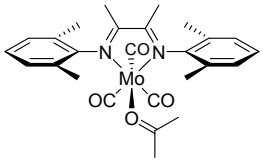
71 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(THF)]



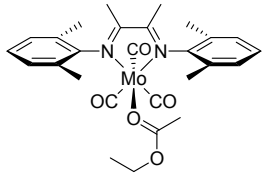
72 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(DMSO)]



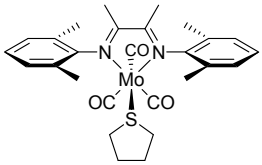
73 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(DMF)]



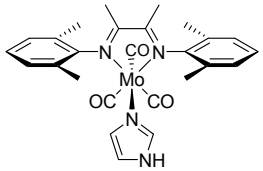
74 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(Me$_2$CO)]



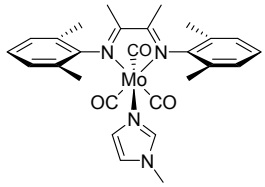
75 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(EtOAc)]



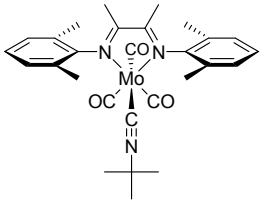
76 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(THT)]



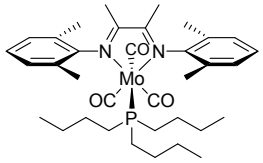
77 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(Im^{H})]



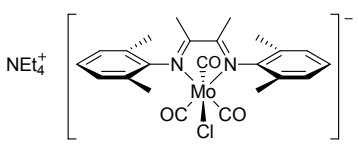
78 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(Im^{1})]



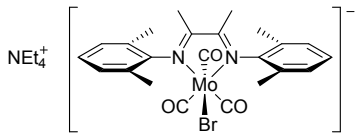
79 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(*t*BuNC)]



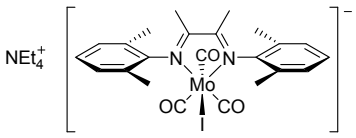
80 [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(*n*Bu$_3$P)]



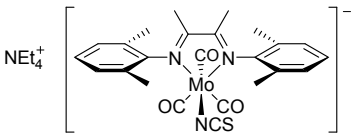
81 (NEt$_4$)[Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)Cl]



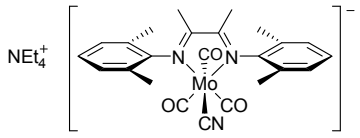
82 $(NEt_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)Br]$



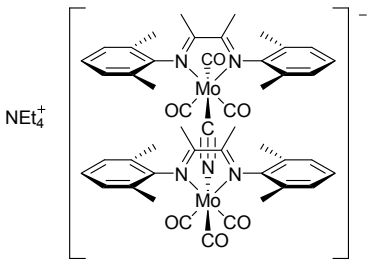
83 $(NEt_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)I]$



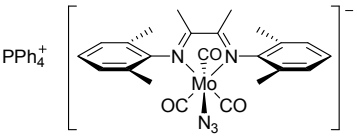
84 $(NEt_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(NCS)]$



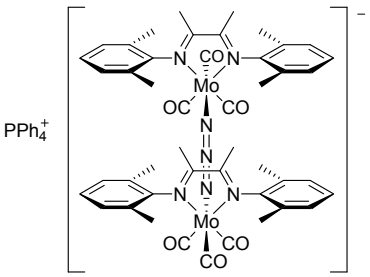
85 $(NEt_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(CN)]$



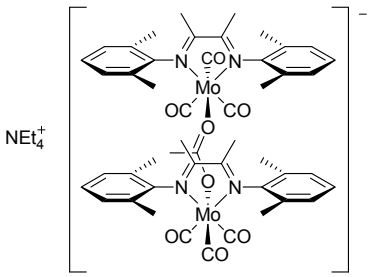
86 $(NEt_4)[\{Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)\}_2(\mu\text{-}CN)]$



87 $(PPh_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(N_3)]$



88 $(PPh_4)[\{Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)\}_2(\mu\text{-}N_3)]$



89 $(NEt_4)[\{Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)\}_2(\mu\text{-}OAc)]$

Inhaltsverzeichnis

Danksagung i

Erklärung iii

Lebenslauf iv

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit v

Abkürzungsverzeichnis vii

Synthetisierte Verbindungen ix

Inhaltsverzeichnis xv

Vorwort xix

1 Einführung 1

1.1 Thematischer Hintergrund 1
1.1.1 Ionische Flüssigkeiten 1
1.1.2 α-Diiminliganden 6
1.1.3 Mehrphasenkatalyse in ionischen Flüssigkeiten 9
1.1.4 Polaritätsmessungen durch Solvatochromie 13
1.2 Motivation und Aufgabenstellung 17

2 Halogenidfreie, Guanidinium-basierte ILs 19

2.1 Kenntnisstand 19
2.1.1 Synthese von Guanidinen und Guanidiniumsalzen 19
2.1.2 Eigenschaften von Guanidinium-ILs (GILs) 22
2.2 Zielsetzung 23
2.3 Ergebnisse und Diskussion 23
2.3.1 Darstellung von GILs über die Methylcarbonat-Route 23
2.3.2 Sonderfall Hexamethylguanidiniumkation 26
2.3.3 Thermische Eigenschaften 31
2.3.4 Spektroskopie, Dynamik der Isomerisierung 33
2.4 Zusammenfassung 39

3 Sulfonierte DAD-Liganden und ihre Übergangsmetallkomplexe 41

3.1 Kenntnisstand 41
3.1.1 Ligandsynthese und Immobilisierung 41
3.1.2 DAD-Komplexe für Olefinpolymerisationen 44
3.2 Zielsetzung 46
3.3 Ergebnisse und Diskussion 47
3.3.1 Freie Liganden 47
3.3.2 Palladium(II)- und Platin(II)-Dichloridokomplexe 54
3.3.3 Komplexe mit kationischen Palladium(II)-Komplexfragmenten 59

3.3.4	Rhodium(I)-Komplexe	62
3.3.5	Nickel(II)- und Cobalt(II)-Komplexe	66
3.3.6	Nickel(0)-Dicarbonylkomplexe	69
3.3.7	Molybdän(0)-Komplexe	72
3.3.8	Vergleich der elektronischen Situation	75
3.3.9	Immobilisierung in [BMIM]OTf	75
3.4	Zusammenfassung	77
4	**Rutheniumkomplexe des dppz^S-Liganden**	**81**
4.1	Kenntnisstand	81
4.1.1	Synthesen homoleptischer Ru(II)-Komplexe	81
4.1.2	Synthesen heteroleptischer Ru(II)-Komplexe	82
4.1.3	Farbstoff-Solarzellen (DSSCs)	84
4.2	Zielsetzung	87
4.3	Ergebnisse und Diskussion	87
4.3.1	Ligandsynthese und Umsetzung mit Basen	87
4.3.2	Synthese von Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen	90
4.3.3	Synthese von Ru(II)-Komplexen	90
4.3.4	Vergleichende NMR-spektroskopische Charakterisierung	95
4.4	Zusammenfassung	97
5	**Mo(0)-Carbonylkomplexe von DAD-Liganden in ILs**	**99**
5.1	Kenntnisstand	99
5.1.1	Synthesen	99
5.1.2	MLCT-Übergänge	103
5.1.3	Solvatochromie	104
5.1.4	Festkörperstrukturen	106
5.2	Zielsetzung	108
5.3	Ergebnisse und Diskussion	108
5.3.1	Synthese und chemische Eigenschaften	108
5.3.2	Spektroskopische Charakterisierung	113
5.3.3	Solvatochromes Verhalten	117
5.3.4	Festkörperstrukturen	122
5.4	Zusammenfassung	133
6	**Fazit**	**137**
6.1	Projektübergreifende Zusammenfassung	137
6.1.1	Halogenidfreie, Guanidinium-basierte ILs	137
6.1.2	Sulfonierte DAD-Liganden und ihre Übergangsmetallkomplexe	139
6.1.3	Rutheniumkomplexe des dppz^S-Liganden	142
6.1.4	Mo(0)-Carbonylkomplexe von DAD-Liganden in ILs	143
6.2	General Summary	147
6.2.1	Halogen-free, Guanidinium-based Ionic Liquids (GILs)	147
6.2.2	Sulfonated DAD Ligands and their Transition Metal Complexes	149

6.2.3 Ruthenium Complexes with the Sulfonated Dipyridophenazine Ligand dppz^S 152
6.2.4 Mo(0) Carbonyl Complexes with DAD Ligands in Ionic Liquids 153

7 Experimenteller Teil 157

7.1 Allgemeines 157
7.1.1 Arbeitstechniken 157
7.1.2 Startmaterialien 157

7.2 Analytische und spektroskopische Methoden 158
7.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) 158
7.2.2 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) 159
7.2.3 UV/Vis-Spektroskopie 160
7.2.4 ESI-Massenspektrometrie 160
7.2.5 Elementaranalyse 161
7.2.6 TGA/DSC 161

7.3 Beschreibung der durchgeführten Synthesen 162
7.3.1 Darstellung von Chlorformamidiniumchloriden und Pentaalkylguanidinen 162
7.3.2 Darstellung von Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonaten und anschließende Umsetzung mit Säuren bzw. Säuregeneratoren 166
7.3.3 Darstellung alkylierter Sulfanilsäuren 176
7.3.4 Darstellung von am Aromaten sulfonierten DAD-Liganden 180
7.3.5 Darstellung von DAD^S-Komplexen der Edelmetalle 186
7.3.6 Darstellung von DAD^S-Carbonylkomplexen 193
7.3.7 Darstellung von dppz^S-Salzen und -Komplexen 198
7.3.8 Darstellung von Molybdän(0)-tricarbonylkomplexen mit DAD-Liganden 204

8 Kristallographischer Teil 217

8.1 Probenpräparation und Datensammlung 217

8.2 Datenverarbeitung und Strukturmodell 217
8.2.1 Strukturlösung und -verfeinerung 217
8.2.2 Abbildungen in den Diskussionskapiteln 217

8.3 Aufbau der Datenblätter 218
8.3.1 Strukturabbildung 218
8.3.2 Tabellarische Informationen 218
8.3.3 Farbzuordnung 219

8.4 Eigene Strukturen 220

8.5 Andere Strukturen 262
8.5.1 Timm Bergholz 262
8.5.2 Silas Böttger 268
8.5.3 Axel Braam 282
8.5.4 Katrin Brakhage 287
8.5.5 Lars Finger 291
8.5.6 Timo Gneuß 292
8.5.7 Nina Hillesheim 309
8.5.8 Benedikt Huber 310

8.5.9	Julius Kögel	311
8.5.10	Paul Kübler	329
8.5.11	Wolf Schorn	341
8.5.12	Elisabeth Seikel	394
8.5.13	Marion Stricker	406
9	**Anhang**	**443**
9.1	Erläuterungen zu den verwendeten Kurzschreibweisen	443
9.1.1	Kurzschreibweise von 1,4-Diazadienliganden	443
9.1.2	Kurzschreibweise von Guanidinen und Guanidiniumionen	444
9.2	Verzeichnisse	445
9.2.1	Abbildungen	445
9.2.2	Schemata	446
9.2.3	Tabellen	448
9.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften	448
10	**Literaturverzeichnis**	**451**

Vorwort

Diese Dissertation ist in Manuskriptform gehalten, die einzelnen Kapitel können daher weitgehend unabhängig voneinander gelesen werden. Um den konzeptionellen Zusammenhang der verschiedenen beschriebenen Projekte zu verdeutlichen, enthält Kapitel 1 zunächst eine generelle Einführung, die grundlegende Prinzipien und Fragestellungen im Spannungsfeld ionische Flüssigkeiten – homogen lösliche Übergangsmetallkomplexe kurz umreißt. Es folgen die Beschreibungen der einzelnen Projekte, jeweils mit fokussierter Einleitung und spezifischer Fragestellung im Rahmen dieser Arbeit sowie Darlegung und Diskussion der Ergebnisse (Kapitel 2-5). Nach einer übergreifenden Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse (Kapitel 6) werden die experimentellen Daten aller Projekte als gemeinsamer Abschnitt vorgestellt (Kapitel 7), um unnötige Doppelungen zu vermeiden. Abschließend sind die Details der im Rahmen dieser Arbeit für die beschriebenen Projekte und andere Mitarbeiter des Arbeitskreises Sundermeyer bearbeiteten Röntgenstrukturanalysen (Kapitel 8), einige zusätzliche Informationen in Form eines Anhangs (Kapitel 9) sowie das Literaturverzeichnis (Kapitel 10) angefügt.

1 Einführung

1.1 Thematischer Hintergrund

Im Folgenden werden einige Themengebiete kurz vorgestellt, die die Grundlage für die in dieser Arbeit adressierten Fragestellungen bilden.

1.1.1 Ionische Flüssigkeiten

Grundlagen

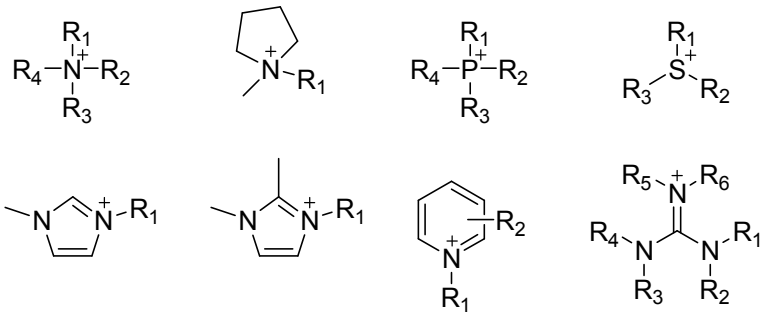
Flüssige Reaktionsmedien sind die Grundlage einer Vielzahl von Umsetzungen sowohl im industriellen wie auch im Labormaßstab. Während Festkörperreaktionen durch kleine Diffusionsgeschwindigkeiten und begrenzten Kontakt der Reaktanden verlangsamt werden, sind Reaktionen mit gasförmigen Edukten schwierig zu kontrollieren und im Allgemeinen auf kleine, leichte Ausgangsmoleküle beschränkt. Reaktionen in flüssigen Medien zeichnen sich dagegen durch vergleichsweise hohe Diffusionsgeschwindigkeiten und eine große Bandbreite an einstellbaren Umgebungspolaritäten aus. Nachteilig gerade bei den meist flüchtigen Grundchemikalien der chemischen Industrie ist die Abtrennung des Lösungsmittels vom Produkt nach erfolgter Reaktion. Durch destillative Verfahren wird viel Energie verbraucht, Extraktionen sind oftmals aufwändig und bieten nicht immer die gewünschte Selektivität. Zusätzlich ist aus Gründen des Umweltschutzes gerade die Verwendung flüchtiger organischer Lösungsmittel (engl. *volatile organic compounds,* VOCs) mit zum Teil erheblichem Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt zunehmend in die Kritik geraten.[1]

Vor diesem Hintergrund ist es nicht überraschend, dass neben dem grundlegenden akademischen Interesse[2,3,4] auch ein großes industrielles Engagement auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids,* ILs) besteht.[1] Es handelt sich dabei gemäß weitgehend übereinstimmender Definition um Verbindungen, die ausschließlich aus Ionen bestehen und einen Schmelzpunkt von unter 100 °C aufweisen. Dieser im Vergleich zu vielen einfachen, anorganischen Salzen sehr niedrige Schmelzpunkt wird üblicherweise durch großvolumige, flexible Kationen und wenig basische Anionen erreicht. In Schema 1 sind die gängigsten Kationentypen gezeigt. Ihnen gemeinsam ist ein kationisches Zentrum der Gruppe 15 (seltener Gruppe 16), das häufig in ein aromatisches System eingebettet ist. Die Peripherie wird

---

[1] Eine Suche in der Datenbank SciFinder[5] nach dem Konzept "ionic liquids" ergab im Juli 2011 knapp 3500 gelistete Patente, davon etwa 2300 (66%) mit dem Einreichungsjahr 2008 oder später.

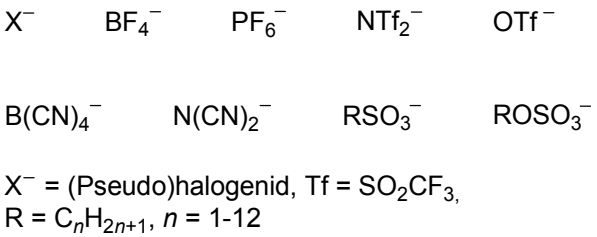
üblicherweise durch Alkylketten abgesättigt, seltener werden protische oder weiter funktionalisierte Kationen verwendet.



R_1-R_6 = C_nH_{2n+1}, n = 1-12

Schema 1: Häufig verwendete Kationen für ILs.

Auf der Anionenseite ist die Variationsbreite generell geringer, zumal meist wenig koordinierende anorganische oder organische Anionen ohne variable Substituenten gewählt werden. In Schema 2 sind die häufigsten Anionen gezeigt.



X^- = (Pseudo)halogenid, Tf = SO_2CF_3,
R = C_nH_{2n+1}, n = 1-12

Schema 2: Häufig verwendete Anionen für ILs.

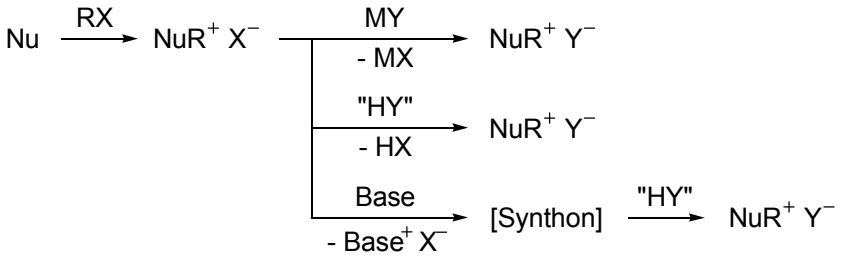
Durch geeignete Kombination dieser Ionen kann eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten erzeugt werden, wobei einige generelle Trends hilfreich sind, um grobe Schätzungen bezüglich des zu erwartenden thermischen Verhaltens einer neuen Verbindung abzuleiten. Niedrige Schmelzpunkte sind nur bei geringen Gitterenergien möglich, daher muss vor allem die Coulomb-Wechselwirkung durch eine oder mehrere der folgenden Strategien minimiert werden.[6]

- Ladungsdelokalisation im Anion bzw. Kation
- Vermeidung direkter Anion-Kation-Kontakte durch sterische Abschirmung
- Vergrößerung der Ionen (meist Kationen) durch mittlere bis lange Alkylketten
- Behinderung der Kristallbildung durch asymmetrische Ionen (Symmetriefrustration)
- Minimierung anderer gerichteter Wechselwirkungen durch perfluorierte Anionen

Diese Konzepte dienen allerdings lediglich als Richtwerte, zumal beispielsweise die erste als solche erkannte ionische Flüssigkeit, Ethylammoniumnitrat,[7] nur wenige der obengenannten Forderungen erfüllt. Weiterhin ist zu beachten, dass die Länge der meist verwendeten Alkylketten im Kation nicht beliebig vergrößert werden kann, zumal einerseits generell längere gesättigte Ketten mehr Freiheitsgrade und damit häufig eine größere Viskosität des flüssigen Salzes mit sich bringen, und andererseits ab etwa zwölf Kohlenstoffatomen in der Alkylkette die Tendenz zur Bildung von laminaren Strukturen wie z. B. Flüssigkristallen zunimmt.[8,9]

Darstellung

Für einen historischen Überblick über die Entwicklung der ILs sei an dieser Stelle auf die vielfältige Literatur verwiesen.[4,10] Für die vorliegende Arbeit von größerer Relevanz und daher hier kurz vorgestellt ist hingegen die Synthese dieser neuen Klasse von Flüssigkeiten (Schema 3).



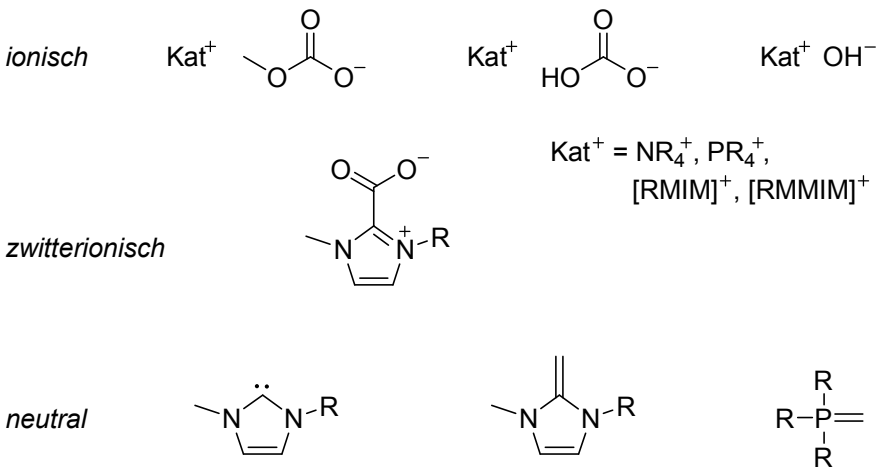
Nu = *N*,*P*,*S*-Nukleophil;
M = Li, Na, K, Ag, NH_4;
"HY" = HY, $(H_3O)Y$, $(Et_2OH)Y$, NH_4Y, $(HNR_3)Y$

Schema 3: Synthesestrategien für ILs.

Bei der (weitaus überwiegenden) Gruppe der peralkylierten Kationen ist die Alkylierung eines geeigneten Imidazols, Pyridins, Amins, Guanidins etc. der übliche erste Syntheseschritt. Hierbei können einige der gewünschten Anionen direkt eingeführt werden, dies gilt vor allem für die Halogenide,[6a,11] aber auch für Alkylsulfate,[12] Alkylsulfonate,[13] Triflat[6a,14] sowie Tetrafluoroborat, das über das MEERWEIN-Reagenz $(Me_3O)BF_4$ zugänglich ist.[15] Da viele der gewünschten Anionen jedoch nicht als Alkylierungsmittel verfügbar sind oder diese teuer,[2] instabil oder schwer handhabbar sind, ist als zweiter Schritt vielfach ein Anionenaustausch erforderlich. Die einfachste Variante besteht hierbei in einer klassischen Salzmetathese ausgehend von einem Halogenid des Kations und dem gewünschten Anion als Ammonium-, Alkali- oder Silbersalz (Schema 3, oben). Die für Großmengen unwirtschaftliche Metathese mit Silbersalzen wird heute allerdings nur noch in Ausnahmefällen eingesetzt. Sie ist dennoch erwähnenswert, da die ersten ILs mit Dialkylimidazoliumkationen und weitgehend hydrolysestabilen Anionen auf diesem Wege dargestellt wurden, was den Beginn der nachfolgenden rasanten Entwicklung markiert.[17] Die Triebkraft der oft in Dichlormethan/Wasser-Gemischen durchgeführten Umsetzungen ist entweder die Ausfällung eines schwerlöslichen Salzes oder die Hydratationsenthalpie des quantitativen Nebenprodukts. Problematisch ist diese beliebte Methode dann, wenn entweder selbst Spuren der Edukte nicht im Produkt toleriert werden können (wie häufig bei elektrochemischen oder katalytischen Fragestellungen) oder relativ basische Anionen einzuführen sind, die hydrophiler (bzw. weniger lipophil) als Halogenide sind. Für solche Fälle wird meist auf eine Säure-Base-Reaktion zurückgegriffen, wobei basische Kationensynthons und saure Anionensynthons Verwendung finden. Während die Anionen als Säure, Hydronium- oder (Alkyl)ammoniumsalz eingesetzt werden, ist die Bandbreite der Kationenvorläufer größer (vgl. Schema 4).

---

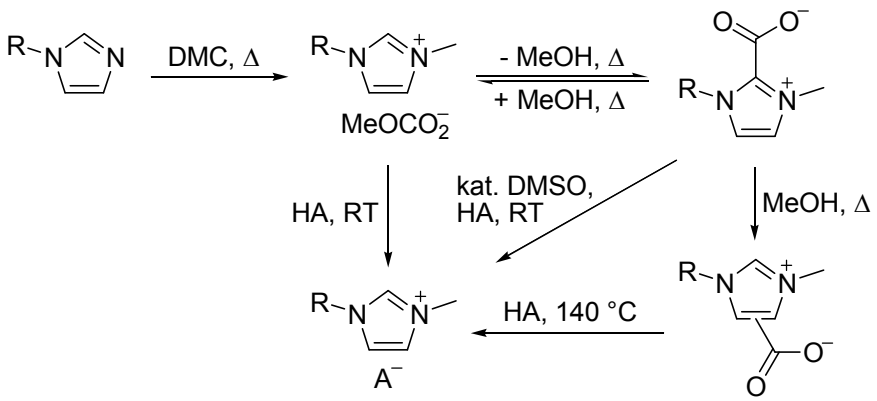
[2] So beträgt beispielsweise der Listenpreis für 10 g $(Me_3O)BF_4$ bei SIGMA-ALDRICH 118 €, hingegen werden für 500 g $NaBF_4$ lediglich 35.30 € veranschlagt.[16]



Schema 4: Typen basischer Kationensynthons.

Generell können nichtflüchtige salzartige Reagenzien (Schema 4, oben) und flüchtige Neutralverbindungen (unten) unterschieden werden. Erstere können direkte Produkte aus der vorangegangenen Alkylierung sein, es handelt sich dann meist um Methylcarbonate ($MeOCO_2^-$), die aus Dimethylcarbonat (DMC) und den gewünschten Nukleophilen, u. a. Amine,[18] Phosphine,[18c,g,h] Imidazoline,[19] 2*H*-Imidazole[18f,h,20] oder 2-Methylimidazole,[21] entstehen (vgl. Schema 3, Mitte). Andere basische, salzartige Intermediate werden aus einem zunächst erzeugten Alkylierungsprodukt durch Solvolyse (HCO_3^- aus $MeOCO_2^-$)[21,22] oder Ionenaustausch an polymeren Trägern (OH^- aus Br^-)[23] oder durch Elektrodialyse (OH^- aus $EtOSO_3^-$)[24] erhalten. Flüchtige Syntheseäquivalente für IL-Kationen entstehen meist durch Deprotonierung der primären Alkylierungsprodukte (Schema 3, unten), ihre Verfügbarkeit und Stabilität sind naturgemäß stark von der Art des zu Grunde liegenden Kations abhängig. Zu nennen sind hier *N*-heterozyklische Carbene (NHCs)[25] und *N*,*N*′-Ketendiacetale,[26] die aus 2*H*-Imidazoliumsalzen bzw. 2-Methylimidazoliumsalzen hervorgehen, sowie Methylidenphosphorane,[27] die durch Deprotonierung von Phophoniumsalzen erhalten werden. Als Übergangsform zwischen den salzartigen und den flüchtigen Kationenvorläufern kann das zwitterionische Imidazolium-2-carboxylat[28] (Schema 4, Mitte) gesehen werden, das neben dem weitgehend unreaktiven Imidazolium-4-carboxylat und dem "normalen" Produkt Imidazolium-methylcarbonat bei der Alkylierung von 1-Alkylimidazolen mit DMC je nach Reaktionsbedingungen gebildet wird (Schema 5).[29] Es zerfällt bei Protonierung mit Säuren HA ähnlich den (für andere IL-Kationen ausschließlich erhaltenen) Methylcarbonaten unter Decarboxylierung.

Für den Großteil dieser Kationensynthons ist charakteristisch, dass eine vollständig halogenidfreie Produktqualität gewährleistet werden kann. Demgegenüber steht ein im Vergleich zur einfachen Salzmetathese größerer präparativer Aufwand, da viele der gezeigten Vorläufer an Luft zersetzlich sind und in den meisten Fällen eine zusätzliche Synthesestufe nötig wird. Diese Mehrkosten sind dann gerechtfertigt, wenn entweder die gewünschte IL auf anderem Wege nicht oder nur schwer zugänglich ist oder eine besondere Produktqualität erforderlich ist (vgl. oben).



Schema 5: Reaktionspfade im System 1-Alkylimidazol/DMC.

Basische Kationensynthons sind für die meisten gängigen Kationentypen bekannt, eine Ausnahme stellen Guanidinium-basierte ILs (GILs) dar. Mit diesem Desiderat beschäftigt sich Kapitel 2 dieser Arbeit.

Ein entscheidender Vorteil der Säure-Base-Reaktionen zur Einführung der gewünschten Anionen ist die im Vergleich zur Salzmetathese meist erheblich größere Triebkraft. Diese Tatsache kann auch für die Einführung mehrfach geladener Anionen, die häufig stark hydrophil und daher in Salzmetathesen schwer einzuführen sind, genutzt werden (vgl. unten).

Einstellbare Eigenschaftsprofile

Nachdem die Voraussetzungen für einen hinreichend niedrigen Schmelzpunkt erkannt worden waren, fand eine stetig stärker differenzierende rege Forschungstätigkeit statt, die bis heute andauert und ILs mit sehr variabel einstellbarem Eigenschaftsprofil ermöglicht ("maßgeschneiderte Lösungsmittel", engl. *designer solvents*). Unter den heutzutage "wählbaren" chemisch-physikalischen Eigenschaften finden sich u. a. Schmelz-/Glaspunkt, Viskosität, thermische und elektrochemische Stabilität, Polarität und Mischbarkeitsverhalten, Magnetismus, Farbe und Lumineszenz. Allen ionischen Flüssigkeiten gemein sind ein sehr geringer Dampfdruck und damit eine meist vernachlässigbare Flüchtigkeit,[3] elektrische Leitfähigkeit und eine (zumindest relativ zu vielen organischen Lösungsmitteln) hohe Polarität. Zudem sind die meisten ILs hygroskopisch und nehmen auch im Falle hydrophober Kationen und Anionen schnell Wasser aus der Luft auf. Dies führt zum Teil zu drastischen Änderungen der physikochemischen Eigenschaften, wie z. B. Herabsetzung der Viskosität, des Schmelzpunktes und der thermischen Stabilität.

Um spezielle Anforderungen zu erfüllen, können vor allem die Kationen funktionalisiert werden, derartige spezialisierte ILs werden häufig als TSILs (engl. *task-specific ionic liquids*) bezeichnet. Die Einordnung nach bestimmten Bezeichnungen ist dabei fließend und nicht zuletzt auf den jeweiligen Blickwinkel zurückzuführen.

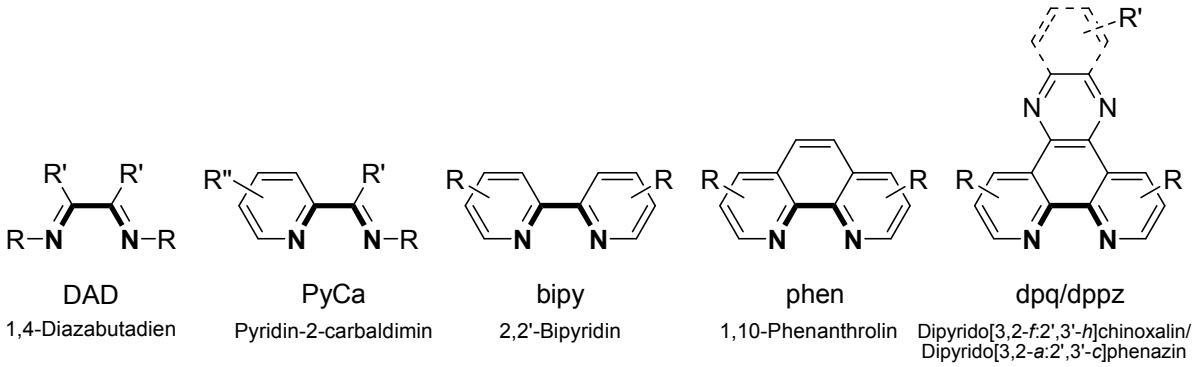
---

[3] Es wurden inzwischen allerdings auch ILs mit messbarer Flüchtigkeit gefunden.[30] Für diese "Destillationen", die meist unter teilweiser Zersetzung verlaufen, sind drastische Bedingungen (hohe Temperatur, geringer Druck, lange Versuchsdauer) erforderlich.

1.1.2 α-Diiminliganden

Ligandtypen

Die Entwicklung und Erprobung spezialisierter Steuerliganden für katalytische Anwendungen ist eines der Kerngebiete der modernen metallorganischen Forschung. Neben Phosphinen und *N*-heterozyklischen Carbenen (NHCs) ist die Familie der 1,4-Diazaliganden eine der prominentesten Ligandenklassen. Besonders häufig werden konjugierte Systeme verwendet, die ähnlich den Phosphinen über Akzeptororbitale verfügen und somit auch Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren vermögen. Schema 6 zeigt die wichtigsten Typen ungesättigter 1,4-Diazaliganden.



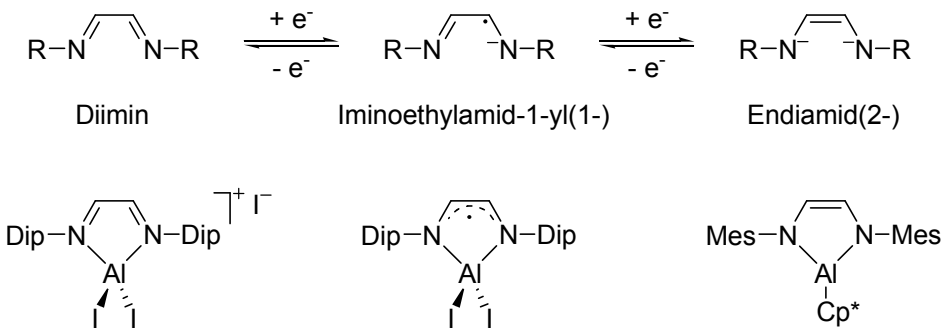
Schema 6: Grundgerüste wichtiger 1,4-Diazaligandenklassen. Das α-Diiminfragment ist jeweils durch Fettdruck gekennzeichnet.

Während die Flexibilität der Liganden von links nach rechts abnimmt, steigt die Hydrolysebeständigkeit in gleicher Richtung. Da DAD- und PyCa-Liganden durch Iminkondensationen aufgebaut werden, ist jeweils eine Vielzahl unterschiedlicher Derivate leicht zugänglich. Bei bipy- und phen-Liganden ist eine gezielte Synthese funktionalisierter Derivate meist mit erheblichem synthetischem Aufwand verbunden, es werden daher meist nur die unsubstituierten Liganden und ausgewählte Abwandlungen davon untersucht. Die bezogen auf Phenanthrolin weiter annelierten dpq- und dppz-Liganden wiederum sind durch Kondensation von Phenanthrolin-5,6-dion mit 1,2-Diaminen erhältlich und können daher relativ leicht in ihren elektronischen Eigenschaften variiert werden. Im Folgenden sind einige Charakteristika der einzelnen Ligandenklassen jeweils separat dargestellt, dabei muss sich die Betrachtung angesichts der jeweils außerordentlichen Fülle an Erkenntnissen auf wenige stark verallgemeinernde, die Ligandtypen kontrastierende Überlegungen beschränken.

DAD-Liganden und deren Komplexe

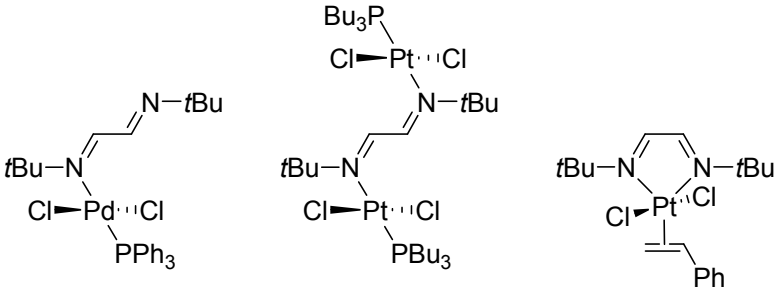
1,4-Diazabutadiene (DAD, auch DAB genannt) werden durch säurekatalysierte Kondensation von 1,2-Dicarbonylverbindungen mit primären aliphatischen oder aromatischen Aminen erhalten. Da es sich bei dieser Reaktion um eine klassische Gleichgewichtsreaktion handelt, sind DAD-Liganden in wässriger Lösung instabil und zerfallen langsam in Umkehrung der Bildungsreaktion. Weitere Details zur Synthese dieser Liganden sind in Abschnitt 3.1.1 ausgeführt. Der Akzeptorcharakter der DAD-Liganden ist allen anderen hier vorgestellten Liganden in der Regel

überlegen, was auf die fehlende Einbettung der C=N-Bindungen in aromatische Systeme zurückzuführen ist. Somit sind diese Liganden besonders zur Stabilisierung elektronenreicher Komplexfragmente exzellent geeignet. Durch Reduktion können allerdings auch mono- und dianionische Formen (Radikalanion von Iminoethylamin und Endiamid) erzeugt werden, die für die Komplexierung elektronenarmer Metalle prädestiniert sind.[31] Es ergibt sich somit eine vielseitige Einsetzbarkeit dieser redoxaktiven Liganden, wie in Schema 7 an drei Beispielen unterschiedlichen elektronischen Charakters mit Al(III) als Metall exemplarisch gezeigt ist.

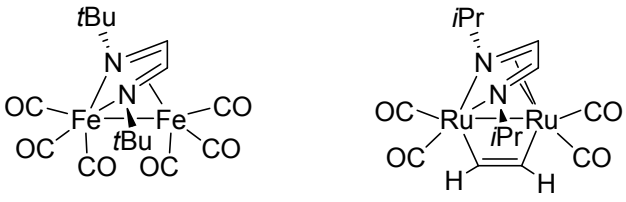


C-C/pm	144.2(13)	140.9(5)	133.1(2)
C-N/pm	130.7(11)	133.7(3)	140.7(2)

Schema 7: DAD-Liganden als chelatisierende Redoxsysteme (oben), kristallographisch charakterisierte Beispiele (unten).[32]



Koord.-Modus	κ*N*	1κ*N*:2κ*N*′	κ^2*N*,*N*′
Bindungstyp	σ	σ,σ	σ,σ
Donorfunktion	2 e⁻	2+2 e⁻	4 e⁻



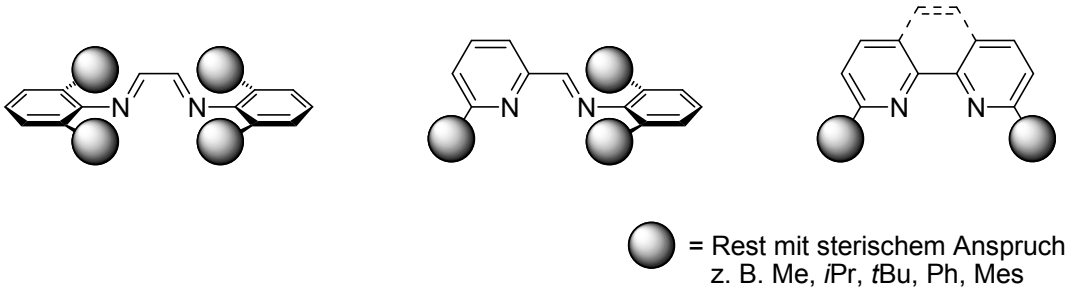
Koord.-Modus	1κ^2*N*,*N*′:2κ^2*C*,*N*	1κ^2*N*,*N*′:2κ^4*C*,*C*′,*N*,*N*′
Bindungstyp	σ,σ+π	σ,σ+π,π
Donorfunktion	4+2 e⁻	4+4 e⁻

Schema 8: Unterschiedliche Koordinationsmodi von DAD-Liganden.[33]

Der schrittweise Übergang von C–C-Einfachbindung zu C–C-Doppelbindung bei fortschreitender Reduktion des Liganden ist ebenso eindeutig ersichtlich wie die entgegengesetzte Abnahme der Bindungsordnung C–N.
Eine zweite Besonderheit, die allenfalls noch bei den PyCa-Liganden in nennenswertem Maße auftritt, ist die konformationelle Flexibilität gepaart mit geringer sterischer Hinderung, v. a. für die Aldimin-Liganden. Diese Kombination ermöglicht eine Vielzahl unterschiedlicher Koordinationsmodi, die neben der (weitaus überwiegenden) chelatartigen Koordination möglich sind,[33] kristallographisch abgesicherte Beispiele hierfür finden sich in Schema 8.
DAD-Liganden sind somit die wandlungsfähigste Klasse von konjugierten 1,4-Diazaliganden, deren Einsatz vor allem durch die relativ geringe Hydrolysebeständigkeit begrenzt wird.

PyCa-Liganden und deren Komplexe

Ebenso wie die DAD-Liganden werden auch die PyCa-Liganden (Pyridin-2-carboxaldimin, auch 2-Pyridylimin, 2-Iminopyridin) durch Kondensation gewonnen, in diesem Fall ausgehend von einem Pyridin mit *ortho*-ständiger Aldehyd- oder Ketofunktion und einem primären Amin bzw. Anilin. Die untersuchte Komplexchemie ist vielfältig und ähnelt meist derjenigen sterisch ähnlicher bipy- oder DAD-Liganden.[4] Als vielleicht wichtigstes Alleinstellungsmerkmal dieser Ligandklasse sei angeführt, dass durch die beiden inhärent unterschiedlichen Ligatoratome des Chelatliganden leicht asymmetrische Metallumgebungen erzeugt werden können. Im Gegensatz zu (aromatisch *N*-substituierten) DAD-Liganden, die bezüglich der Chelatebene vor allem eine Abschirmung vor und hinter der Ebene gewährleisten, und bipy-Derivaten, die durch 6,6'-Substitution hauptsächlich eine Labilisierung der *trans*-ständigen Liganden erreichen, können PyCa-Liganden beide Effekte vereinen (Schema 9).



Schema 9: Unterschiedliche sterische Abschirmung durch aromatische DAD-, PyCa- und bipy-/phen-Liganden.

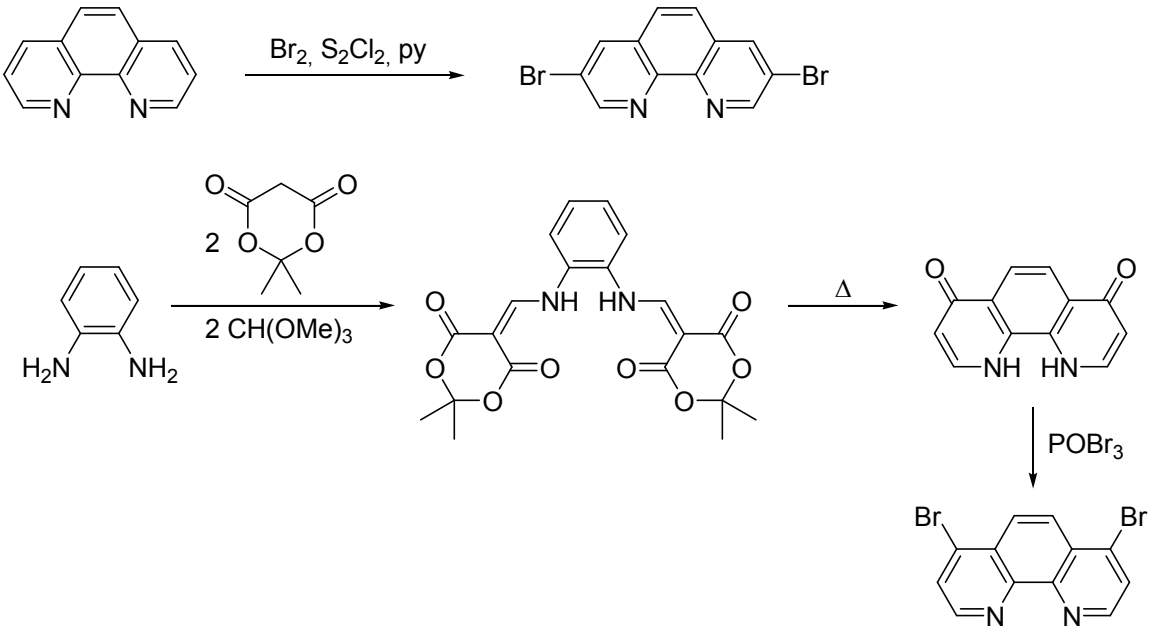
Da die Ligatoratome bei PyCa-Liganden prinzipiell inäquivalent sind, entsteht durch die Einführung eines chiralen Substituenten, üblicherweise in Form eines chiralen Amins, bereits ein Ligand, der nicht nur Stereoinformation trägt, sondern als C_1-symmetrisches Molekül auch hohe Diastereoselektivität als Steuerligand aufweisen kann. Bei DAD-/bipy- und phen-Derivaten sind hingegen meist beide chelatisierenden Stickstoffatome äquivalent (Punktgruppe C_{2v}, C_2 oder C_s), woraus eine formal geringere Spezifität resultiert.

[4] Eine Suche in der CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE liefert 614 Datensätze von chelatartig gebundenen Komplexen mit dem (Mono)Iminopyridin-Motiv (Stand: September 2011).

Aktuelle Anwendungen der in dieser Arbeit nicht weiter thematisierten PyCa-Liganden finden sich u. a. in der Oligomerisierung und Polymerisation von Olefinen.[34]

bipy-/phen-Liganden und deren Komplexe

2,2'-Bipyridin (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) sind die am häufigsten verwendeten Diazaliganden. Im Gegensatz zu DAD-Liganden besitzen diese Heterozyklen einen starken σ-Donorcharakter, sind aber nur mäßige π-Akzeptoren. Ein wesentlicher Unterschied ist auch die verschiedenartige sterische Abschirmung chelatisierter Metalle, die in Schema 9 vergleichend gezeigt ist (vgl. oben). Durch den im Gegensatz zu DAD- und PyCa-Liganden nicht modularen Bau ist die Modifizierung der Grundkörper synthetisch aufwändiger und weniger generell anwendbar,[35] als instruktives Beispiel seien hier die Synthesestrategien für 3,8- und 4,7-Dibromphenanthrolin angeführt (Schema 10).[36] Während das 3,8-Derivat durch Bromierung mit dem *in situ* generierten Elektrophil $[Br(py)_2]^+$ erhalten wird (oben), ist das 4,7-Derivat nicht aus dem Phenanthrolin-Grundkörper zugänglich, sondern muss bereits beim Aufbau des heterozyklischen Systems vorgebildet werden (unten).



Schema 10: Synthese von 3,8-Dibromphenanthrolin (oben) und 4,7-Dibromphenanthrolin (unten).

Grob vereinfachend kann gesagt werden, dass bipy-/phen-Liganden besonders für Metalle in mittleren und hohen Oxidationsstufen, die durch die höhere Donorfähigkeit stabilisiert werden, den anderen Diazaliganden überlegen sind. Da sie überdies hydrolsebeständig sind, zeigen bipy- und phen-Derivate in wässrigen Systemen und bei Oxidationskatalysen, die häufig Wasser als Nebenprodukt liefern, entscheidende Vorteile gegenüber anderen α-Diiminen.

1.1.3 Mehrphasenkatalyse in ionischen Flüssigkeiten

Ein vielversprechendes potentielles Anwendungsfeld, das ionische Flüssigkeiten und Übergangsmetallkomplexe im Allgemeinen verknüpft, ist die Mehrphasenkatalyse. Für eine ausführliche

Behandlung der mehrphasigen, häufig auf wässrigen Lösungen als polare Phase beruhenden, Katalyse sei auf die vielfältige Literatur verwiesen,[37] hier sollen nur einige zentrale Gesichtspunkte kurz vorgestellt werden.

Vor- und Nachteile verschiedener Katalyseverfahren[37e,38]

Heutzutage beruhen die meisten industriell genutzten katalytischen Verfahren auf heterogenen Reaktionen. Dies ist vor allem für die Abtrennung und gegebenenfalls Rückgewinnung des Katalysators von Vorteil, da hier einfache physikalische Verfahren wie Dekantieren, Filtrieren oder sogar eine räumlich fixierte, katalytisch aktive Oberfläche eingesetzt werden können. Nachteilig ist hingegen die meist nur ungenau bekannte und vor allem schwer einstellbare Natur der aktiven Zentren des heterogenen Katalyators, was einerseits das mechanistische Verständnis und damit andererseits die Feineinstellung der Reaktivität erschwert, es handelt sich demnach in vielen Fällen um mehr oder minder (zumindest im Detail) unverstandene Systeme (engl. *black box*). Wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiet führten unlängst zur Verleihung eines Nobelpreises an G. ERTL.[39]

Bei der (einphasigen) homogenen Katalyse hingegen liegen gelöste Katalysatoren, in der überwiegenden Anzahl der Fälle Metallkomplexe, vor, deren genaue Konstitution und Konfiguration weitaus leichter ermittelt und eingestellt werden kann. Durch die im Vergleich zum heterogenen Katalysator, der lediglich auf der Oberfläche der Partikel Aktivität zeigt, optimale Verfügbarkeit einheitlicher aktiver Zentren können überdies hohe Selektivitäten und Umsatzgeschwindigkeiten erzielt werden. Diesen Vorteilen steht die problematische Katalysatorabtrennung entgegen, die im Falle hochaktiver Systeme vollständig unterbleiben kann, in den meisten Fällen jedoch sowohl im Hinblick auf die Produktqualität als auch auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens unabdingbar ist. Vorstellbar ist hier eine destillative Abtrennung des Produkts, was allerdings energetisch aufwändig ist und den Katalysator hoher thermischer Belastung aussetzt. Eine andere Methode ist die Extraktion des Produktgemisches, was jedoch komplexe Phasengleichgewichte nach sich zieht, die genau verstanden und anlagentechnisch präzise beherrschbar sein müssen, um Kontaminationen der Produkte oder des zurückgewonnenen Katalysators zu vermeiden.

Als Versuch, die Vorteile beider Technologien zu verbinden, wurde vermutlich erstmals 1972 von MANASSEN die Verwendung eines zweiphasigen Reaktionsgemisches vorgeschlagen.[40] Dabei ist in einer, meist der polareren, Phase der Katalysator homogen gelöst, während die Produkte zumindest anteilig in einer zweiten Phase vorliegen und somit einfach durch Dekantieren abgetrennt werden können. Die Reaktion findet dann entweder in der Katalysatorphase oder an der Phasengrenze zur unpolaren Phase statt, was von der Löslichkeit der Edukte abhängig ist. Die genaue Einstellbarkeit der aktiven Zentren bleibt dadurch erhalten, die Produktabtrennung ist hingegen ähnlich einfach wie bei heterogenen Verfahren. Je nach Löslichkeitsverhältnissen kann das Produkt allein, evtl. mit nicht vollständig umgesetztem Edukt, die unpolare Phase bilden, oder es wird ein unpolares Lösungsmittel verwendet, in dem sich das Produkt gut löst,

was in einer kontinuierlichen Verfahrensführung einer stetigen Extraktion des Produkts mit dem unpolaren Lösungsmittel aus der polaren Katalysatorphase gleichkommt.

Trotz der offensichtlichen Vorteile einer derartigen Reaktionsführung bleiben einige Schwierigkeiten, die jeweils für den Einzelfall zu klären sind. Zunächst ist zu berücksichtigen, dass der einfachste und naheliegendste Kandidat für eine polare Phase mit Mischungslücken zu gängigen unpolaren Lösungsmitteln, Wasser, nicht für beliebige Katalysatorsysteme einsetzbar ist. Generell muss die Kompatibilität von meist LEWIS-sauren Metallkomplexen und polaren, d. h. zumindest in gewissem Maße nukleophilen, Lösungmitteln als begrenzendes Kriterium eingestuft werden. Ähnlich verhält es sich mit der Eduktlöslichkeit in der Katalysatorphase: Besonders in Wasser ist die Löslichkeit vieler wichtiger Grundchemikalien, v. a. von Kohlenwasserstoffen und unpolaren Gasen, zu gering, um hohe Umsatzgeschwindigkeiten zu ermöglichen. In diesen Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit diffusionskontrolliert, was zwar durch Verfahren, die eine größere effektive Phasengrenzfläche erzeugen (z. B. intensives Rühren oder Ultraschallbehandlung), optimiert werden kann, aber dennoch ein konzeptionelles Problem darstellt. Drittens muss die Katalysatorzurückhaltung in der polaren Phase, üblicherweise als Immobilisierung bezeichnet, äußerst effektiv sein, damit diese meist teuerste Komponente des Systems nicht sukzessive mit der Produktphase ausgewaschen wird (sog. Ausbluten, engl. *leaching*).

Tabelle 1: Beispiele für homogenkatalytische flüssig-flüssig-Mehrphasensysteme.[a]

Katalysatorphase	Wasser	organisch, polar	IL
Produktphase	organisch	organisch, unpolar	organisch, unpolar
Vorteile	kostengünstig, ungiftig, einfache Produktabtrennung	größere Eduktpalette verwendbar, evtl. Beschleunigung durch Lösungsmitteleffekte	IL-Eigenschaften fein einstellbar, evtl. Beschleunigung durch Lösungsmitteleffekte, fehlende Flüchtigkeit
Nachteile	langsam für unpolare Substrate, Abwasserentsorgung, inkompatibel mit div. Katalysatoren	Verwendung flüchtiger Lösungsmittel, nur kleine Mischungslücken verfügbar	hohe Kosten der IL, Entsorgung nicht vollständig erforscht, evtl. hohe Viskosität
Beispiel	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Oxo-Prozess[41]	Shell Higher Olefin Process (SHOP)[42]	Difasol-Prozess[37e]
Edukte	Propen, CO, H_2	Ethen	1-Buten
Produkt	*n*-Butyraldehyd	α-Olefine	Octene
polare Phase	Wasser	Butan-1,4-diol	[BMIM]($AlCl_4$)+$EtAlCl_2$
Katalysator[b]	[RhH(CO)(TPPTS)$_3$]	[NiH(P–O)]	Ni(II)-Salze

[a] modifiziert nach Ref. [37e]. [b] typisches Beispiel; TPPTS = Triphenylphosphintrisulfonat, P–O = Carboxylatomethyl-diphenylphosphin.

Als Alternative zu den bisher am meisten untersuchten wässrigen Mehrphasensystemen[43] bietet sich die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als polare Phase an,[4a,44] zumal diese die ersten beiden genannten Probleme, Katalysatorkompatibilität und Eduktlöslichkeit, in vielen Fällen entschärfen können. Da die überwiegende Mehrzahl der ILs aprotischer Natur ist, können auch hydrolyseempfindliche Metallkomplexe verwendet werden, gleichzeitig führt die hoch polare

Umgebung bei geringer Nukleophilie, wie sie z. B. für ILs auf Basis von PF_6^- oder NTf_2^- generell gegeben ist, häufig sogar zu einer Stabilisierung der aktiven Spezies in Lösung. Auf Grund des "organischeren" Charakters im Vergleich zu Wasser ist die Löslichkeit wichtiger Edukte auf Kohlenwasserstoffbasis, z. B. Olefine, in ionischen Flüssigkeiten häufig deutlich besser als in wässrigen Phasen. Als Hauptnachteile der Mehrphasenkatalyse mit ILs sind der hohe Preis, die mögliche Akkumulation schwerflüchtiger Nebenprodukte in der Katalysatorphase sowie die vergleichsweise hohe Viskosität zu nennen. Einige Mehrphasensysteme mit Vor- und Nachteilen sowie ausgewählten Anwendungsbeispielen enthält Tabelle 1.

SILP-Konzept

Obwohl die Immobilisierung des Katalysators in einer ionischen Flüssigkeit (vgl. unten) die Produktabtrennung wesentlich erleichtert, ist doch die Handhabung im Vergleich zu einem festen Katalysator aufwändiger. Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde das SILP-Konzept (engl. *supported ionic liquid phase*) entwickelt:[45] Die ionische Flüssigkeit, in der der Katalysator gelöst ist, wird dabei als dünner Film auf einem festen Trägermaterial mit hoher Oberfläche, z. B. Silica oder Titandioxid, aufgebracht. Das resultierende Pulver oder Granulat kann dann beispielsweise in einem Festbettreaktor eingesetzt werden, was besonders für die Umsetzung gasförmiger Edukte eine wesentliche Vereinfachung der verfahrenstechnischen Voraussetzungen bedeutet. Vorteilhaft ist bei dieser Methode weiterhin die große Kontaktfläche von IL und Edukten, was auch bei einer geringen Löslichkeit akzeptable Umsatzraten erlaubt, da die Diffusionswege klein ausfallen.

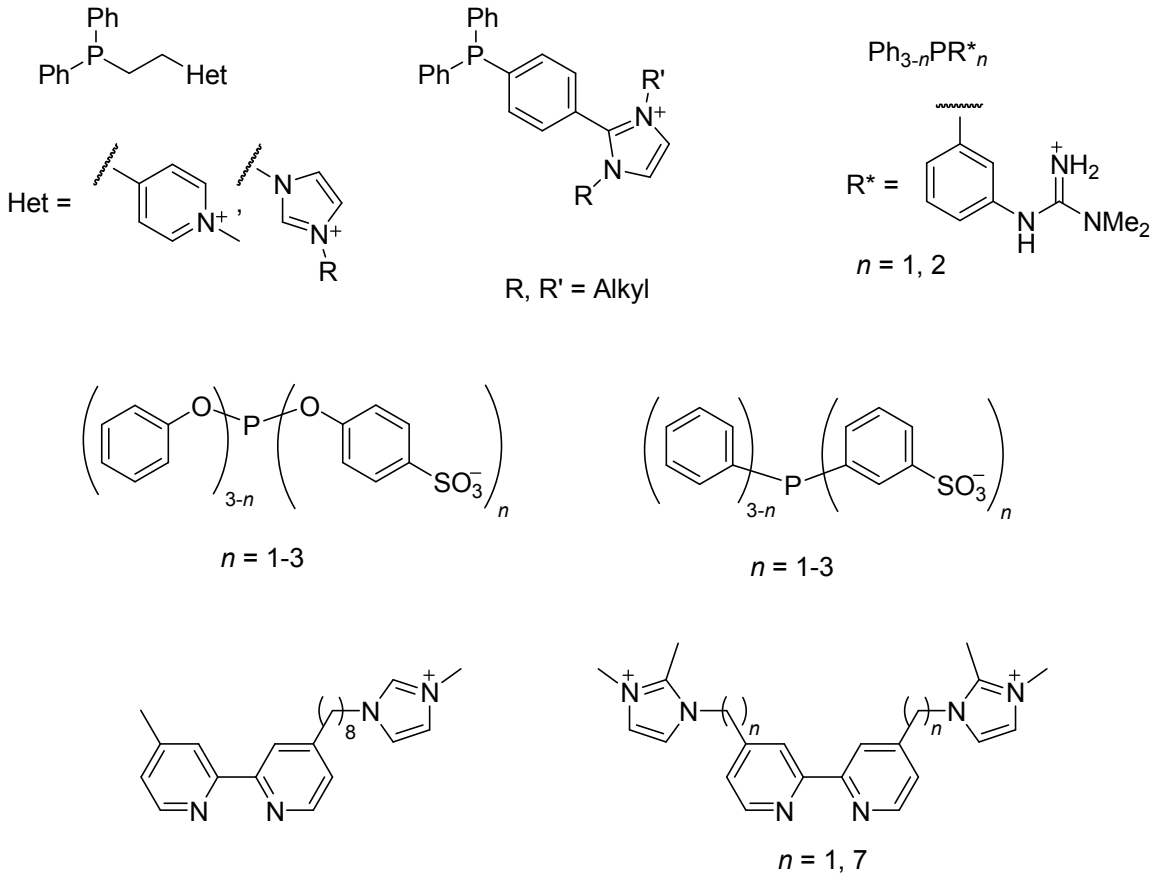
Katalysator-Immobilisierung

Um das verbleibende Kriterium für eine effiziente Mehrphasenkatalyse, die Immobilisierung des Katalysators in der polaren Phase, zu gewährleisten, sind mehrere Szenarien denkbar. Erstens liegen einige aktive Spezies als kationische Komplexe vor, dies ist z. B. für Polymerisationskatalysatoren typisch. In einem solchen Fall kann der üblicherweise verwendete Metallkomplex ohne weitere Modifikation zum Einsatz kommen, da seine Affinität zur polaren Phase ohnehin wesentlich größer als zu weniger polaren Phasen ist. Ist hingegen zumindest ein Intermediat im Katalysezyklus ungeladen bzw. wenig polar, besteht die Gefahr des Ausblutens, dies kann auch der Fall sein, wenn eine inaktive Ruheform des Katalysators ungeladen vorliegt. Es ist daher vielfach wünschenswert, eine vom Komplexzentrum unabhängige Immobilisierung des Katalysators zu erzielen. Hierfür bietet sich die Verwendung von Liganden mit polaren oder ionischen Ankergruppen an, die die Löslichkeit des gesamten Komplexes in polaren Phasen verbessern und gleichzeitig für eine effektive Rückhaltung bei Kontakt mit unpolaren Phasen wie z. B. aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen sorgen.

Auf dem Gebiet der wässrigen Mehrphasenkatalyse wurden wegweisende Studien u. a. von CORNILS[46] und HERRMANN[47] durchgeführt. Die Palette der getesteten Ankergruppen reicht von anionischen (Carboxylate, Sulfonate) über kationische (Ammonium) bis hin zu ungeladenen Resten (Alkohole, Amine). Als besonders erfolgreiches Beispiel für einen wasserlöslichen

Phosphinliganden sei TPPTS (Triphenylphosphintrisulfonat) genannt, der ein wasserlösliches Analogon zum in der Homogenkatalyse weitverbreiteten "Standardliganden" Triphenylphosphin darstellt.

Für die Verwendung in ionischen Flüssigkeiten sind prinzipiell dieselben funktionalisierten Liganden geeignet wie für wässrige Systeme, da sie meist eine ausreichende Löslichkeit aufweisen. Im Falle anionisch modifizierter Liganden ist allerdings die Verwendung von IL-typischen Kationen anstelle der meist in wässrigen Phasen eingesetzten Alkalimetallsalze vorzuziehen, da diese üblicherweise bessere Löslichkeiten zeigen werden. Auch die Funktionalisierung mit kationischen Ankergruppen wie Imidazolium- oder Pyridiniumresten wurde untersucht, einige Beispiele hierzu sind in Schema 11 aufgeführt.



Schema 11: Beispiele funktionalisierter Liganden für die Mehrphasenkatalyse mit ILs:[48] Kationisch funktionalisierte Phosphine (oben), anionisch funktionalisierte Phosphine/Phosphite (Mitte), bipy-Derivate mit kationischem Anker (unten).

Mit der bislang vergleichsweise wenig erforschten Immobilisierung von DAD-Liganden in ionischen Flüssigkeiten beschäftigt sich Kapitel 3 dieser Arbeit (vgl. Schema 26).

1.1.4 Polaritätsmessungen durch Solvatochromie

Im Kontext der Erschließung von ionischen Flüssigkeiten als neuen Reaktionsmedien kommt dem Begriff der Polarität eine zentrale Rolle zu. ILs sind als polare, aber dennoch (meistens) aprotische Medien bekannt, wobei zwischen den einzelnen Vertretern erhebliche Unterschiede

möglich sind. Im Folgenden wird auf die Quantifizierung des Begriffs "Polarität" durch Ausnutzung der sog. Solvatochromie bestimmter Chromophore näher eingegangen.

Solvatochromie: Ursprung und Begriffe

Unter Solvatochromie versteht man den Effekt, dass Farbstoffe je nach ihrer Lösungsmittelumgebung unterschiedliche Farben zeigen. Während dieses Phänomen bei nahezu allen Chromophoren auftritt und meistens mit bloßem Auge nicht wahrnehmbar ist, existieren einige Verbindungen, deren Absorptionsspektrum sich in ganz erheblichem Maße verändert, wenn das Lösungsmittel gewechselt wird. Die physikalische Ursache dieses Effekts ist die im Grundzustand und im angeregten Zustand unterschiedliche elektronische Struktur des Chromophors, die von der jeweiligen Lösungsmittelumgebung unterschiedlich gut stabilisiert wird. Bezogen auf den einfachsten Fall einer unspezifischen Wechselwirkung nur auf Grund der Dipolmomente von Solvens und Farbstoff sind daher drei Fälle denkbar (Abbildung 1).

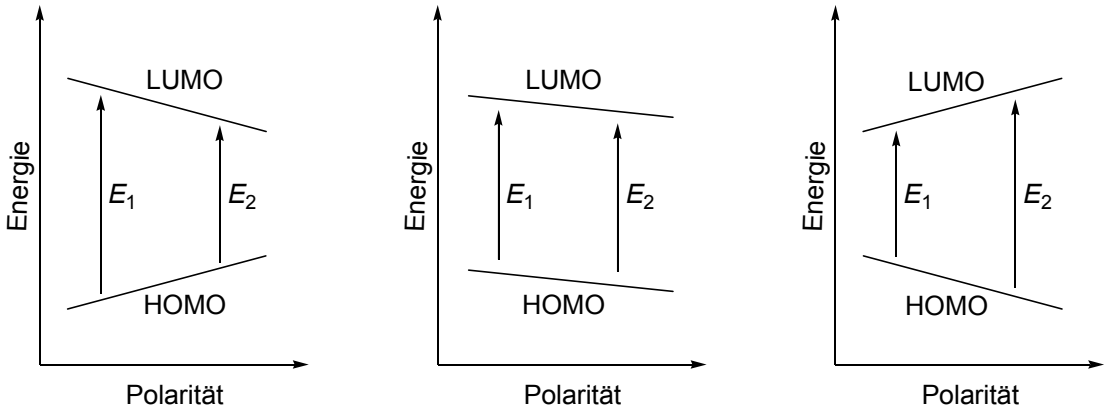


Abbildung 1: Positive (links) und negative (rechts) Solvatochromie. Nur im Fall paralleler Veränderung der HOMO- und LUMO-Energien resultiert keine Solvatochromie (Mitte).

Bei der positiven Solvatochromie besitzt das Chromophor im Grundzustand ein kleineres Dipolmoment als im angeregten Zustand. Daher ist der Unterschied in der Solvatation des Grundzustands beim Wechsel von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel gering. Der angeregte Zustand erfährt unter denselben Bedingungen jedoch eine deutliche Stabilisierung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Somit nimmt die energetische Differenz der beiden Zustände (Absorptionsenergie) ab, wenn ein polareres Lösungsmittel eingesetzt wird, es findet mit anderen Worten eine bathochrome Verschiebung statt.

Die negative Solvatochromie ist nach analoger Argumentation eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beim Übergang zum polareren Solvens. Dieser Fall wird auftreten, wenn der Grundzustand ein größeres Dipolmoment aufweist als der angeregte Zustand, was z. B. für zwitterionische Verbindungen typisch ist. Nur für den seltenen Fall, dass sich die Energien der beiden beteiligten Molekülorbitale (meist HOMO und LUMO) in gleicher Weise mit der Lösungsmittelpolarität ändern, resultiert überhaupt kein solvatochromer Effekt.

Beiträge zur Polarität

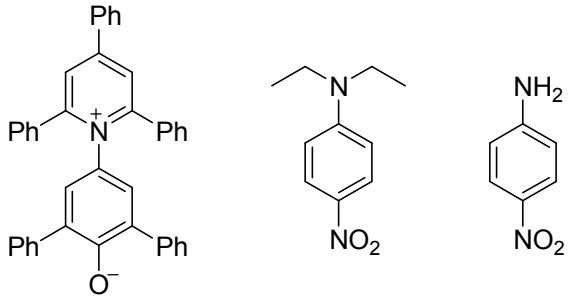
Die von REICHARDT 1965 aufgestellte[49] und weitestgehend anerkannte Definition der Lösungsmittelpolarität beschreibt diese als "die gesamte Solvatationsfähigkeit von Lösungsmitteln, die wiederum von der Stärke aller möglichen, spezifischen wie unspezifischen, intermolekularen Wechselwirkungen zwischen gelösten Ionen oder Molekülen und den Lösungsmittelmolekülen abhängt, wobei jedoch diejenigen Wechselwirkungen ausgeschlossen sind, die zu endgültigen chemischen Veränderungen der Ionen oder Moleküle des Gelösten führen (wie z. B. Protonierung, Oxidation, Reduktion, Komplexbildung, etc.)."[5] Diese Beschreibung verdeutlicht, dass das Konzept der Polarität sich aus verschiedenen Einzelbeiträgen zusammensetzt, die auf unterschiedliche Weise voneinander abhängig sein können.
Wesentliche Beiträge zum Phänomen "Polarität" umfassen unspezifische Wechselwirkungen wie die Polarität im engeren Sinne (ausgedrückt durch das permanente Dipolmoment) und die Polarisierbarkeit ebenso wie spezifische Wechselwirkungen wie die Acidität und Basizität (nach BRØNSTED oder LEWIS), π-*Stacking* und andere hydrophobe Effekte. Aus diesem Grund ist die meist auf strukturlosen Kontinuumsmodellen beruhende Beschreibung der Polarität mit physikalisch-chemischen Parametern wie dem permanenten Dipolmoment oder der Dielektrizitätskonstante wenig geeignet, um eine praxisnahe Quantifizierung zu erreichen. Der "chemischen Intuition" und damit der üblichen Verwendung des Polaritätsbegriffs näher sind semiempirische Verfahren, bei denen das Verhalten der Lösungsmittel unter definierten Bedingungen untersucht wird, um dann auf die jeweils interessierende Aufgabenstellung Rückschlüsse ziehen zu können. Unter diesen Verfahren hat neben kinetischen Messungen[51] die Verwendung solvatochromer Farbstoffe als molekularer Sonden besonders große Verbreitung erfahren.

Polaritätsparameter

Die oben erwähnte Vielzahl der beteiligten, physikalisch oft schwer erfassbaren Einflüsse auf die Polarität eines Lösungsmittels hat zur Folge, dass unterschiedliche Chromophore unterschiedliche Aussagen über ein Lösungsmittel erzeugen. Um eine nützliche Gesamtaussage zu ermöglichen, kann daher entweder ein Farbstoff verwendet werden, der die gewünschte Eigenschaft(skombination) möglichst gut erfasst, oder es werden mehrere Chromophore herangezogen, die möglichst spezifisch auf die gedachten Einzelbeiträge zur Polarität ansprechen. Aus der großen Zahl der Ein- und Mehrparameterskalen[50,52] sei je ein Beispiel herausgegriffen.
Die heute gebräuchlichste Skala, die lediglich einen Polaritätsparameter verwendet, ist die von DIMROTH und REICHARDT aufgestellte E_T^N-Skala.[53] Der üblicherweise verwendete Farbstoff (**A**, auch als REICHARDT-Farbstoff bekannt) ist in Schema 12 dargestellt.

---

[5] Die englische Originalformulierung lautet: "Therefore, from a more pragmatic point of view, it seems to be more favorable to define 'solvent polarity' simply as the overall solvation capability (or solvation power) of solvents, which in turn depends on the action of all possible, nonspecific and specific, intermolecular interactions between solute ions or molecules and solvent molecules, excluding, however, those interactions leading to definite chemical alterations of the ions or molecules of the solute (such as protonation, oxidation, reduction, chemical complex formation, etc.)."[50]



A **B** **C**

Schema 12: Für die REICHARDT- und KAMLET-TAFT-Skalen verwendete Farbstoffe.

Es handelt sich um eine zwitterionische Verbindung, die eine extrem starke negative Solvatochromie aufweist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass im angeregten Zustand ein chinoides System vorliegt, das naturgemäß ein wesentlich kleineres Dipolmoment aufweist als die weitgehend ladungsgetrennte Grundzustandsform. Die Anregungsenergie wird hauptsächlich durch die Polarität (im engeren Sinne, s. o.) des Lösungsmittels und seine Wasserstoffbrückendonorfähigkeit (engl. *hydrogen bond donation,* HBD) bestimmt. Somit ist die dimensionslose E_T^N-Skala, die auf die beiden Extremfälle Tetramethylsilan ($E_T^N = 0.0$) und Wasser ($E_T^N = 1.0$) kalibriert ist, ein gutes Maß für die Systeme, die denen andere spezifische Wechselwirkungen keine entscheidende Rolle spielen. Die Verfügbarkeit einer enormen Datenmenge und die einfache Handhabung dieser Einparameterskala haben sie zum beliebtesten Polaritätsmaß für die praktische Anwendung werden lassen.

Ebenfalls weit verbreitet und durch die Verwendung dreier Parameter besonders geeignet für detaillierte Fragestellungen ist die KAMLET-TAFT-Skala. Sie beruht auf dem Postulat einer additiven, linearen Abhängigkeit der beobachteten Eigenschaft (beispielsweise des Absorptionsmaximums) von mehreren, untereinander unabhängigen Parametern, die lösungsmittelabhängig sind. Es handelt sich also um eine lineare Solvatation-Energie-Beziehung (engl. *linear solvation energy relationship,* LSER), die heute üblicherweise in folgender Form verwendet wird:

$$XYZ = XYZ_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*$$

Dabei bedeutet *XYZ* die untersuchte Eigenschaft, die von den drei lösungmittelabhängigen Parametern α (Wasserstoffbrückendonorfähigkeit, Acidität), β (Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit, Basizität) und π^* (Polarität/Polarisierbarkeit) bestimmt wird. Die Koeffizienten *a*, *b* und *s* sind lösungsmittelunabhängige Größen, die für das untersuchte System charakteristisch sind. Zur Bestimmung der KAMLET-TAFT-Parameter werden üblicherweise die drei in Schema 12 gezeigten Farbstoffe herangezogen. Die ursprüngliche Konzeption sah die Verwendung einer größeren Gruppe von Farbstoffen vor, um einzelne, spezielle Effekte durch Mittelung über mehrere Messpunkte eliminieren zu können. Die heute gebräuchliche, reduzierte Datengrundlage hat hingegen den Vorteil, leichter vergleichbar zu sein, außerdem ist der Messaufwand bei ähnlicher Genauigkeit wesentlich geringer. Während π^* allein aus dem Absorptionsmaximum der sog. *push-pull*-Verbindung **B** mit ausgeprägt positiver Solvatochromie erhalten wird, ist die Basizität β berechenbar durch Vergleich der Maxima von **B** (keine H-Donorfunktion, daher auch

keine Selektivität für β) und **C** (ähnliche Struktur wie **B**, aber zusätzlich Möglichkeit zur Wasserstoffbrückendonation). Die Acidität α schließlich kann aus dem Vergleich der Maxima von **B** und **A** (von denen bei ähnlicher Abhängigkeit von π* nur **A** auch auf acide Protonen anspricht) erhalten werden. Die üblichen Berechnungsformeln sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Berechnung üblicher Polaritätsparameter aus den Absorptionsmaxima ν der Farbstoffe aus Schema 12.[50,54]

Parameter	Bezugssubstanzen	Farbstoffe	Berechnung[a]
E_T^N	$SiMe_4$ (0.0), H_2O (1.0)	**A**	$(2.8591 \cdot \nu_{\mathbf{A}} - 30.7)/32.4$
α	C_6H_{12} (0.0),[b] MeOH (1.0)[b]	**A**, **B**	$0.0649 \cdot (32.4 \cdot E_T^N + 30.7) - 2.03 - 0.72 \cdot \pi^*$
β	C_6H_{12} (0.0), HMPT (1.0)	**B**, **C**	$0.358 \cdot (31.10 - \nu_{\mathbf{C}}) - 1.125 \cdot \pi^*$
π*	C_6H_{12} (0.0), DMSO (1.0)	**B**	$0.314 \cdot (27.52 - \nu_{\mathbf{B}})$

[a] Frequenzen ν sind in kK = 1000 cm^{-1} angegeben. [b] ungefähre Werte, die α-Skala ist nicht explizit kalibriert.

Mit Hilfe der KAMLET-TAFT-Parameter können Lösungsmittel genauer charakterisiert werden als mit der REICHARDT-Skala. Neben den gezeigten Farbstoffen wurden auch andere Chromophore zur Bestimmung von α, β und π* vorgeschlagen, die zum Teil auf spezielle Fragestellungen zugeschnitten sind oder selektiv nur auf einen der drei Parameter ansprechen sollen.[55]

Polarität ionischer Flüssigkeiten

Neben konventionellen, molekularen Lösungsmitteln wurden auch ionische Flüssigkeiten mit den vorgestellten Polaritätsparametern charakterisiert. Wie erwartet zeigen ILs grundsätzlich eine hohe Polarität/Polarisierbarkeit, was sich in großen Werten von π* äußert. Dieses Verhalten ist auf das in einer Salzschmelze notwendigerweise große Dipolmoment zurückzuführen und begründet die gute Löslichkeit polarer organischer Verbindungen in den meisten ILs. Acidität und Basizität unterliegen größeren Schwankungen, wobei für ILs ohne zusätzliche funktionelle Gruppen die Acidität (α) in erster Näherung vom Kation bestimmt wird, während die Basizität (β) hauptsächlich vom Anion abhängt. So zeigen 1-Alkyl-3-methylimidazolium-ILs ([RMIM]X) α-Werte von ca. 0.6, während die ähnlichen 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium-ILs ([RMMIM]X), denen das acide Proton in 2-Position fehlt, ebenso wie quartäre Ammonium-ILs α-Werte von ca. 0.4 aufweisen (vgl. auch Tabelle 30).[56] Unter Vernachlässigung sterischer Effekte kann der β-Wert als Richtwert für die Nukleophilie bzw. LEWIS-Basizität des jeweiligen Anions dienen: $\beta(SbF_6^-) = 0.15 < \beta(PF_6^-) = 0.21 < \beta(NTf_2^-) = 0.24 < \beta(BF_4^-) = 0.38 < \beta(OTf^-) = 0.46$ (alle ILs beinhalten jeweils das $[BMIM]^+$-Kation).[56]

1.2 Motivation und Aufgabenstellung

Wie in der vorstehenden Einleitung angedeutet, stellen die beiden großen Themengebiete "ionische Flüssigkeiten" und "1,4-Diazaliganden" Forschungsfelder mit hoher Aktualität dar und werden derzeit intensiv bearbeitet. Die Verknüpfung der beiden Gebiete, die u. a. in der Mehrphasenkatalyse und der Polaritätsbestimmung durch Solvatochromie von essenzieller

Bedeutung ist, wurde hingegen bislang deutlich weniger eingehend erforscht. Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist daher, einen Beitrag zur Kombination wesentlicher Strukturelemente aus beiden Bereichen zu leisten, um eine breitere Basis für Anwendungen Diazaligand-enthaltender ILs zu schaffen. Der Fokus der Arbeit liegt dabei auf der Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen, nicht auf katalytischen Anwendungen.

Die in den vorgestellten Projekten im Einzelnen bearbeiteten Fragestellungen sind in den jeweiligen Kapiteln beschrieben, einige Aspekte werden jedoch wiederholt aufgegriffen oder sind von übergeordneter Bedeutung, es handelt sich dabei um die konzeptionelle Bearbeitung folgender Aufgaben:

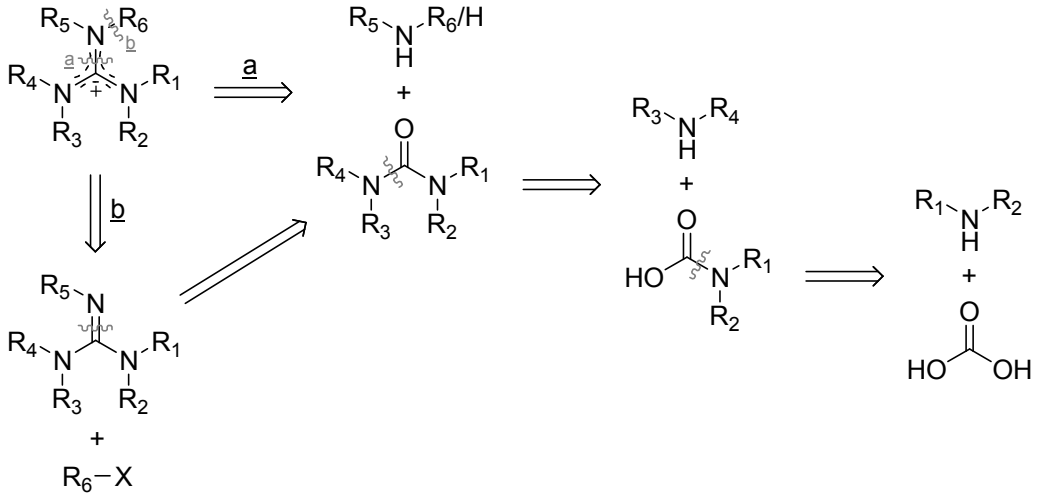
- Wie können anionisch funktionalisierte Liganden mit IL-typischen Kationen kombiniert werden, ohne dass eine Einzelfalloptimierung der Reaktionsbedingungen erforderlich wird?
- In welcher Weise unterscheidet sich die Darstellung definierter Übergangsmetallkomplexe anionisch funktionalisierter Diazaliganden von derjenigen der neutralen Verbindungen?
- Können DAD-Carbonylkomplexe elektronenreicher Metalle zur Beschreibung der Polarität ionischer Flüssigkeiten dienen?

2 Halogenidfreie, Guanidinium-basierte ILs

2.1 Kenntnisstand

2.1.1 Synthese von Guanidinen und Guanidiniumsalzen

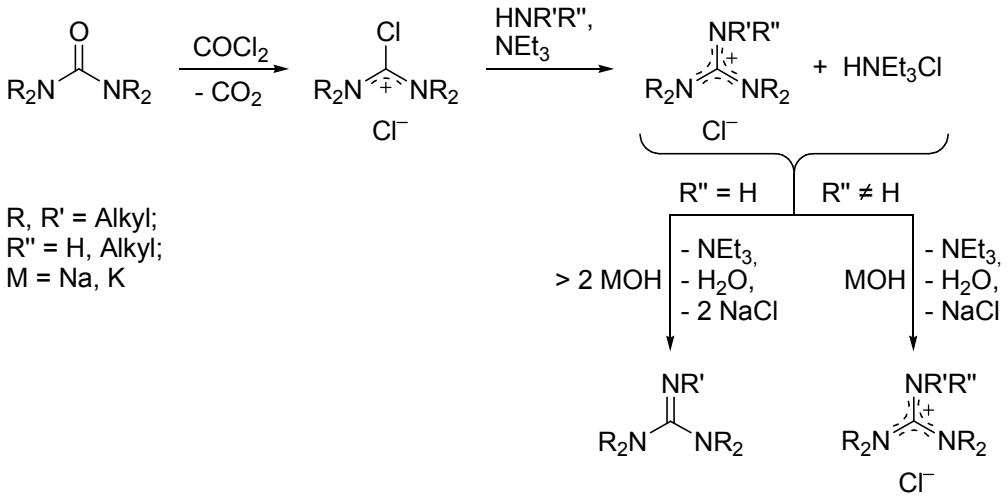
Guanidine, die Iminoderivate des Harnstoffs, zeichnen sich unter den Kohlensäurederivaten wegen der fünf unterschiedlich substituierbaren Positionen durch eine besonders große Variabilität aus, die bei den Guanidiniumionen sogar noch um einen Rest erweitert ist. Um die verschiedenen Substituenten gezielt einführen zu können, wird meist eine sukzessive Aminsubstitution des Kohlensäuregrundgerüsts vorgenommen. Schema 13 zeigt die retrosynthetischen Schnitte einer derartigen Strategie.



Schema 13: Retrosynthese von Guanidinen bzw. Guanidiniumionen.

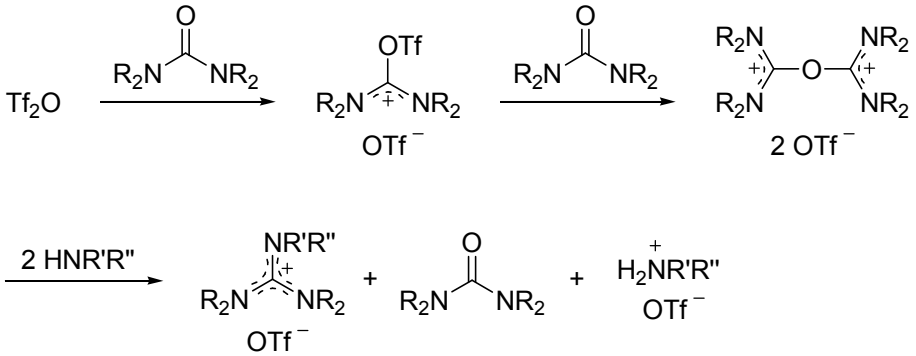
Die Abfolge der Synthons ist also Kohlensäure → Carbaminsäure → Harnstoff → Guanidin bzw. Guanidiniumion (a). Dabei kann der letzte Schritt unterteilt werden, sodass erst ein Guanidin und anschließend das Onium-Ion erzeugt wird (b). Als Reagenzien werden üblicherweise anstatt der Säuren die Säurechloride als reaktivere Spezies eingesetzt: Phosgen ($COCl_2$) dient als Syntheseäquivalent für Kohlensäure ($CO(OH)_2$), an Stelle von Carbaminsäuren (R_2NCOOH) werden Carbamoylchloride (R_2NCOCl) oder Dichlormethyleniminiumsalze ($R_2NCCl_2^+ X^-$) verwendet, Harnstoffe ($(R_2N)_2CO$) werden analog in Chlorformamidiniumsalze ($(R_2N)_2CCl^+ X^-$) überführt. Um das jeweils als Nebenprodukt anfallende Chlorwasserstoffgas zu binden und dadurch der Reaktion zusätzliche Triebkraft zu verleihen, wird entweder das Amin

im Überschuss verwendet oder eine Hilfsbase zugesetzt (meist Triethylamin, aber auch anorganische Basen wie Natriumcarbonat). Die von KANTLEHNER *et al.*[57] perfektionierte Umwandlung eines Harnstoffs in ein Guanidin oder Guanidiniumion ist in Schema 14 abgebildet.



Schema 14: Synthese von Guanidinen bzw. Guanidiniumionen aus Harnstoffen.

Neben dieser Methode existiert eine Reihe von Varianten, die sich für peralkylierte Spezies meist nur in den gewählten Reagenzien und Zwischenstufen unterscheiden, ansonsten aber der generellen Strategie von Schema 13 folgen. So kann beispielsweise aus Phosgen und sekundärem Amin direkt, also ohne Isolierung einer Carbaminsäure bzw. eines chlorierten Derivates davon, der gewünschte Harnstoff gewonnen werden, wenn R_1 und R_3 bzw. R_2 und R_4 paarweise (oder auch alle) identisch sind.[58] Als reaktivere Edukte besonders für sterisch anspruchsvolle Systeme[6] haben sich Thioharnstoffe an Stelle der Oxoderivate bewährt,[59] die Chlorierung zum VILSMEIER-Intermediat kann außer durch Phosgen auch durch andere Chlorierungsmittel (Oxalylchlorid,[60] Phosphorylchlorid[61]]) erreicht werden. Vor allem ältere Synthesen nutzen statt der Chlorformamidiniumsalze Uronium- oder Thiouroniumsalze,[7] die durch Alkylierung der (Thio)harnstoffe zugänglich sind.[63,64]



Schema 15: Synthese von Guanidiniumsalzen mittels Tf_2O.

[6] Derartige sterisch abgeschirmte Pentaalkylguanidine sind vielseitig einsetzbar als nichtnukleophile Basen.
[7] Uronium- und Thiouroniumsalze wurden auch selbst als ionische Flüssigkeiten vorgeschlagen.[62]

Neben dieser durch mäßige Ausbeuten gekennzeichneten Variante wurde unlängst eine elegante Synthesesequenz unter Verwendung von *O*-Trifluormethansulfonyl-uroniumsalzen als Zwischenstufe beschrieben (Schema 15).[65] Nachteilig sind hier neben dem teuren Edukt Tf_2O auch das erhaltene Salzgemisch, das aufgetrennt werden muss, und die Tatsache, dass nur die Hälfte des eingesetzten Harnstoffs in das Produkt überführt werden kann.

Der synthetische Zugang zu Guanidinen und Guanidiniumionen ist demnach gut etabliert und ermöglicht die systematische Synthese einer Vielzahl unterschiedlich substituierter Systeme. Weiterhin sei erwähnt, dass Alkylierungen für den Aufbau substituierter Guanidiniumionen nur bedingt geeignet sind. Während die Umsetzung von Pentaalkylguanidinen mit Alkylierungsmitteln problemlos verläuft (s. u.), sind bei Edukten mit NH-Funktionen Mehrfachalkylierungen zu beobachten, wie dies auch für Amine typisch ist.[66] Derartige Transformationen können daher nur dann sinnvoll eingesetzt werden, wenn eine erschöpfende Alkylierung erwünscht ist.

Nach der Darstellung des gewünschten Kations ist die effektive Einführung eines geeigneten Anions der übliche zweite Schritt einer IL-Synthese (vgl. Abschnitt 1.1.1). Die obengenannte Synthese von peralkylierten Guanidiniumionen liefert Produkte mit Chlorid als Gegenion (Schema 13 a), wenn Harnstoffe mit sekundären Aminen direkt zum Onium-Salz umgesetzt werden (Schema 14). Wird zunächst das Guanidin isoliert (b), so können prinzipiell alle Anionen direkt eingeführt werden, die als Alkylierungsmittel verfügbar sind. Bislang wurde diese Strategie für Halogenide,[57,61c,67] Alkylsulfate[68] und Triflat[69] verfolgt. Die von KUNKEL und MAAS entwickelte Methode[65] (Schema 15) erlaubt ebenfalls die Darstellung von Triflaten, es ist zu vermuten, dass auch andere hochreaktive Säureanhydride zu den korrespondierenden Anionen umgesetzt werden können. Dennoch ist in vielen Fällen die Einführung des IL-Anions ein separater Syntheseschritt, bei dem das Primärprodukt einer klassischen Salzmetathese unterworfen wird.[57,61,69,70] Derartige Umsetzungen sind erfahrungsgemäß immer dann effizient, wenn eines der zu bildenden Salze stark hydrophil, das andere hingegen hydrophob ist, oder sich die Gitterenergien hinreichend stark unterscheiden.

Im Gegensatz zu den anderen gängigen IL-Kationenklassen ist für peralkylierte Guanidiniumionen kein basischer Kationenvorläufer bekannt, der allein durch eine halogenidfreie Säure-Base-Reaktion den Zugang zu allen wichtigen IL-Anionen eröffnen würde (vgl. Abschnitt 1.1.1). Es sind prinzipiell zwei unterschiedliche Typen von Intermediaten denkbar, die diesen Zweck erfüllen könnten: Einerseits entsteht durch Deprotonierung des Hexaalkylguanidiniumions formal eine Neutralverbindung, die mit Säuren wieder zum ursprünglichen Kation protoniert werden könnte. Im Gegensatz zu Imidazoliumionen, die zu *N*-heterozyklischen Carbenen (NHCs) deprotoniert werden können, ist jedoch im vorliegenden Fall keine stabile Form des resultierenden *N*-Ylids zu erwarten. Die Situation ist vielmehr vergleichbar mit Ammoniumionen, die unter stark basischen Bedingungen zwar deprotoniert, durch schnelle Folgereaktionen (u. a. STEVENS-Umlagerung) aber irreversibel zerstört werden.[71] Andererseits sind Guanidiniumsalze denkbar, die basische Anionen beinhalten und dadurch zu Säure-Base-Reaktionen mit sauren Anionenvorläufern (im einfachsten Fall also den korrespondierenden Säuren) in der Lage sind. Hier scheint vor allem das Methylcarbonat-Anion vielversprechend zu sein, da es durch eine

Alkylierungsreaktion mit Dimethylcarbonat (DMC) direkt eingeführt werden kann, wegen seiner mäßig starken Basizität mit allen gängigen Onium-Ionen kompatibel ist und sich als Vorläufer in der IL-Synthese bereits für die anderen gängigen Kationenklassen bewährt hat (vgl. Abschnitt 1.1.1). In der Literatur werden bislang nur Methylcarbonate mit Pentaalkylguanidiniumionen beschrieben, die aus einer reversiblen CO_2-Abfangreaktion mit einem Guanidin-Alkohol-Gemisch entstehen.[72] Diese labilen Verbindungen sind als Vorläufer für aprotische GILs nicht geeignet, da sie intrinsisch ein protoniertes Stickstoffatom enthalten müssen.

2.1.2 Eigenschaften von Guanidinium-ILs (GILs)

Schmelz- und Glaspunkte

Zwei bei Raumtemperatur flüssige Hexaalkylguanidiniumchloride wurden bereits 1984 beschrieben,[57b] der Großteil der damals bekannten Derivate liegt jedoch in fester Form vor. Generell können zwei Trends formuliert werden, die jeweils eine grobe Abschätzung des zu erwartenden thermischen Verhaltens erlauben: Einerseits führen nukleophile Anionen wie Chlorid oder Acetat häufig zu hohen Schmelzpunkten, da sie gerichtete Wechselwirkungen zwischen den Ionen begünstigen und dadurch die Gitterenergien der Salze erhöhen. Anionen mit stark delokalisierter Ladung wie OTf^-,[65] NTf_2^-[70c] oder $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$[73] führen hingegen zu niedrigen Schmelzpunkten. Andererseits ist eine dichte Packung der Ionen wesentlich für eine hohe Gitterenergie. Guanidiniumionen mit asymmetrischer Substitution, z. B. mit deutlich unterschiedlichen, langen oder verzweigten Alkylketten, weisen meist niedrigere Schmelzpunkte auf als symmetrisch substituierte. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass auf Grund der großen Anzahl variabler Substituenten eine Vorhersage wesentlich komplexer ist als bei den Imidazoliumionen (vgl. Abschnitt 1.1.1). In diesem Zusammenhang wurde durch Training eines neuronalen Netzes eine quantitative Struktur-Eigenschaftsbeziehung (engl. *quantitative structure-property relationship*, QSPR) für die vier Anionen Cl^-, Br^-, I^- und BPh_4^- erarbeitet, die zwar eine akzeptable Vorhersage von Schmelzpunkten neuer Derivate erlaubte, jedoch keine einfachen Deskriptoren für ein tiefergehendes Verständnis der Problematik lieferte.[74] Das Auffinden geeigneter Kombinationen aus Substitution des Kations und des Anions ist somit im Wesentlichen weiterhin empirischer Natur.

Viele Hexaalkylguanidiniumsalze sind Glasbildner. Während symmetrisch substituierte Vertreter häufig nur einen Schmelzpunkt zeigen, weisen Derivate mit starker Asymmetrie und/oder langen Alkylketten sowohl einen Schmelz- als auch einen Glaspunkt oder sogar nur letzteren auf. Obwohl naturgemäß deutliche Schwankungen je nach Substitutionsmuster auftreten, ist dabei die Bandbreite der beobachteten Glaspunkte kleiner als die der Schmelzpunkte. Für peralkylierte GILs wurde eine Glasübergangstemperatur von –50 °C bis –80 °C als typisch beschrieben.[65]

Thermische und chemische Stabilität

Während die Schmelzpunkte und Viskositäten von GILs im Vergleich zu imidazoliumbasierten ILs häufig nachteilig sind, führt das Guanidiniumrückgrat zu oftmals hervorragenden thermischen Stabilitäten. So zeigen etwa Triflat-GILs sehr hohe Zersetzungspunkte von 380-460 °C.[65]

Guanidiniumionen sind durch die Resonanzstabilisierung der positiven Ladung weitgehend inert gegenüber gängigen Reagenzien. Eine Untersuchung von AFONSO und Mitarbeitern zeigt,[70a] dass HCl, KOH, NH_3, $NaIO_4$ und O_2 mit [Gua-6,6-6,6-1,1]Cl und [Gua-4,2-4,2-1,1]Cl in Substanz bzw. in wässriger Lösung nicht reagieren, was an Hand der unveränderten ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren festgestellt wurde. Lediglich $NaBH_4$ führte zu einer Zersetzung des Kations. Interessant für Anwendungszwecke ist besonders die gute Beständigkeit gegenüber Basen, die einen Vorteil zu 2*H*-Imidazolium-ILs bietet, da diese relativ leicht unter Bildung reaktiver *N*-heterozyklischer Carbene (NHCs) deprotoniert werden.

Mischbarkeit mit konventionellen Lösungsmitteln

Durch die im Vergleich zu 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen wesentlich größere Anzahl von Alkylsubstituenten sind GILs häufig lipophiler als imidazoliumbasierte ILs. So sind bereits viele Chloride kaum in Wasser löslich, sofern die Alkylketten mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten.[65,75] Für die polaren organischen Lösungsmittel Ethanol und Dichlormethan wird vollständige Mischbarkeit beobachtet, während Hexan als unpolares Solvens nicht mit den salzartigen GILs mischbar ist. Für die mäßig polaren Lösungsmittel Ethylacetat und Diethylether wird meist keine vollständige Michbarkeit angegeben, jedoch berichtet die Gruppe um AFONSO in einer Arbeit über Tetra-*n*-hexyldimethylguanidiniumsalze über eine derartige Beobachtung.[76] Generell sind GILs in ihrem Mischbarkeitsverhalten den analogen Ammonium- oder Phosphoniumsalzen ähnlich, was sich auch in ihrer Verwendung als Phasentransferkatalysatoren wiederspiegelt.[8]

2.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieses Projektes sollte untersucht werden, ob die Umsetzung von Pentaalkylguanidinen mit Dimethylcarbonat zu definierten Verbindungen führt, die für die halogenidfreie Synthese von GILs eingesetzt werden können. Neben der Synthese und Charakterisierung der Guanidinium-methylcarbonate waren die beispielhafte Darstellung von GILs mit unterschiedlichen sauren Anionenquellen sowie die spektroskopische und thermische Charakterisierung der erhaltenen GILs Ziel dieser Untersuchung.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Darstellung von GILs über die Methylcarbonat-Route

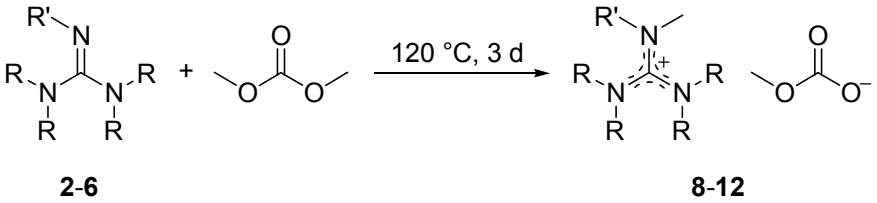
Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonate

Ausgehend von kommerziell verfügbaren Tetraalkylharnstoffen[9] wurden nach Literaturvorschrift bzw. analog dazu sechs Pentaalkylguanidine mit unterschiedlichen sterischen Eigenschaften

[8] Eine Suche in der Datenbank SciFinder[5] ergab im August 2011 für die Themensuche "phase-transfer catalysis with guanidinium salts" 13 Patente mit der höchsten Relevanzeinstufung.
[9] Tetra-*n*-butylharnstoff ist momentan nicht in Kleinmengen kommerziell verfügbar, wird aber als industrielles Lösungsmittel in größeren Mengen hergestellt.

synthetisiert und durch Vakuumdestillation gereinigt. Dabei wurden die Alkylsubstituenten Methyl, Ethyl, *n*-Butyl und 2-Ethylhexyl eingesetzt, um die typische Bandbreite der für ILs eingesetzten Alkylreste abzudecken und die eventuelle Bedeutung sterischer Faktoren erkennen zu können.

Bei der Synthese von Imidazolium-methylcarbonaten wird häufig Methanol als Lösungsmittel verwendet, um Nebenreaktionen zu unterdrücken (vgl. Abschnitt 1.1.1). Da für Guanidine keine derartigen Phänomene erwartet wurden, wurde der Reaktand DMC gleichzeitig als Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde mit 120 °C vergleichsweise hoch gewählt, da DMC bei niedrigeren Temperaturen meist nicht als Methylierungsmittel, sondern als carboxymethylierendes Reagenz fungiert,[77] für den Fall eines Alkohols als Nukleophil entspricht dies im Ergebnis einer Umesterung. Die Umsetzung der Guanidine führte unter den genannten Bedingungen (Schema 16) nach 3 d zu nahezu quantitativen Ausbeuten der Zielverbindungen (Tabelle 3), lediglich die Reaktion des einfachsten Guanidins, Pentamethylguanidin (**1**), verlief unerwartet (detaillierte Beschreibung dazu im nächsten Abschnitt). Die Reinigung der übrigen Produkte erfolgte durch Entfernen des überschüssigen Dimethylcarbonats im Vakuum, Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum. Während [Gua-2,2-2,2-2,1](MeOCO$_2$) (**8**) als farbloser Feststoff anfällt, bilden die anderen Derivate bei Raumtemperatur farblose bis schwach gelbe Öle.



2-6 **8-12**

Schema 16: Darstellung von Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonaten.

Tabelle 3: Dargestellte Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonate.

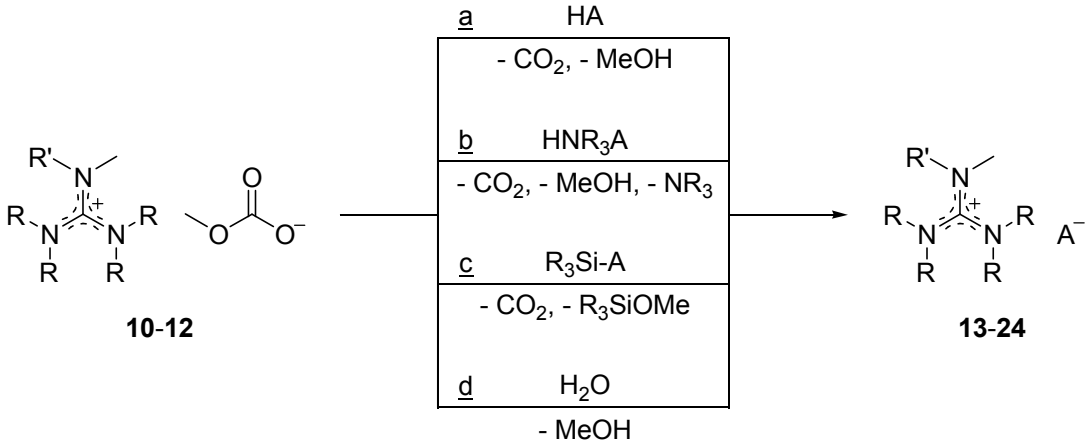
Nr.	Abkürzung[a]	Nr. Guanidin	R[b]	R'[b]	Ausbeute/%
7	[Gua-1,1-1,1-1,1](MeOCO$_2$)	**1**	Me	Me	– [c]
8	[Gua-2,2-2,2-2,1](MeOCO$_2$)	**2**	Et	Et	94
9	[Gua-4,1-2,2-2,2](MeOCO$_2$)	**3**	Et	Bu	97
10	[Gua-i8,1-2,2-2,2](MeOCO$_2$)	**4**	Et	*i*Oct[d]	95
11	[Gua-4,4-4,4-4,1](MeOCO$_2$)	**5**	Bu	Bu	95
12	[Gua-i8,1-4,4-4,4](MeOCO$_2$)	**6**	Bu	*i*Oct[d]	85

[a] vgl. Abschnitt 9.1.2. [b] vgl. Schema 16. [c] anderes Produkt erhalten, vgl. dazu folgenden Abschnitt.
[d] *i*Oct = *rac*-2-Ethylhexyl.

Sondierende Experimente mit anderen Dialkylcarbonaten (Dibenzylcarbonat, Diallylcarbonat) führten zu keinem Umsatz, es wurde daher davon ausgegangen, dass sich der präparative Nutzen dieser Reaktion auf DMC als reaktivstes Dialkylcarbonat beschränkt. Diese Hypothese wurde inzwischen durch vertiefende Studien bestätigt.[78]

Säure-Base-Reaktionen zu GILs

Die Umsetzung der Methylcarbonate zu GILs erfolgte in methanolischer Lösung, wobei unterschiedliche Säuregeneratoren QA eingesetzt wurden (Schema 17). Im einfachsten Fall gut verfügbarer Säuren wird das Methylcarbonat-Anion durch Protonierung und anschließende Fragmentierung zu flüchtigem CO_2 und Methanol zersetzt (a). Für instabile oder schwer handhabbare Säuren (z. B. HNCO, HNCS) können ersatzweise auch die entsprechenden Ammoniumsalze als Syntheseäquivalente eingesetzt werden, da die Basizität von $ROCO_2^-$ (R = H, Alkyl) größer ist als diejenige von NR_3 (R = H, Alkyl). Die Protonierung des Anions läuft daher auch in diesem Fall ab, es wird zusätzlich das Amin (im einfachsten Fall Ammoniak) freigesetzt (b). Als dritte Alternative können auch silylierte Verbindungen eingesetzt werden, sofern diese vom Lösungsmittel Methanol, das dann unverzichtbar ist, solvolysiert werden. Unter Bildung von Methoxysilanen wird die Säure des korrespondierenden Anions *in situ* gebildet und tritt wie üblich in die Reaktion ein (c). Im Sonderfall von Wasser als saurem Reagenz findet eine Gleichgewichtsverschiebung zwischen Methylcarbonat und Hydrogencarbonat statt, hier wird lediglich Methanol freigesetzt, während das CO_2 im neu gebildeten Anion verbleibt (d).



Schema 17: Umsetzung von Guanidinium-methylcarbonaten zu GILs.

Alle gezeigten Strategien wurden erfolgreich eingesetzt, um GILs zu erzeugen, dabei wurden wie erwartet quantitative Umsetzungen erzielt (Tabelle 4). Da die Reinigung der Produkte im Optimalfall allein durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Fein- oder vorzugsweise Hochvakuum erfolgt, erwies sich bei leicht flüchtigen Säuren und Säuregeneratoren (z. B. Trifluoressigsäure, TMS-N_3) die Verwendung eines leichten Überschusses, bei schwer- oder nichtflüchtigen Reagenzien (z. B. HOMs, NH_4PF_6) dagegen die genaue Einhaltung der berechneten Stöchiometrie als beste Vorgehensweise. Für ausreichend hydrophobe GILs konnte eine zusätzliche Reinigung durch Waschen mit Wasser durchgeführt werden.

Die thermischen Eigenschaften der gewonnenen GILs werden in Abschnitt 2.3.3 diskutiert, während die spektroskopischen Charakteristika in Abschnitt 2.3.4 erläutert werden.

Tabelle 4: Dargestellte GILs.

Nr.	Abkürzung[a]	Nr. Edukt	Reagenz	Methode[b]	Ausbeute/%
13	[Gua-4,4-4,4-4,1](OAc)	**11**	HOAc	a	99
14	[Gua-4,4-4,4-4,1][TFA]	**11**	HTFA	a	100
15	[Gua-4,4-4,4-4,1](SCN)	**11**	NH_4SCN	b	99
16	[Gua-4,4-4,4-4,1](N_3)	**11**	TMS-N_3	c	99
17	[Gua-4,4-4,4-4,1](OMs)	**11**	HOMs	a	99
18	[Gua-4,4-4,4-4,1](BF_4)	**11**	HBF_4	a	99
19	[Gua-4,4-4,4-4,1](PF_6)	**11**	NH_4PF_6	b	95
20	[Gua-4,4-4,4-4,1](NTf_2)	**11**	$HNTf_2$	a	95
21	[Gua-4,4-4,4-4,1]($N(C_6F_5)Nf$)	**11**	$HN(C_6F_5)Nf$	a	98
22	[Gua-4,4-4,4-4,1](HCO_3)	**11**	H_2O	d	97
23	[Gua-i8,1-2,2-2,2](NTf_2)[c]	**10**	$HNTf_2$	a	88
24	[Gua-i8,1-4,4-4,4](NTf_2)[c]	**12**	$HNTf_2$	a	99

[a] vgl. Abschnitt 9.1.2. [b] vgl. Schema 17. [c] i8 = *i*Oct = *rac*-2-Ethylhexyl.

2.3.2 Sonderfall Hexamethylguanidiniumkation

Methylierung erzeugt Tetramethylammoniumsalze

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Guanidinen führt die Alkylierung von Pentamethylguanidin mit DMC nicht zum erwarteten Produkt [Gua-1,1-1,1-1,1]($MeOCO_2$) (**7**). Nach der Extraktion des Reaktionsgemisches mit Pentan wurde eine geringe Menge eines farblosen Feststoffes erhalten, der gemäß IR- und NMR-Spektren das gewünschte Anion enthält. Im Gegensatz zu den anderen, authentischen Derivaten (Details vgl. Abschnitt 2.3.4) zeigt dieses Produkt jedoch weder die zum Guanidiniumion gehörige C=N-Streckschwingung (bei 1550-1600 cm^{-1} erwartet) noch ein quartäres Kohlenstoffsignal bei etwa 165 ppm. Sowohl das ^{1}H- als auch das ^{13}C-NMR-Spektrum weisen je ein Signal auf, das einer heteroatomgebundenen Methylgruppe des Kations zuzuordnen ist, jedoch liegt die chemische Verschiebung im Kohlenstoffspektrum mit 56.1 ppm um mehr als 15 ppm bei tieferem Feld als die Methylgruppen der anderen untersuchten Guanidiniumsalze. Einen entscheidenden Hinweis auf die Identität des Produkts gibt die Form dieses Signals, das als Triplett mit einer Kopplungskonstante von 4.1 Hz auftritt. Da lediglich Pentamethylguanidin und Dimethylcarbonat eingesetzt wurden, kommt als Ursache für diese im (protonenentkoppelten) ^{13}C-NMR-Spektrum auftretende Kopplung lediglich eine ^{13}C-^{14}N-Wechselwirkung in Frage. Tatsächlich sind solche Aufspaltungen bekannt, treten auf Grund des Quadrupolmoments des ^{14}N-Kerns aber nur in speziellen, hochsymmetrischen Umgebungen wie z. B. bei Tetraalkylammoniumionen auf.[79] Die daraus gewonnene Vermutung, es handele sich bei dem Produkt um Tetramethylammonium-methylcarbonat, konnte durch die Übereinstimmung der erwähnten spektroskopischen Merkmale mit den literaturbekannten Werten[18a] sowie durch Elementaranalyse bestätigt werden. Als endgültiger Beweis konnte eine Festkörperstruktur bestimmt werden, die das Hydrolyseprodukt (NMe_4)(HCO_3)·½MeCN zeigt (Abbildung 2).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 16 Formeleinheiten des Salzes in der Elementarzelle, die durch acht Formeleinheiten Acetonitril ergänzt werden. Durchschnittliche Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Kationen zeigen wie erwartet tetraedrischen Bau mit einer typischen C–N-Einfachbindung. Die Anionen bilden über starke Wasserstoffbrücken näherungsweise planare Dimere, wobei die C–O-Bindungslängen Rückschlüsse auf die Gewichtung der möglichen mesomeren Grenzformeln zulassen (Schema 18).

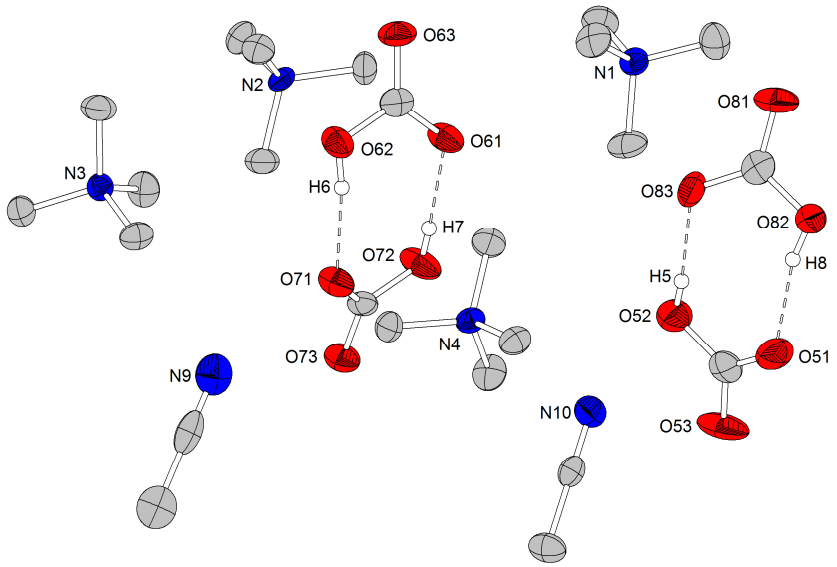
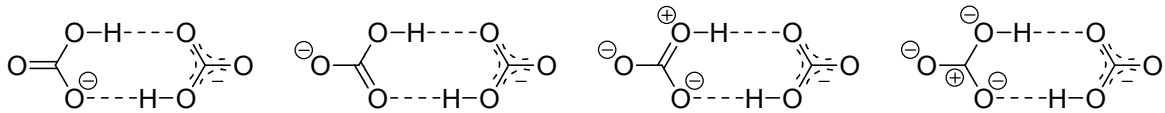


Abbildung 2: Asymmetrische Einheit von $(NMe_4)(HCO_3)\cdot{}^1/_2MeCN$.

Tabelle 5: Durchschnittliche Bindungslängen und –winkel von $(NMe_4)(HCO_3)\cdot{}^1/_2MeCN$.

Bindung[a]	Länge/pm	Winkel[a]	Größe/°
N–CH_3	149.3(2)	O=C–OH	117.1(2)
C–OH	134.0(2)	O=C–O^-	125.4(2)
C–O^-	127.2(2)	O–C–O^-	117.5(2)
C=O	124.5(2)		
O…O	260.0(2)		

[a] Zur vereinfachten Bezeichnung wurde LEWIS-Formel **I** herangezogen (vgl. Schema 18).



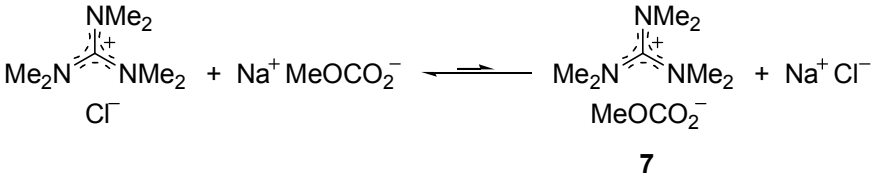
Schema 18: Mesomere Grenzformeln des Hydrogencarbonats (linke Hälften der Dimere).

Wie erwartet liegen alle C–O-Abstände zwischen typischen Einfach- und Doppelbindungslängen (143 pm bzw. 122 pm), da die negative Ladung über das gesamte Ion delokalisiert ist. Die bezogen auf das Dimer exozyklischen C–O-Bindungen sind am kürzesten, gefolgt von den endozyklischen, nicht protonentragenden C–O-Fragmenten und den protonierten C–O-Einheiten, die die längsten Bindungen zeigen. Dies entspricht erwartungsgemäß einem

abnehmenden Beitrag der Resonanzformeln in der Reihenfolge: **I** > **II** > **III**. Ähnlich aufgebaute Hydrogencarbonat-Dimere werden auch in anderen Festkörperstrukturen beobachtet, sie stellen ein typisches Strukturmotiv derartiger Salze dar, wie die Röntgenstrukturanalysen von [MMIM](HCO$_3$)·H$_2$O, [MMMIM](HCO$_3$)·H$_2$O und [MMpyr](HCO$_3$) zeigen.[21,29c]

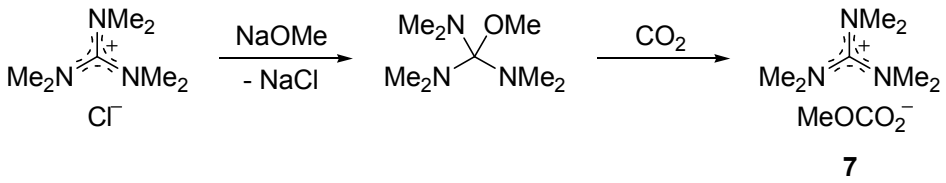
Alternative Syntheserouten

Da nur Pentamethylguanidin als Stickstoffquelle für die gefundenen Ammoniumionen in Frage kommt, muss die Methylierung mit DMC in diesem speziellen Fall, bei dem der geringste sterische Anspruch herrscht, einen Abbau des Guanidiniumrückgrats zur Folge haben. Um die These, dass zunächst das gewünschte Produkt [Gua-1,1-1,1-1,1](MeOCO$_2$) (**7**) gebildet und anschließend durch Folgereaktionen wieder zerstört wird, zu überprüfen, wurden andere synthetische Zugänge zu dieser Verbindung gesucht. Zunächst wurde eine einfache Salzmetathesestrategie verfolgt, zu diesem Zweck wurden Natriummethylcarbonat[80] und Hexamethylguanidinium-chlorid[57] nach Literaturvorschrift dargestellt. Die Umsetzung dieser Edukte in Methanol, Acetonitril oder Mischungen dieser beiden mit Diethylether war jedoch nicht erfolgreich, da Na(MeOCO$_2$) jeweils die schwerlöslichste Komponente des Systems darstellt und somit keine Gleichgewichtsverschiebung auf die Produktseite erreicht werden kann (Schema 19).



Schema 19: Versuch der Salzmetathese zu ***7****.*

Als alternativer Zugang zu **7** wurde Tris(dimethylamino)methoxymethan in Erwägung gezogen. Von derartigen Verbindungen ist bekannt, dass sie ähnliche basische Eigenschaften wie Alkoxide zeigen, weshalb ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen kovalenter und salzartiger Grenzstruktur vermutet wird.[63a] Es erschien daher sinnvoll, die Reaktivität gegenüber CO_2 zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde aus Hexamethylguanidinium-chlorid und Natrium-methanolat in etherischer Lösung $(Me_2N)_3C(OMe)$ *in situ* dargestellt[81] und durch die erhaltene Lösung bei Raumtemperatur trockenes CO_2-Gas geleitet. Dabei wurde augenblicklich ein weißer Niederschlag von **7** erhalten, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde (Schema 20).

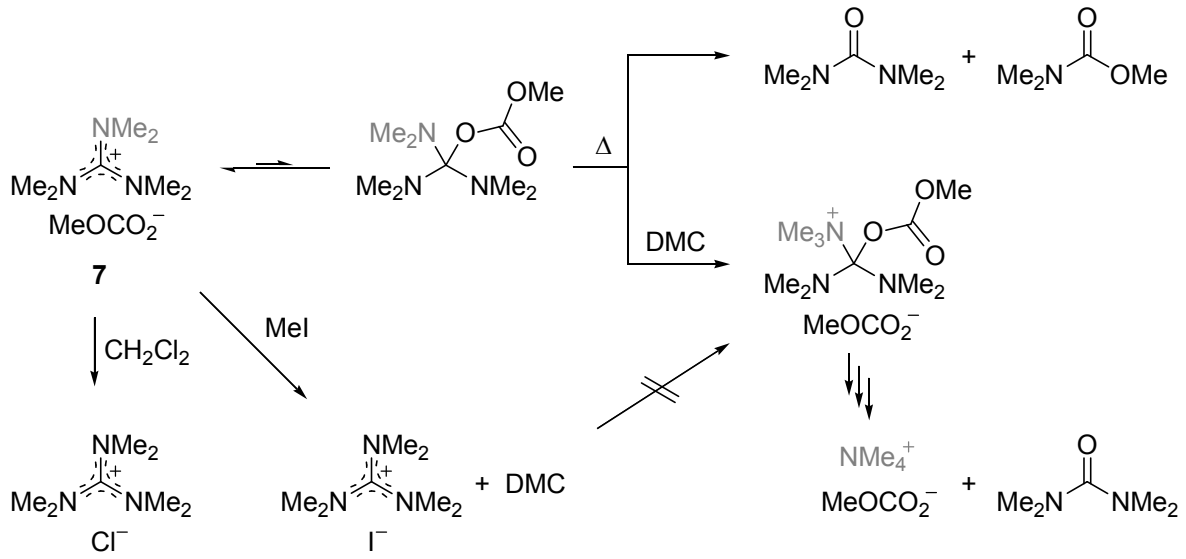


Schema 20: Synthese von ***7*** *durch CO_2-Insertion.*

Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmen mit den Erwartungen überein und zeigen alle Charakteristika beider Ionen (vgl. dazu Abschnitt 2.3.4).

Deutung des Reaktionsgeschehens

Die Umsetzung einer nunmehr verfügbaren authentischen Probe von **7** mit überschüssigem Dimethylcarbonat bei erhöhter Temperatur zeigte dieselbe Reaktivität wie bei der Verwendung von Pentamethylguanidin als Edukt, wiederum wurde $(NMe_4)(MeOCO_2)$ als einziges nicht-flüchtiges Produkt erhalten. Die spektroskopische Untersuchung des flüchtigen Anteils des Reaktionsgemisches zeigte die Anwesenheit von Tetramethylharnstoff sowie von *N*,*N*,*O*-Trimethylcarbamat. Diese Produkte wurden ebenfalls durch Erhitzen von **7** in Toluol bei 120 °C über Nacht erhalten, was auf einen zweiten, DMC-unabhängigen Zerfallsweg hindeutet (Schema 21).



*Schema 21: Reaktivität von **7** und postulierter Mechanismus für die Bildung von NMe_4^+-Kationen (grau).*

Die Umsetzung von [Gua-1,1-1,1-1,1](MeOCO$_2$) mit dem im Vergleich zu DMC weit stärkeren Alkylierungsmittel Iodmethan in Acetonitril lieferte ausschließlich Hexamethylguanidinium-iodid und Dimethylcarbonat (Schema 21). Es konnte NMR-spektroskopisch kein Angriff auf das Guanidiniumrückgrat detektiert werden.

In Schema 21 ist der postulierte Mechanismus der beschriebenen Reaktivitäten angedeutet: Das Hexamethylderivat besitzt von allen Hexaalkylguanidinium-Kationen das am wenigsten sterisch abgeschirmte und zugleich elektronenärmste Carbeniumzentrum. Dies ermöglicht einen nukleophilen Angriff des vergleichsweise basischen Methylcarbonat-Anions, wodurch besonders in Abwesenheit der Solvatation durch protische Lösungsmittel ein sehr enges Kontaktionenpaar entsteht. Somit ist das Verhalten von **7** mit dem des Eduktes $(Me_2N)_3C(OMe)$ vergleichbar, wobei in ersterem Fall der ionische, in letzterem der kovalente Charakter überwiegt. Eine Umlagerung der postulierten Zwischenstufe ergibt die beiden beobachteten Produkte Tetramethylharnstoff und Trimethylcarbamat. Auf Grund der erhöhten NMe_2-Basizität der Neutralverbindung kann außerdem eine erneute *N*-Methylierung durch DMC erfolgen, wobei Trimethylamin vorgebildet wird, was durch weitere Methylierung schließlich die beobachteten Tetramethylammoniumionen erzeugt (im Schema mit grauer Farbe hervorgehoben). Im Gegensatz dazu findet bei der Reaktion von **7** mit dem starken Alkylierungsmittel Iodmethan eine schnelle

Umsetzung des Methylcarbonat-Anions zu DMC statt. Da das gleichzeitig erzeugte Hexamethylguanidinium-iodid kein kovalentes Isomer bilden kann, wird keine weitere Reaktion beobachtet, obwohl überschüssiges MeI im Reaktionsgemisch vorhanden ist.
Es ist bemerkenswert, dass bereits der Ersatz von Methyl- durch Ethylsubstituenten diese durch Selbstkondensation verursachte Zersetzung der Guanidinium-methylcarbonate verhindert. Da gerade die hochsymmetrischen Hexamethylguanidiniumsalze meist hohe Schmelzpunkte aufweisen, wird der präparative Nutzen der Methylcarbonat-Route für GILs durch diesen Sonderfall kaum herabgesetzt.

Kristallstruktur von [Gua-1,1-1,1-1,1]Cl

Der Versuch, eines der beiden bei Raumtemperatur festen Guanidinium-methylcarbonate zu kristallisieren, schlug in Acetonitril und Methanol fehl. Aus einer Dichlormethanlösung von **7** konnten hingegen Einkristalle gewonnen werden, die gemäß Röntgenstrukturanalyse als Hexamethylguanidinium-chlorid, [Gua-1,1-1,1-1,1]Cl, identifiziert wurden. Offenbar ist das Methylcarbonat-Anion ohne stabilisierende Solvatation basisch genug, um das Lösungsmittel Dichlormethan nukleophil anzugreifen (Schema 21). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* mit $Z = 4$. Ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur ist in Abbildung 3 gezeigt, durchschnittliche Bindungslängen und –winkel enthält Tabelle 6.

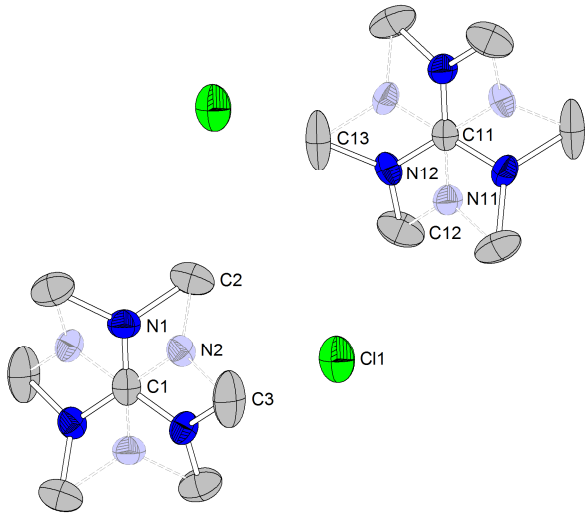


Abbildung 3: Festkörperstruktur von [Gua-1,1-1,1-1,1]Cl. Die Stickstoffatome unterliegen einer Fehlordnung zwischen den opak und schattiert gezeichneten Positionen.

Tabelle 6: Durchschnittliche Bindungslängen und –winkel von [Gua-1,1-1,1-1,1]Cl.

Bindung	Länge/pm	Winkel	Größe/°
C=N[a]	133.9	N–C–N	120.0
N–C	153.3	C=N–C[a]	117.1
		C–N–C	125.5
Torsionswinkel	Größe/°		
N=C=N–C[a]	30.4		

[a] "=" repräsentiert die partielle C–N-Doppelbindung.

Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Kationen, die beide auf speziellen Lagen mit einer Multiplizität von vier liegen, sodass die asymmetrische Einheit insgesamt eine halbe Formeleinheit enthält (Z' = ½). Symmetriebedingt zeigen die Guanidiniumionen eine Fehlordnung der Stickstoffatome, während die Methylgruppen (im Rahmen der Messgenauigkeit) beiden Orientierungen des Kations gemein sind. Dadurch entsteht ein charakteristisches, sternförmiges Aussehen, das für Hexamethylguanidiniumsalze häufig in ähnlicher Form gefunden wird.[82] Die einzelnen Bindungslängen weichen auf Grund der ausgeprägten Fehlordnung zum Teil signifikant von den in Tabelle 6 angegebenen mittleren Werten ab. Diese wiederum entsprechen jedoch, ebenso wie die Bindungswinkel, den für dieses Kation üblichen Werten.[82] Da der kürzeste C…Cl-Abstand 373 pm beträgt, sind keine spezifischen Anion-Kation-Wechselwirkungen vorhanden.

2.3.3 Thermische Eigenschaften

Um das thermische Verhalten der dargestellten GILs zu untersuchen, wurden TGA- und DSC-Messungen durchgeführt. Beispielhafte Messkurven sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 gezeigt, die erhaltenen Werte fasst Tabelle 7 zusammen. Um eine eventuelle Feuchtigkeitsaufnahme der teilweise hygroskopischen Proben durch die notwendigerweise offenen Probentiegel bei den TGA-Messungen auszugleichen, wurden die Proben für 15 min bei 70 °C getempert, bevor sie bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt wurden. Alle GILs mit Ausnahme des Hydrogencarbonats **22** zeigen eine einstufige und vollständige Zersetzung, die bei den wenig basischen Anionen BF_4^-, PF_6^- und NTf_2^- erst bei über 400 °C ihre maximale Geschwindigkeit erreicht. Somit bestätigt sich der Trend, dass Guanidiniumsalze eine den Imidazoliumsalzen ebenbürtige oder sogar überlegene thermische Stabilität aufweisen.

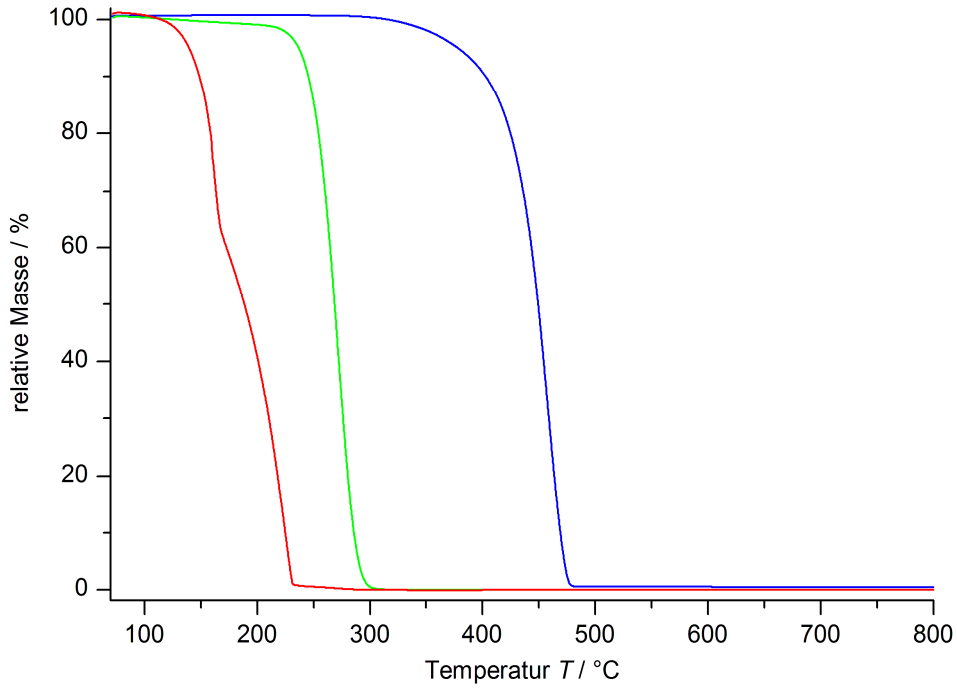


*Abbildung 4: TGA-Messkurven von [Gua-4,4-4,4-4,1](HCO₃) (**22**, rot), [Gua-4,4-4,4-4,1](N₃) (**16**, grün) und [Gua-4,4-4,4-4,1](NTf₂) (**20**, blau); Atmosphäre: N_2, Heizrate: 10 K/min.*

Tabelle 7: Thermische Eigenschaften der dargestellten GILs.

Nr.	Abkürzung[a]	$T_{5\%}$/°C[b]	T_{dec}/°C[b]	T_g/°C[b]	T_m/°C[b]
13	[Gua-4,4-4,4-4,1](OAc)	166	250	–68	–
14	[Gua-4,4-4,4-4,1][TFA]	188	227	–66	–
15	[Gua-4,4-4,4-4,1](SCN)	285	326	–62, 43	–
16	[Gua-4,4-4,4-4,1](N_3)	236	273	–63	–
17	[Gua-4,4-4,4-4,1](OMs)	322	375	–55	42
18	[Gua-4,4-4,4-4,1](BF_4)	396	467	–60	–
19	[Gua-4,4-4,4-4,1](PF_6)	367	414	–50	43
20	[Gua-4,4-4,4-4,1](NTf_2)	378	458	–	38
21	[Gua-4,4-4,4-4,1]($N(C_6F_5)Nf$)	339	388	–56	–
22	[Gua-4,4-4,4-4,1](HCO_3)	137	162, 225	–58	–
23	[Gua-i8,1-2,2-2,2](NTf_2)[c]	412	463	–66	–
24	[Gua-i8,1-4,4-4,4](NTf_2)[c]	402	458	–63, 40	–

[a] vgl. Abschnitt 9.1.2. [b] $T_{5\%}$: Temperatur, bei der ein Massenverlust von 5% auftritt; T_{dec}: Zersetzungstemperatur (Temperatur mit größter Zersetzungsrate); T_g: Glaspunkt; T_m: Schmelzpunkt. [c] i8 = *i*Oct = *rac*-2-Ethylhexyl.

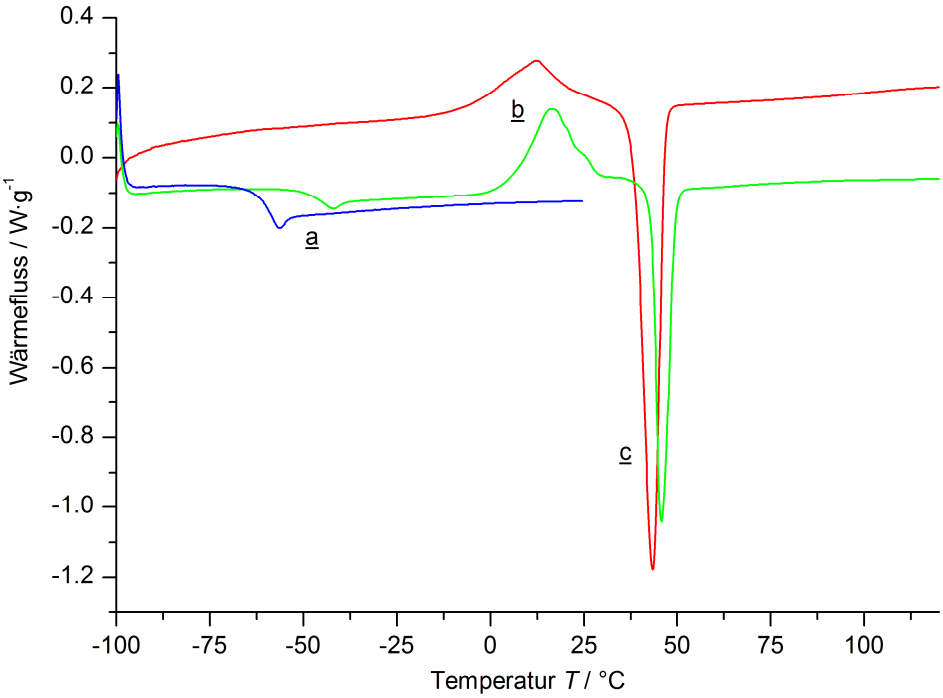


*Abbildung 5: DSC-Messkurven von [Gua-4,4-4,4-4,1](NTf_2) (**20**, rot), [Gua-4,4-4,4-4,1](PF_6) (**19**, grün) und [Gua-4,4-4,4-4,1](N_3) (**16**, blau); Atmosphäre: N_2, Heizrate: 10 K/min, zweite Aufheizphase. (a) Glaspunkt, (b) kalte Kristallisation, (c) Schmelzen.*

Die meisten der untersuchten Guanidiniumsalze sind RTILs und zeigen deutliche Glaspunkte zwischen –70 °C und –50 °C (Abbildung 5, a), was dem bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnten Verhalten entspricht. Die Verbindungen **17**, **19** und **20** mit den Anionen Mesylat, Hexafluorophosphat bzw. Bis(triflyl)imid liegen bei Raumtemperatur als Feststoffe vor und schmelzen jeweils bei etwa 40 °C. Die zugehörigen, stark endothermen Signale in den DSC-Kurven (c) werden von davorliegenden exothermen Vorgängen (b) begleitet, die als kalte Kristallisationen

klassifiziert werden können.[10] Einige der Messkurven weisen weniger gut interpretierbare Merkmale auf, für das Thiocyanat **15** und das Bis(triflyl)imid **24** wurden jedoch eindeutig zwei Glaspunkte identifiziert. Während bei ersterer Verbindung die Natur dieser Umwandlung nicht geklärt werden konnte, scheint bei letzterer die einsetzende Rotation der NR_2-Substituenten für die zusätzliche Energieaufnahme verantwortlich zu sein (vgl. Details im folgenden Abschnitt).

2.3.4 Spektroskopie, Dynamik der Isomerisierung

IR-Spektroskopie

Die in Substanz aufgenommenen IR-Spektren der Guanidinium-methylcarbonate und GILs weisen die Verbindungen wie erwartet als typische Salze aus, d. h. die Spektren lassen sich in guter Näherung als additive Überlagerung der jeweiligen Anionen- und Kationenteilspektren beschreiben. So zeigen alle Methylcarbonate drei starke, charakteristische Banden der Kohlensäuremonoesterfunktion, und zwar bei etwa 1675 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 1268 cm^{-1} (ν_{C-O}) und 1065 cm^{-1} (ν_{C-O}). Diese Signale sind in den Spektren der GILs naturgemäß nicht mehr vorhanden, stattdessen treten für die jeweils eingeführten Anionen typische Banden auf, z. B. bei 1047 cm^{-1} (ν_{B-F}) im Falle des Tetrafluoroborats.
Alle untersuchten Salze enthalten ein hexaalkylsubstituiertes Guanidiniumion, das vor allem durch seine C=N-Streckschwingung charakterisiert ist. Diese wird für die vier Derivate mit vier oder fünf Butylketten zwischen 1530 cm^{-1} und 1540 cm^{-1} beobachtet, während das Hexamethylguanidiniumkation die entsprechende Resonanz bei 1599 cm^{-1} zeigt. Für das zwischen diesen beiden Fällen liegende Kation $[Gua\text{-}2,2\text{-}2,2\text{-}2,1]^+$ schließlich werden zwei Banden bei 1538 cm^{-1} und 1570 cm^{-1} beobachtet. Es steht zu vermuten, dass nicht allein die unterschiedliche elektronische Situation für dieses Phänomen verantwortlich ist, sondern für die kurzkettigen Guanidiniumkationen die Annahme isolierter Gruppenschwingungen nur eine grobe Näherung darstellt, weshalb durch Kopplung mit anderen Schwingungsmoden evtl. ein grundsätzlich anderes Absorptionsverhalten als bei langkettigen Derivaten erzeugt wird. Unabhängig von diesen Überlegungen bleibt festzuhalten, dass das Fehlen der fraglichen Bande im nichtflüchtigen Reaktionsprodukt aus Pentamethylguanidin und DMC ein wesentlicher Hinweis auf das Vorliegen eines unerwarteten Produkts ist (vgl. Abschnitt 2.3.2).

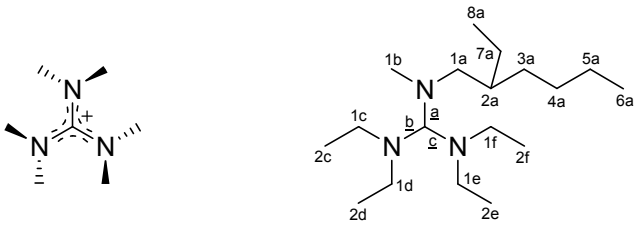
NMR-Spektroskopie

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Guanidinium-methylcarbonate in deuteriertem Acetonitril zeigen ein charakteristisches Singulett bei 3.29 ppm, das dem Anion zuzuordnen ist und durch die Säure-Base-Reaktionen zu GILs verschwindet. Die Signale der Guanidiniumkationen überlappen sich zum Teil stark auf Grund der unterschiedlichen Alkylsubstituenten, dennoch ist das Signal der durch Methylierung eingeführten Methylgruppe bei 2.8 ppm bis 2.9 ppm klar erkennbar. Für

---

[10] Als kalte Kristallisation bezeichnet man einen nicht-isothermen Kristallisationsprozess, bei dem lediglich eine geringe Neuordnung kleiner Domänen aus einem amorphen Zustand heraus stattfindet. Ein solches Verhalten ist u. a. typisch für Polymere, die beim Erwärmen über den Glaspunkt hinaus häufig eine kalte Kristallisation zeigen, bevor sie schmelzen.[83]

einige der kleineren Kationen können diastereotope Protonensignale der α- und β-ständigen Methylengruppen identifiziert werden, dies ist auf die chirale Umgebung des zentralen Kohlenstoffatoms zurückzuführen. Die Ursache für diese Beobachtung liegt in der propellerartigen Struktur der Guanidiniumionen, die sowohl in Lösung[65,66a] als auch im Festkörper[82,84] vorliegt (Schema 22). Selbst für kleine Substituenten ist eine solche Verdrillung, die die coplanare Ausrichtung der sp^2-hybridisierten Stickstoffatome aufhebt, aus sterischen Gründen energetisch vorteilhaft.



Schema 22: Verdrillte Struktur des Guanidiniumions (links) und Nummerierung von [Gua-i8,1-2,2-2,2]$^+$ (rechts).

Das Methylcarbonat-Anion weist auch in den ^{13}C-NMR-Spektren zwei charakteristische Signale auf, es handelt sich dabei um die Methylgruppe (δ = 51.8 ppm) und das quartäre Kohlenstoffatom (δ = 157.6 ppm). Das Guanidiniumzentrum wird bei etwa 165 ppm beobachtet, was einer Tieffeldverschiebung von sechs bis sieben ppm im Vergleich zu den jeweiligen Guanidinen bedeutet. Der Grund für diese Entschirmung ist die delokalisierte positive Ladung am formalen Carbeniumkohlenstoffatom. Durch die propellerartige Struktur der Guanidiniumionen und die mit Ausnahme des Hexamethylderivates **7** asymmetrische Substitution sind alle Alkylgruppen formal magnetisch inäquivalent, was sich in überlappenden Signalen für die äußeren Kohlenstoffe und schmalen Signalgruppen für die stärker betroffenen inneren Teile der Alkylsubstituenten äußert.

Dynamisches Verhalten

Zusätzlich zu der Inäquivalenz der Alkylgruppen werden für die Methylcarbonate **10** und **12** sowie für die entsprechenden Bis(triflyl)imide **23** und **24** zwei Signalsätze beobachtet. Dies ist auf die Einführung des (racemischen) 2-Ethylhexyl-Restes zurückzuführen, der ein zweites stereogenes Zentrum darstellt und somit zur Bildung zweier Diastereomere führt. Diese werden durch eine sterisch und elektronisch gehinderte Drehung um die zentralen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen ineinander überführt. Um die zugehörige Aktivierungsenergie dieses Prozesses zu bestimmen, wurden für beide Bis(triflyl)imide temperaturabhängige ^{13}C-NMR-Spektren in DMSO-d_6 aufgenommen, Abbildung 6 zeigt repräsentative Beispiele für **23**.
Es werden zwei unterschiedliche Prozesse beobachtet, von denen 1 nur die Ethylgruppen betrifft, während 2 alle diastereomeren Signale umfasst. Die letztere Umwandlung wurde mittels vollständiger Linienformanalyse quantifiziert, während die erstere auf Grund der kleinen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen nicht verlässlich ausgewertet werden konnte. Es ist dennoch eindeutig festzustellen, dass Prozess 1 schneller abläuft als 2, vor allem beim sterisch stärker belasteten Derivat [Gua-i8,1-4,4-4,4](NTf$_2$) (**24**).

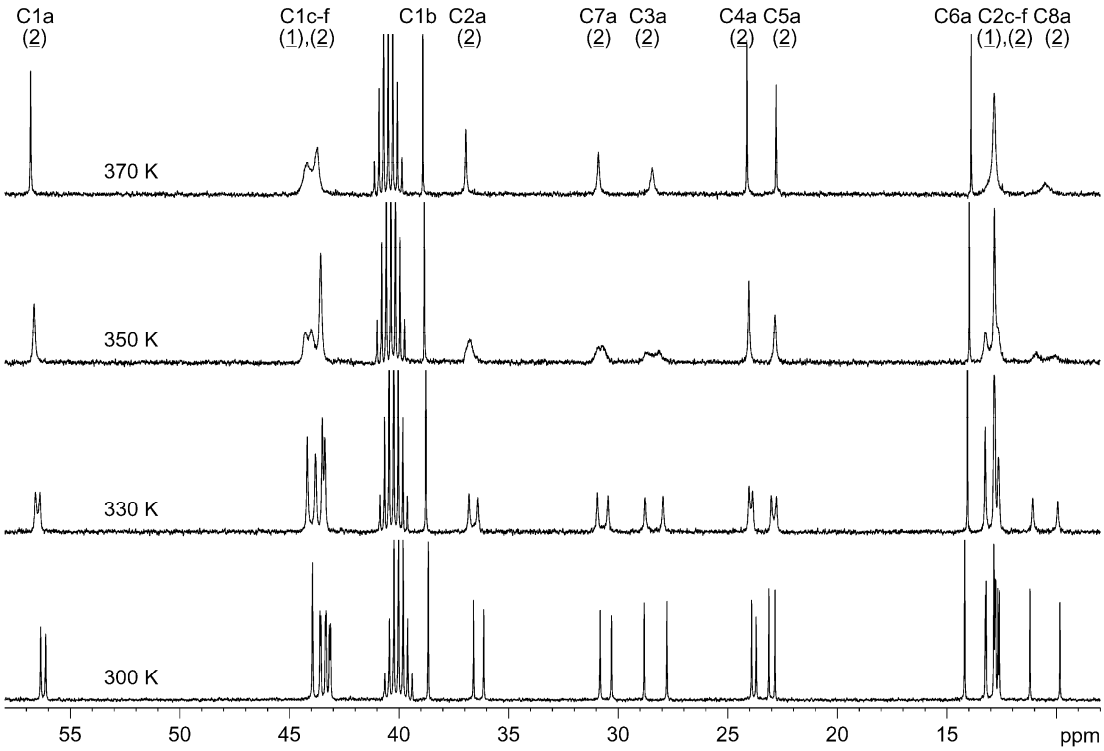


*Abbildung 6: Temperaturabhängige ^{13}C-NMR-Spektren von [Gua-i8,1-2,2-2,2](NTf$_2$) (**23**) in DMSO-d$_6$. Details zu den beobachteten Prozessen sind im Text angegeben.*

Zunächst wurde überprüft, ob die Linienbreite der ^{13}C-NMR-Signale eine ausgeprägte generelle Temperaturabhängigkeit aufweist. Wie an Hand der Lösungsmittel- und Anionensignale deutlich wird, ist dies nicht der Fall (vgl. Abbildung 7), sodass die verbreiterten Resonanzen in guter Näherung auf den untersuchten Austauschprozess 2 zurückgeführt werden können.

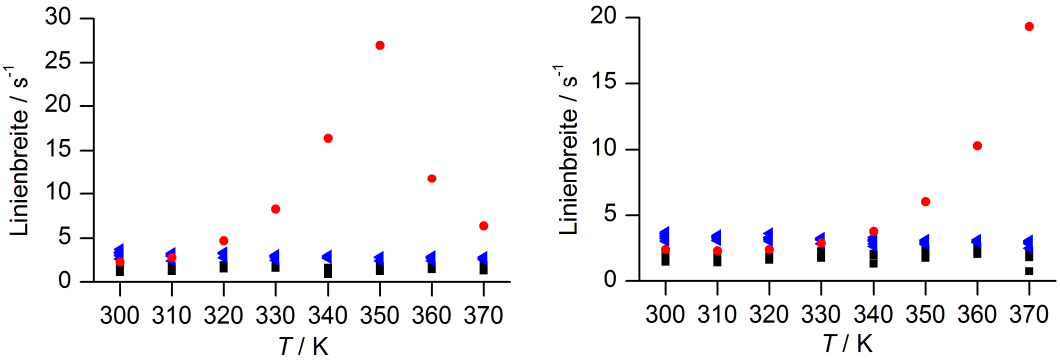


*Abbildung 7: Generelle Abhängigkeit der Halbwertsbreiten von der Temperatur für **23** (links) und **24** (rechts). Gezeigt sind die ^{13}C-NMR-Signale von NTf$_2^-$ (schwarz), DMSO-d$_6$ (blau) und C2a (rot).*

Die Linienformanalyse (für Details vgl. Abschnitt 7.2.1) ergab die in Abbildung 8 und Abbildung 9 gezeigten Geschwindigkeitskonstanten *k* für den Prozess 2. Es ist zu erkennen, dass einige Datenpunkte durch große experimentelle Fehler (geringe Linienverbreiterung, schlechtes Signal/Rauschen-Verhältnis) als Ausreißer zu betrachten sind (rot gekennzeichnet), während für die übrigen Messwerte (schwarz) eine gute Übereinstimmung vorliegt. Dies entspricht der Erwartung für die Rotation einer NR_2-Gruppe, da dabei alle beteiligten Atome gleichzeitig in das

andere Diastereomer überführt werden. Vor der weiteren Auswertung wurden daher die signifikanten Messwerte zu durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten *k'* gemittelt (grün).

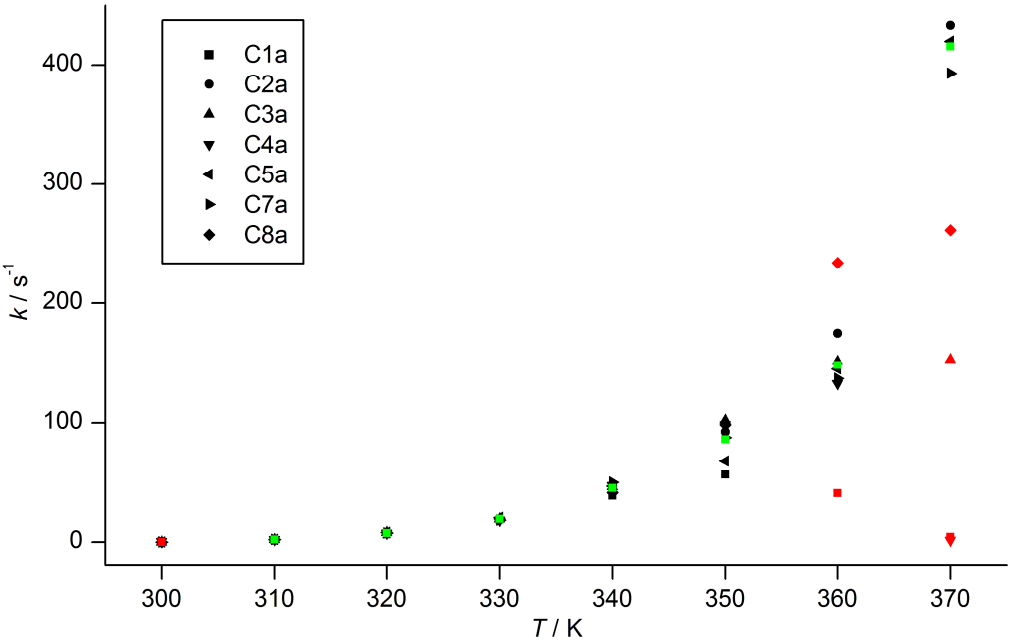


*Abbildung 8: Geschwindigkeitskonstanten für Prozess 2 im Falle von **23**. Rot markierte Datenpunkte wurden als Ausreißer nicht für die grün gezeigte Mittelung berücksichtigt.*

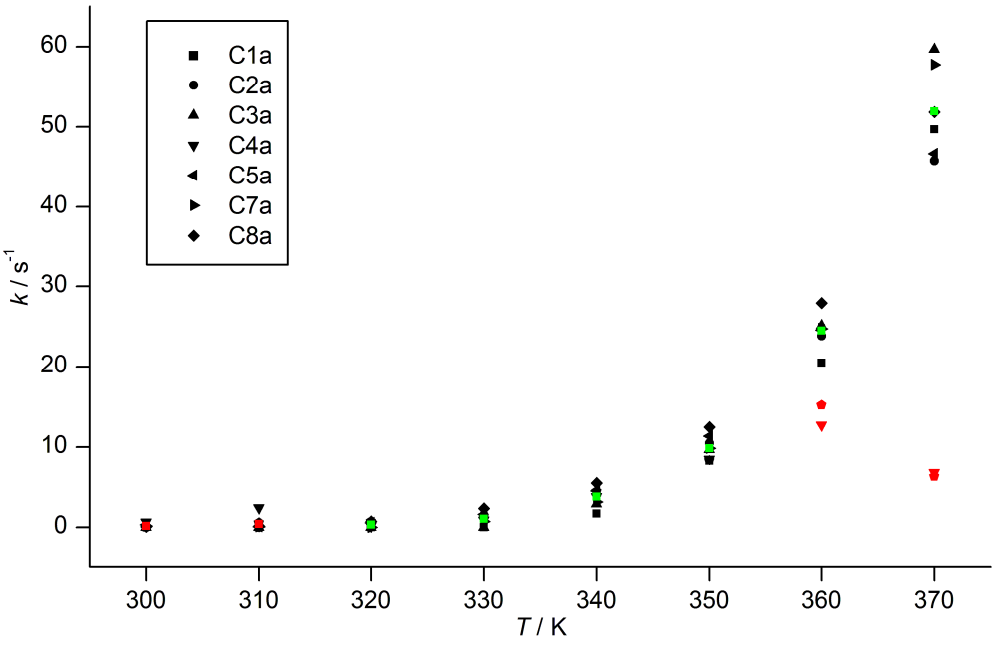


*Abbildung 9: Geschwindigkeitskonstanten für Prozess 2 im Falle von **24**. Rot markierte Datenpunkte wurden als Ausreißer nicht für die grün gezeigte Mittelung berücksichtigt.*

Aus den so bestimmten Werten *k'* wurden EYRING-Auftragungen erstellt (Abbildung 10 und Abbildung 11), deren lineare Anpassung die gesuchten Aktivierungsparameter liefert (Tabelle 8).

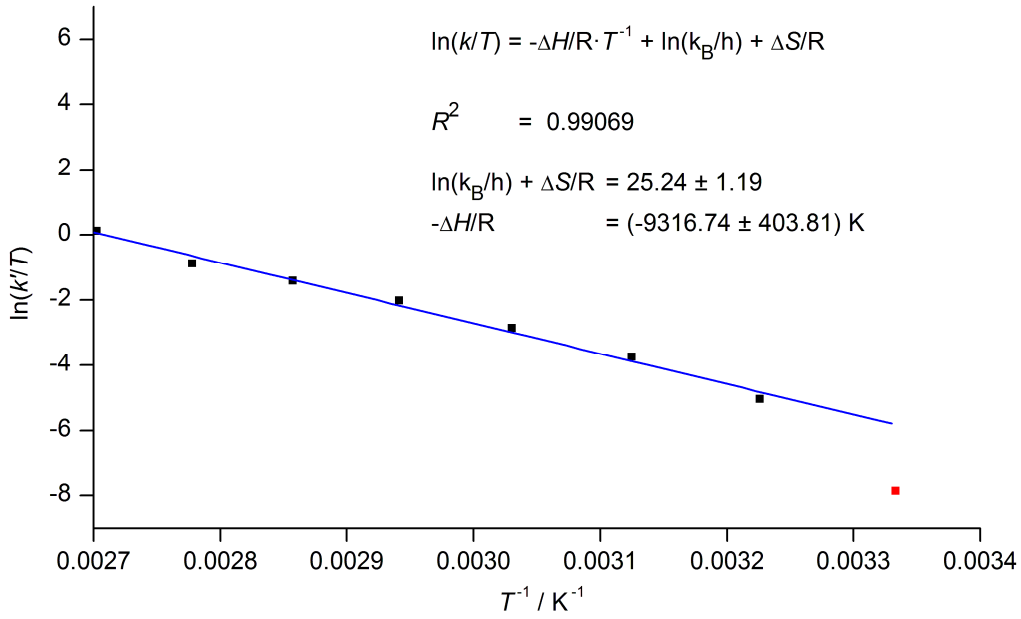


*Abbildung 10: EYRING-Plot für **23**. Der rot markierte Datenpunkt wurde wegen der insignifikanten zu Grunde liegenden Messdaten nicht für die gezeigte lineare Anpassung verwendet.*

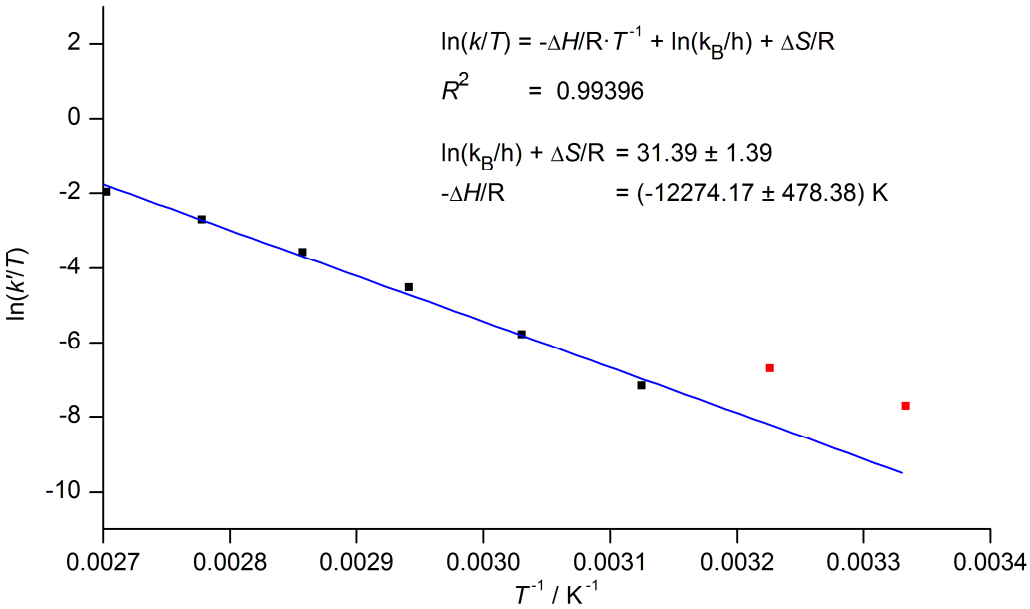


*Abbildung 11: EYRING-Plot für **24**. Die rot markierten Datenpunkte wurden wegen der insignifikanten zu Grunde liegenden Messdaten nicht für die gezeigte lineare Anpassung verwendet.*

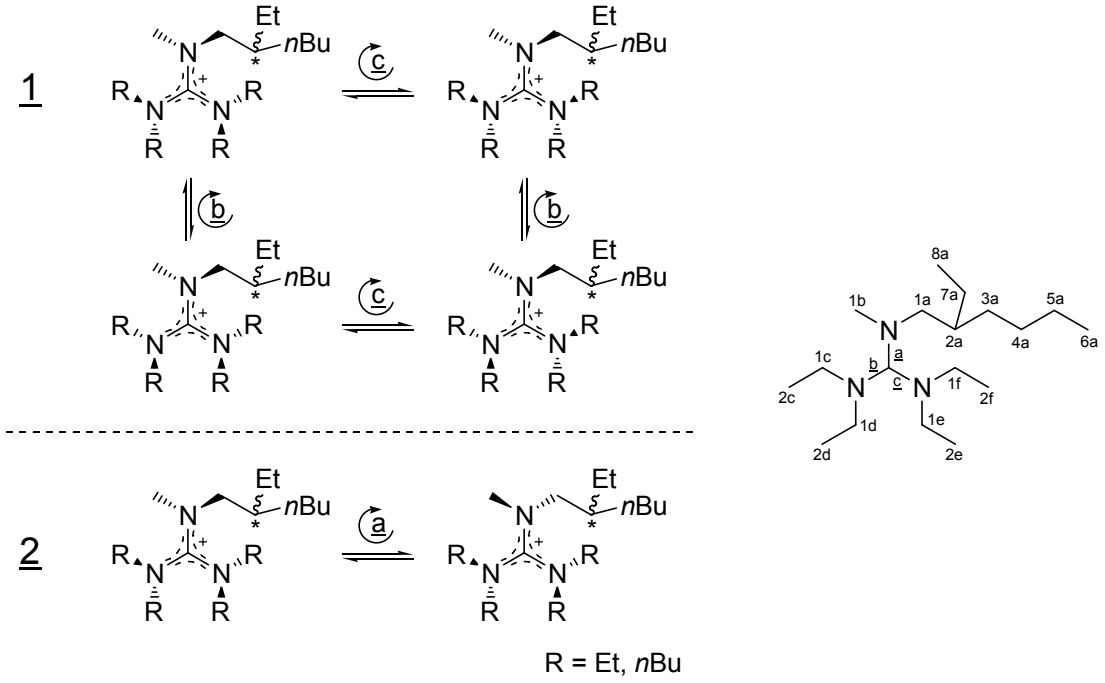
*Tabelle 8: Aktivierungsparameter des Prozesses 2 für **23** und **24**.*

	E_A[a]/kJ·mol^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$/kJ·mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$/J·mol^{-1}·K^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$[a]/kJ·mol^{-1}
23	80.0 ± 3.4	77.5 ± 3.4	12.3 ± 9.9	73.8 ± 6.3
24	104.5 ± 4.0	102.1 ± 4.0	63.4 ± 11.6	83.0 ± 7.5

[a] Berechnet für 300 K.

Da Prozess 1 die Ethyl- bzw. *n*-Butylreste ineinander überführt, ohne die Signale des 2-Ethylhexylrestes zu beeinflussen, liegt es nahe, dass es sich hierbei um die thermisch aktivierte Rotation der NR_2-Substituenten (R = Et, *n*Bu) um die partiellen Doppelbindungen b und c

handelt (Schema 23). Die einsetzende Rotation um a hingegen führt zum vollständigen Verlust der stereochemischen Information und damit zu einem Zusammenfallen aller diastereomerer Signale entsprechend einer gemittelten, pseudoplanaren Kationenstruktur. Dieser Prozess (2) besitzt eine höhere Aktivierungsenergie, da Substituenten mit größerem sterischem Anspruch beteiligt sind. Aus diesem Grund ist auch die energetische Separation beider Vorgänge für **24** geringer als für **23**, denn in ersterem Fall sind sich die Substituenten NR_2 und N(Me)*i*Oct in ihrer Größe ähnlicher.



Schema 23: Deutung der Molekülдynamik (links) und Nummerierungsschema (rechts). (1) Rotationen der NR_2-Substituenten, (2) Rotation des N(Me)iOct-Substituenten.

Die ermittelten Aktivierungsparameter sind konsistent mit literaturbekannten Werten, die für Kationen des Typs *N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetramethyl-*N*″-arylguanidinium,[85] *N*,*N*,*N*′,*N*′,*N*″-Pentamethyl-*N*″-arylguanidinium[86] und *N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetramethyl-*N*″,*N*″-bis(benzyl)guanidinium[66a] jeweils mittels temperaturabhängiger ^{1}H-NMR-Spektroskopie ermittelt wurden. So zeigt beispielsweise *N*,*N*,*N*′,*N*′,*N*″-Pentamethyl-*N*″-(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)guanidinium-iodid Freie Enthalpien von 59 kJ·mol^{-1} und 100 kJ·mol^{-1} für die Rotationen, die die NMe_2- bzw. N(Me)Ar-Substituenten betreffen.

Es ist in diesem Zusammenhang anzunehmen, dass mittels hinreichend voluminöser Substituenten konfigurativ stabile GILs zugänglich sein sollten. Auf diese Weise könnten chirale GILs erhalten werden, die außer dem Guanidiniumzentrum kein weiteres stereogenes Zentrum besitzen. Vielversprechende, einfache Kandidaten für solche Stickstoffsubstituenten könnten z. B. *iso*-Propyl-, Benzyl- oder 2-Ethylhexylreste sein.

2.4 Zusammenfassung

Ausgehend von Pentaalkylguanidinen wurden durch Methylierung mit DMC fünf Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonate in sehr guter Aubeute gewonnen. Diese in den meisten Fällen selbst als RTILs vorliegenden Salze wurden mit sauren Anionenquellen quantitativ in die entsprechenden Guanidinium-basierten ILs (GILs) überführt, somit konnte die für die anderen gängigen IL-Kationen bereits etablierte "Methylcarbonat-Route" auch auf GILs übertragen werden. Diese vollständig halogenid- und metallfrei ablaufende Synthesestrategie wurde an Hand von zwölf Beispielen erprobt, wobei als Anionenquellen die korrespondierenden Säuren, Ammoniumsalze und Trimethylsilylderivate mit gleichem Erfolg eingesetzt wurden. Es wurden sowohl schwach koordinierende Anionen (z. B. PF_6^-) als auch relativ basische Anionen (z. B. OAc^-) eingeführt, was die Vielseitigkeit des Verfahrens unterstreicht.

Die meisten der zehn mit dem Kation $[Gua\text{-}4,4\text{-}4,4\text{-}4,1]^+$ ausgestatteten GILs liegen bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeiten vor, durch TGA- und DSC-Messungen wurden die thermischen Eigenschaften der Produkte näher untersucht. Die thermische Stabilität der GILs ist der Erwartung entsprechend gut bis sehr gut, es wurden Zersetzungstemperaturen von bis zu 467 °C ermittelt. Bezüglich der reversiblen Phasenumwandlungen lässt sich die Gemeinsamkeit erkennen, dass die Mehrheit der Produkte Glaspunkte im Bereich von –70 °C bis –50 °C aufweist, während die (nur für einige der Verbindungen existenten) Schmelzpunkte bei etwa 40 °C liegen.

Durch den propellerartigen Bau der Guanidiniumkationen wird in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren eine Vielzahl zum Teil stark überlappender Signale gefunden. Bei den beiden untersuchten Kationen mit 2-Ethylhexyl-Substituent ($[Gua\text{-}i8,1\text{-}2,2\text{-}2,2]^+$ und $[Gua\text{-}i8,1\text{-}4,4\text{-}4,4]^+$) liegen bei Raumtemperatur zwei Signalsätze vor, die durch das Vorhandensein zweier Diastereomere erklärt werden können. Mittels temperaturabhängiger ^{13}C-NMR-Spektren der jeweiligen Bis(triflyl)imide konnte eine Linienformanalyse durchgeführt werden, um die Aktivierungsparameter der gehinderten Drehung um die zentralen C–N-Bindungen zu ermitteln. Es wurden dabei Aktivierungsenergien von 80.0 $kJ \cdot mol^{-1}$ bzw. 104.5 $kJ \cdot mol^{-1}$ gefunden, für Substituenten mit noch etwas größerer Belastung sind daher vollständig konfigurationsstabile Guanidiniumionen zu erwarten.

Im Gegensatz zu der unproblematischen Darstellbarkeit der restlichen Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonate erwies sich die Methylierung mit DMC überraschenderweise als ungeeignet für das Hexamethylderivat. Als nicht pentanlösliches Produkt wurde in diesem Fall Tetramethylammonium-methylcarbonat erhalten, was durch eine Kristallstruktur von dessen Hydrolyseprodukt $(NMe_4)(HCO_3)\cdot ½MeCN$ zweifelsfrei bewiesen wurde. Während die Salzmetathese zwischen $NaMeOCO_2$ und $[Gua\text{-}1,1\text{-}1,1\text{-}1,1]Cl$ auf Grund ungeeigneter Gleichgewichtslagen nicht zur Darstellung einer authentischen Probe der Zielverbindung führte, war die Umsetzung von *in situ* generiertem $(Me_2N)_3C(OMe)$ mit gasförmigem Kohlenstoffdioxid erfolgreich. Die Reaktion des als ionischer Feststoff mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften wie die übrigen, längerkettigen Derivate vorliegenden $[Gua\text{-}1,1\text{-}1,1\text{-}1,1](MeOCO_2)$ mit DMC ergab wiederum NMe_4^+-Ionen. Es wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert, der ein

Gleichgewicht zwischen ionischer Struktur und kovalenter Form dieses sterisch am wenigsten belasteten Derivats vorsieht, wodurch die beobachteten Reaktivitäten zwanglos erklärt werden können.

Durch langsame Reaktion des Methylcarbonats mit dem Lösungsmittel Dichlormethan wurden Einkristalle von [Gua-1,1-1,1-1,1]Cl gewonnen, die Verbindung zeigt eine sternartig fehlgeordnete Form des Kations, die in Hexamethylguanidiniumsalzen häufig beobachtet wird.

Das Spektrum durch Säure-Base-Reaktionen halogenidfrei darstellbarer ILs konnte somit um die wichtige Klasse der Guanidinium-basierten ILs (GILs) erweitert werden. Die zu diesem Zweck entwickelte, wegen der einfachen und effizienten Reaktionsführung auch industriell interessante Methylcarbonat-Route ist geeignet für die Darstellung von GILs mit allen wesentlichen Anionen. Für sterisch sehr anspruchsvolle Kationen sind stabile Rotamere zu erwarten, die im Gegensatz zu gängigen Systemen chirale GILs ohne Einsatz eines chiralen Substituenten ergeben sollten.

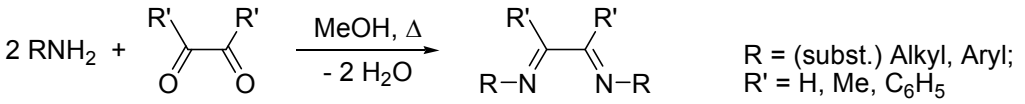
3 Sulfonierte DAD-Liganden und ihre Übergangsmetallkomplexe

3.1 Kenntnisstand

3.1.1 Ligandsynthese und Immobilisierung

Darstellung von DAD-Liganden

Der überwiegend für die Synthese von 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Liganden (DAD-Liganden) eingesetzte Reaktionstyp ist die Iminkondensation zwischen einem primären aliphatischen[87] oder aromatischen Amin[88] und einem α-Diketon (Schema 24).

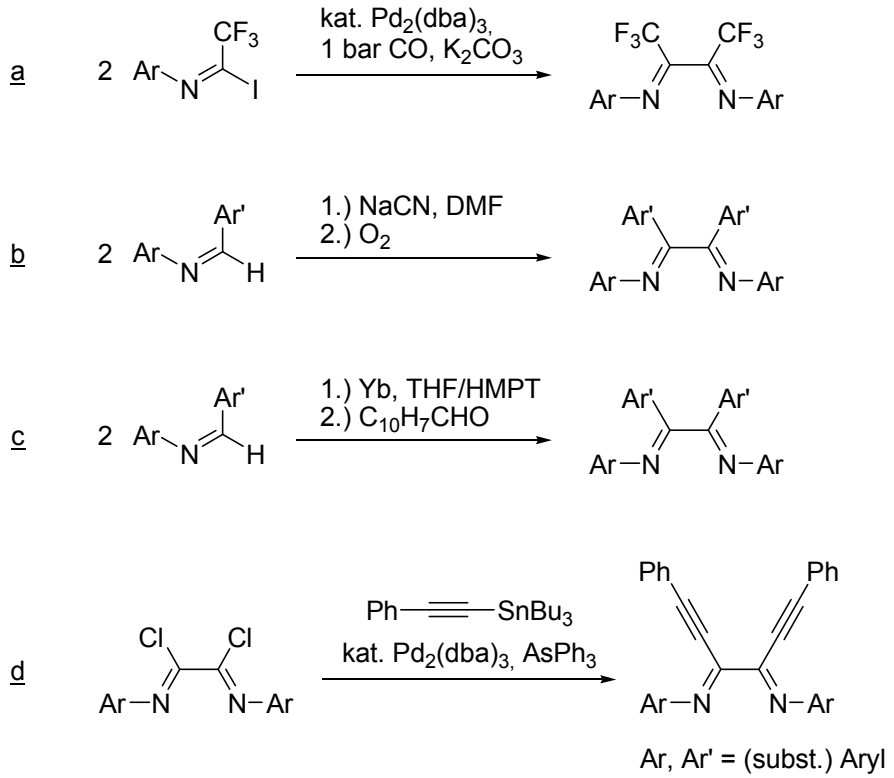


Schema 24: Darstellung von DAD-Liganden durch Iminkondensation.

Für die Beschleunigung der Reaktion werden meist BRØNSTED-Säuren wie HCOOH oder TsOH, seltener LEWIS-Säuren wie LiBr[89] oder $TiCl_4$[90] als Katalysatoren eingesetzt. Um eine Gleichgewichtsverschiebung auf die Produktseite zu erreichen, kann das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert[91] oder chemisch gebunden werden, die besonders für aromatische DAD-Liganden bevorzugte Darstellungsmethode nutzt jedoch lediglich die relativ geringe Löslichkeit des Produkts in kurzkettigen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol; der Ligand kann nach erfolgter Reaktion durch einfache Filtration des Reaktionsgemisches isoliert werden. Generell wird meist auf eine intensive Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet, da die Edukte der gängigsten Liganden kommerziell vergleichsweise günstig verfügbar sind. Um der Reaktion zusätzliche Triebkraft zu verleihen, wurde die Verwendung von Diacetalen anstelle der Diketoverbindungen vorgeschlagen,[92] die publizierten Ausbeuten liegen allerdings nicht höher als bei der üblichen Reaktionsführung. Vermutlich liegt beispielsweise Butan-2,3-dion in Methanol ohnehin anteilig als Acetal vor, sodass in beiden Reaktionen ähnliche Spezies zugegen sind.

In einer aktuellen Untersuchung wurde festgestellt, dass die obengenannte Kondensationsreaktion auch lösungsmittelfrei durchgeführt werden kann, als Aktivierungsmethoden wurden das Verreiben der Edukte in einem Mörser[93] oder die Behandlung mit Ultraschall,[94] jeweils bei Raumtemperatur, vorgestellt. In beiden Fällen konnten in kurzer Zeit Ausbeuten erzielt werden,

die zum Teil deutlich über denjenigen der konventionellen Reaktionsführung in organischen Lösungsmitteln liegen.



Schema 25: Alternative Synthesestrategien für DAD-Liganden.

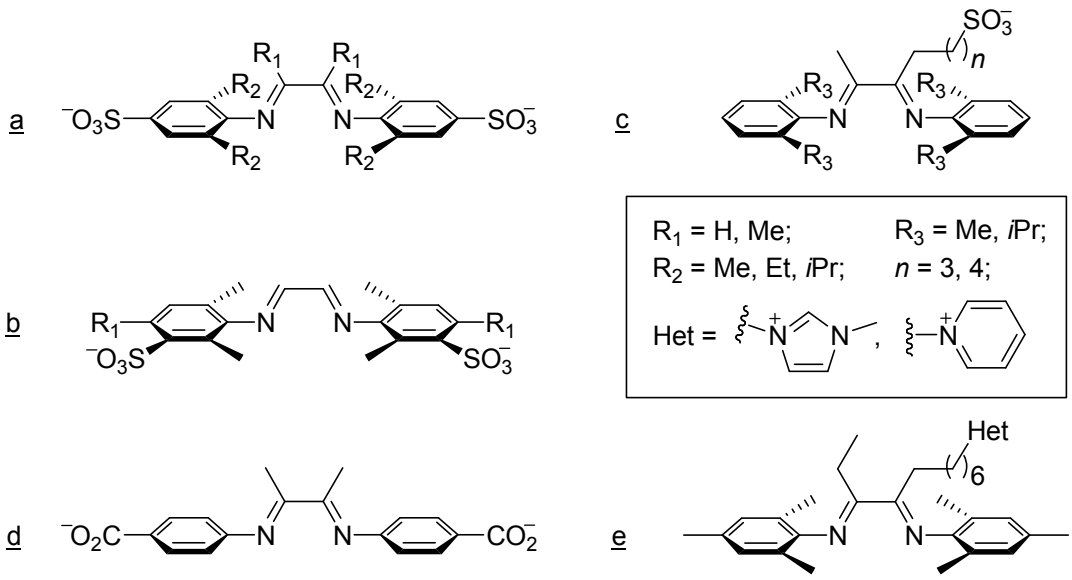
Neben der üblichen, auf Kondensationsreaktionen beruhenden Darstellungsmethode wurden einige andere Synthesen für α-Diimine entwickelt, die meist für spezielle Substitutionsmuster optimiert sind (Schema 25): Als alternative Syntheseroute für DAD-Liganden mit fluoriertem Rückgrat, die über eine Kondensationsreaktion nicht leicht zugänglich sind, wurde die reduktive Kupplung von Imidoyliodiden vorgeschlagen (a),[95] dabei konnte als stöchiometrisches Reduktionsmittel Kohlenstoffmonoxid eingesetzt werden. Für aromatensubstituierte DAD-Liganden ist eine cyanidvermittelte Kupplung[96] von Iminen möglich, das dabei zunächst entstehende Endiamin kann durch Luftsauerstoff problemlos reoxidiert werden (b). Für die reduktive Kupplung aromatensubstituierter Imine wurde weiterhin metallisches Ytterbium eingesetzt (c),[97] als optimales Lösungsmittel wurde Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) identifiziert, die Reoxidation erfolgte vorzugsweise mit Naphthalin-1-carbaldehyd. Diese interessante Methode ist wegen der erforderlichen Reagenzien vermutlich nicht für eine breitere Anwendung prädestiniert. Als Variante zur Darstellung alkinylsubstituierter DAD-Liganden wurde eine Palladium-katalysierte Kupplung von Bis(imidoylchloriden) mit Trialkylstannylalkinen entwickelt (d).[89]

Immobilisierung in polaren Phasen

Da DAD-Liganden ohne weitere Modifikation relativ unpolare Moleküle sind, ist für eine Verwendung in mehrphasigen Katalysesystemen (vgl. Abschnitt 1.1.3) die Umwandlung in

polarere Spezies erforderlich, um eine Retention in der polaren Phase, die meist als stationäre Phase gewählt wird, zu erreichen. Die wohl einfachste Möglichkeit besteht darin, geladene Komplexe zu generieren, die naturgemäß eine hohe Affinität zu polaren Umgebungen aufweisen. Obwohl diese Strategie bereits erfolgreich angewendet wurde,[98] bleibt festzuhalten, dass einerseits die Verfügbarkeit ionisch aufgebauter Präkatalysatoren stark von der jeweiligen Reaktionsfolge abhängt und andererseits die effektive Immobilisierung des Katalysators nur dann gewährleistet ist, wenn im gesamten Katalysezyklus keine ungeladene Zwischenstufe auftritt. Diese recht speziellen Voraussetzungen führen dazu, dass eine nicht metallvermittelte, sondern ligandgestützte Immobilisierung wünschenswert ist, da in letzterem Fall die Retention des Katalysators nicht von der genauen Natur der beteiligten Spezies abhängt. Selbst für den denkbaren Fall, dass ungeladene Zwischenstufen gebildet werden, ist die Gefahr des Ausblutens gering, da diese neutralen Teilchen zwitterionischen Charakter haben und somit weiterhin eine hohe Affinität zum polareren Medium aufweisen.

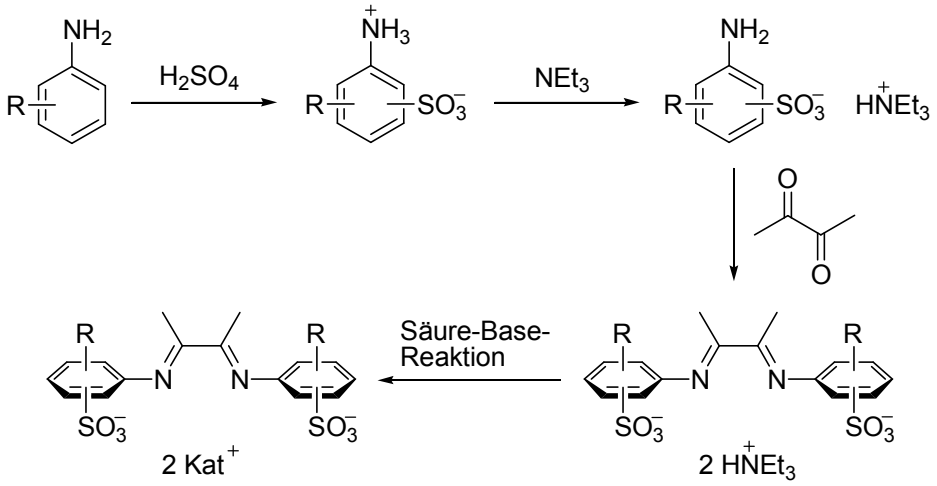
Für die Modifizierung der hier betrachteten DAD-Liganden mit ionischen Ankergruppen wurden bislang Sulfonate,[75,99,100] Carboxylate,[101] Imidazolium- und Pyridiniumreste[102] verwendet (Schema 26).



Schema 26: DAD-Liganden mit ionischen Ankergruppen.

Während der DAD-Ligand mit Carboxylatanker (d) als freie Säure verwendet wurde und überdies auf Grund der relativ hohen Nukleophilie von Carboxylaten für Katalysezwecke nur bedingt geeignet erscheint, wurden die sulfonierten Liganden a, b und c vorwiegend in Form ihrer Alkalimetallsalze dargestellt. Für eine optimale Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten ist allerdings die Verwendung IL-typischer Onium-Ionen vorzuziehen, SUN und Mitarbeiter konnten die zunächst erhaltenen Natriumsalze über eine klassische Salzmetathese in Tetrabutylammonium- und Dialkylimidazoliumsalze überführen.[99d] Obwohl diese Synthese von DAD^S-Liganden mit Onium-Ionen durchführbar ist, konnte in einer früheren eigenen Arbeit gezeigt werden, dass eine Einführung der gewünschten Kationen über eine Säure-Base-Reaktion vorteilhaft ist, da sie wesentlich vielseitiger anwendbar ist, vollständige Umsetzungen garantiert und nicht für die

speziellen Löslichkeitsverhältnisse des Einzelfalles optimiert werden muss.[75] Die auch in dieser Arbeit zu Grunde gelegte Synthesestrategie ist in Schema 27 gezeigt.



Schema 27: Darstellung von IL-löslichen DAD^S-Liganden ohne Salzmetathese.

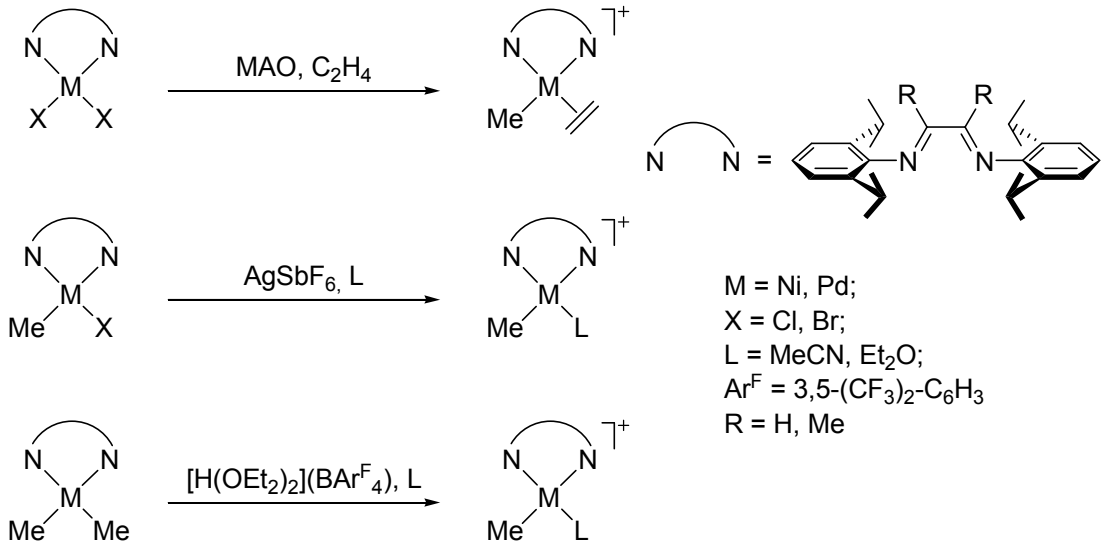
Dabei wird zunächst aus dem geeignet substituierten Anilin durch Umsetzung mit Schwefelsäure eine Sulfanilsäure generiert, die anschließend in ein Triethylammoniumsalz überführt wird. Dieses wird in einer klassischen Kondensationsreaktion zum sulfonierten DAD-Liganden (im Folgenden DAD^S genannt) umgesetzt. Im letzten Schritt wird dann eine quantitativ ablaufende Säure-Base-Reaktion zum gewünschten Onium-Salz durchgeführt, wobei die gleichen basischen Kationensynthons eingesetzt werden, die auch zur Darstellung hochreiner ILs Verwendung finden (vgl. Abschnitt 1.1.1). Diese Reaktionsführung umgeht verschiedene Schwierigkeiten, die ansonsten die Reindarstellung der DAD^S-Liganden behindern:[75] Durch die Vermeidung einer Salzmetathese wird eine vollständige Einführung des gewünschten Kations unabhängig von Löslichkeitsphänomenen, die sonst eine wesentliche Rolle spielen können, erreicht. Die Verwendung des Triethylammoniumkations hat den Vorteil, dass keine Überreaktion mit den zum Teil stark basischen Kationenvorläufern möglich ist. Der größte Nachteil der gezeigten Strategie liegt in der relativ guten Löslichkeit der Triethylammonium-DAD^S-Salze, die der Iminkondensation einen Teil ihrer Triebkraft nimmt (vgl. oben) und eine potentiell verlustreiche Isolierung der Zwischenstufe $(HNEt_3)_2$[DAD^S] erforderlich werden lässt.

3.1.2 DAD-Komplexe für Olefinpolymerisationen

Wie in Abschnitt 1.1.2 bereits ausgeführt, bilden DAD-Liganden bereitwillig Komplexe mit den meisten Hauptgruppen- und Übergangsmetallen. Als prominenteste Anwendung derartiger Komplexe ist die Olefinpolymerisation mit zweiwertigem Nickel oder Palladium als Zentralmetall zu nennen, die im Folgenden kurz vorgestellt wird. Für Details zu Molybdän(0)-Komplexen, die vor allem auf Grund ihrer interessanten Photochemie und –physik sehr intensiv studiert wurden, siehe Abschnitt 5.1.2.

Komplexstruktur

Die Entwicklung hochaktiver Katalysatoren auf Basis von DAD-Liganden wurde maßgeblich von Arbeiten von BROOKHART angestoßen, der 1995 zeigte, dass bei ausreichender sterischer Ausstattung der Liganden Polymerisationsreaktionen mit Metallen der Gruppe 10 möglich sind.[103] In der Folge setzte eine rege Forschungstätigkeit ein, die bis heute anhält.[104] In Schema 28 sind einige aktive Präkatalysatoren und deren Darstellung aus üblicherweise eingesetzten, lagerbaren DAD-Komplexen gezeigt.



Schema 28: Darstellung in Olefinpolymerisationen aktiver Präkatalysatoren auf DAD-Basis.

Es handelt sich um d^8-Metallionen, die eine quadratisch-planare Koordination bevorzugen.[11] Wichtig für eine Polymerisationsaktivität sind vor allem folgende Eigenschaften:

- Hohe Elektrophilie, meist durch kationische Spezies realisiert
- Freie Koordinationsstelle zur Koordination des Olefins
- Abschirmung der axialen Koordinationsstellen

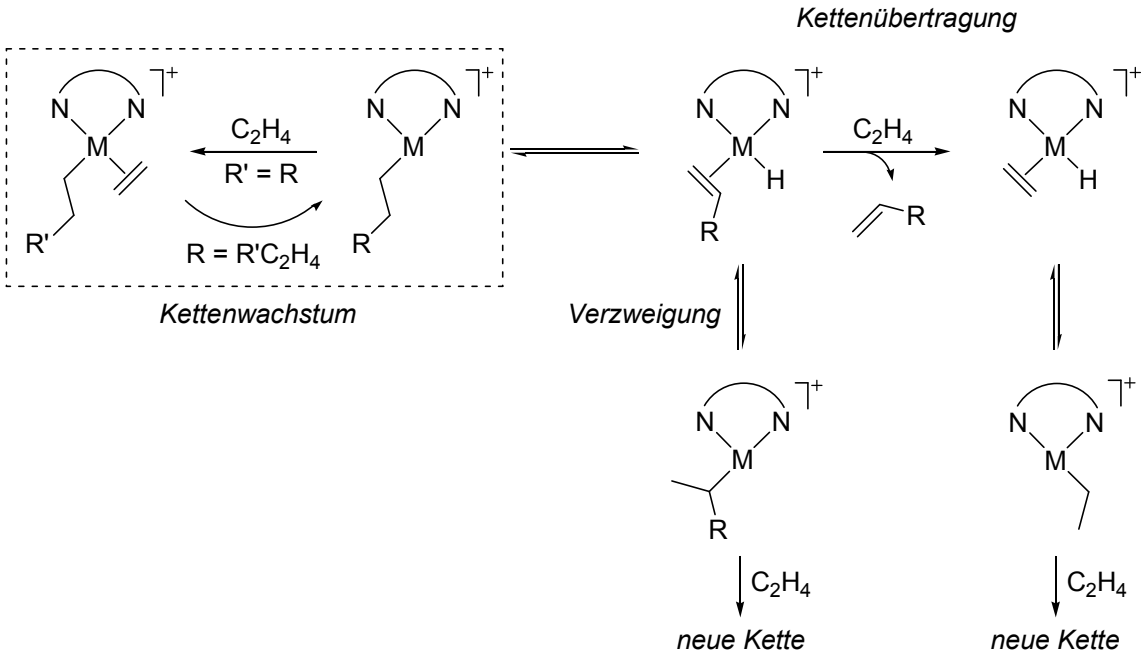
Die Erzeugung einer freien Koordinationsstelle erfolgt häufig durch Aktivierung mit LEWIS- oder BRØNSTED-Säuren (Schema 28, unten) oder Methylaluminoxan (MAO, oben), alternativ ist für Halogenido-Vorläufer auch eine Salzeliminierung, z. B. mit Silbersalzen (Mitte), möglich. Neben *in situ* generierten Olefinkomplexen (oben) können kationische Spezies mit labilen Donorliganden wie Diethylether oder Acetonitril eingesetzt werden (Mitte, unten). Die Abschirmung der axialen Koordinationsstellen durch sperrige Substituenten an den DAD-Stickstoffatomen ist erforderlich, um Kettenübertragungsreaktionen zu verhindern (vgl. unten).

Katalysezyklus

Als Ruhezustand des Katalyators wird ein kationischer Olefin-Alkylkomplex angenommen, der entweder direkt durch die Aktivierung entsteht (vgl. oben) oder durch Verdrängung labiler

[11] Im Falle von Ni(II) liegen die Dihalogenidokomplexe auf Grund der kleineren Ligandenfeldaufspaltung als tetraedrische *high-spin*-Komplexe vor.

Liganden erhalten werden kann. In Schema 29 ist der Ablauf der Ethenpolymerisation ausgehend von einem solchen Olefin-Alkylkomplex gezeigt.



Schema 29: Mechanistische Vorstellung der Ethenpolymerisation.[103a]

Das Kettenwachstum besteht in der abwechselnden Insertion des Olefins (hier Ethen) in die Metall-Kohlenstoff-Bindung und der erneuten Koordination eines weiteren Olefinmoleküls. Der koordinativ ungesättigte Alkylkomplex, der intermediär entsteht, kann allerdings auch in einer β-Hydrideliminierung zu einem Olefin-Hydridkomplex weiterreagieren. In diesem Fall führt die erneute Insertion des Olefins entweder zurück zur linearen Polymerkette oder, bei inverser Regioselektivität, zu einer Verzweigung. In beiden Fällen kann durch anschließende Koordination eines Olefins erneutes Kettenwachstum eingeleitet werden. Eine andere Folgereaktion des Olefin-Hydridkomplexes besteht in der Kettenübertragung. Hierzu bedarf es der Substitution des koordinierten Olefins, die bei den vorliegenden 16-Valenelektronenspezies vorwiegend assoziativ abläuft. Dies ist auch der Grund für die erforderliche sterische Abschirmung der axialen Koordinationsstellen, durch die genau diese assoziative Verdrängung wesentlich verlangsamt wird. Ohne diese Hinderung werden ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten für Olefininsertion und –substitution beobachtet, was zu oligomeren α-Olefinen führt[105] und auch die Grundlage des mechanistisch weitgehend analogen SHOP-Prozesses darstellt.

Ein besonderer Vorteil der auf späten Übergangsmetallen beruhenden Katalysatoren ist, dass auch funktionalisierte Comonomere toleriert werden,[103b] was bei den stärker LEWIS-aciden Systemen mit elektronenarmen Metallzentren (v. a. Ti(IV), Zr(IV)) nicht der Fall ist.

3.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieses Projektes sollte die Säure-Base-Strategie zur Darstellung IL-löslicher DAD^S-Liganden auf weitere Substitutionsmuster des Liganden und andere IL-typische Onium-Ionen

ausgedehnt werden. Die Komplexchemie dieser Liganden sollte vertiefend untersucht werden, wobei besonderes Augenmerk auf potentiell katalyserelevante Komplexe gelegt werden sollte. Abschließend war die Überprüfung des Immobilisierungskonzeptes mit Hilfe von einfachen Verteilungsexperimenten vorgesehen.

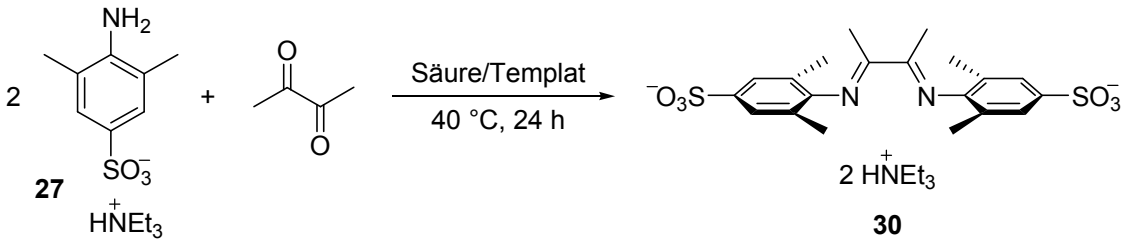
3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Freie Liganden

Die Synthese der DAD^S-Liganden folgt der in Schema 27 gezeigten Route. Die Darstellung der kommerziell nicht verfügbaren Sulfanilsäuren erfolgte durch Sulfonierung der entsprechenden Aniline gemäß Literaturvorschrift,[106] dabei wird zunächst durch Umsetzung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure entweder ein Aniliniumhydrogensulfat oder ein *N*-Arylsulfamat erzeugt, das unter starkem Erhitzen in Substanz in die gewünschte Sulfanilsäure übergeht. Die so gewonnenen zwitterionischen Säuren wurden durch Reaktion mit einem leichten Überschuss an Triethylamin in alhoholischer Lösung quantitativ in die jeweiligen Triethylammoniumsalze überführt. Diese liegen als farblose Feststoffe vor, die an Luft weitgehend beständig sind, bei längerer Lagerung kann eine oberflächliche Verfärbung auftreten, die analog zu den zu Grunde liegenden Anilinen als partielle Oxidation durch Luftsauerstoff gedeutet wurde.

Optimierungsstudie der Kondensation

Ausgehend von früheren eigenen Arbeiten an den 2,6-Dimethyl-4-sulfonatophenyl-substituierten Verbindungen wurde zunächst untersucht, ob mit einfachen Mitteln eine Ausbeutesteigerung der Iminkondensation erzielt werden kann.



Schema 30: Iminkondensation zu $(HNEt_3)_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S].

Tabelle 9: Optimierungsversuche zur Iminkondensation.

Versuchsnr.	Säure/Templat	Lösungsmittel	Ausbeute[a]
I	kat. HCOOH	MeOH	44%[b]
II	kat. HCOOH, $HC(OMe)_3$	MeOH	28%
III	kat. TsOH, Molsieb	MeOH	<5%
IV	$TiCl_4$, NEt_3	MeOH	<5%
V	$Ti(OiPr)_4$	MeOH	<5%
VI[c]	kat. HCOOH	MeOH	kein Umsatz
VII[c]	kat. HCOOH	MeCN	48%

[a] Anteil von **30** im eingeengten Reaktionsgemisch gemäß ^{1}H-NMR-Spektrum, falls nicht anders vermerkt. [b] isolierte Ausbeute. [c] Anstelle von Butan-2,3-dion wurde 2,2,3,3-Tetramethoxybutan verwendet.

Wie aus Tabelle 9 hervorgeht, ist keine einfache Ausbeutesteigerung durch den Einsatz wasserbindender Reagenzien zu erreichen (Versuche II und III), vielmehr wurde in beiden Fällen im Vergleich zur "normalen" Durchführung (Versuch I) eine Verringerung des Umsatzes beobachtet. Auch der Einsatz von Titan(IV)-Verbindungen im Sinne einer LEWIS-Säure-gesteuerten Templatsynthese schlug fehl (Versuche IV und V). Die Verwendung eines Acetals anstelle des Diketons, die aus entropischen Gründen vorteilhaft sein sollte, zeigte nur bei der gleichzeitigen Umstellung des Lösungsmittels auf Acetonitril (Versuch VII) einen vergleichbaren Umsatz wie Versuch I. Die genaue Ursache dieser Beobachtungen konnte nicht geklärt werden, es ist allerdings anzunehmen, dass einerseits das Vorliegen eines aciden Protons im Edukt und andererseits die Sulfonatgruppe am Anilin für Nebenreaktionen mit den untersuchten Reagenzien (vgl. Abschnitt 3.1.1) verantwortlich sein könnten. Es wurde im Folgenden auf weitere Optimierungsversuche verzichtet, da die Sulfanilsäuren relativ gut auch in größerer Menge zugänglich sind, sodass die vergleichsweise niedrigen Ausbeuten in den Kondensationsreaktionen kein Ausschlusskriterium für die weiteren Untersuchungen darstellen.

Iminkondensation bei wechselndem Substitutionsmuster

In Tabelle 10 sind alle DAD^S-Liganden zusammengefasst, deren Darstellung durch Iminkondensation untersucht wurde. Dabei wurde für die Liganden mit Aldimin-Rückgrat ([R$_n$-H-DAD^S]$^{2-}$) anstelle von wässriger Glyoxallösung gemäß Literaturvorschrift[99a] Glyoxal-trimer-Dihydrat eingesetzt, um die im Reaktionsgemisch enthaltene Wassermenge gering zu halten (vollständig wasserfreies Glyoxal ist nicht beständig[107]).

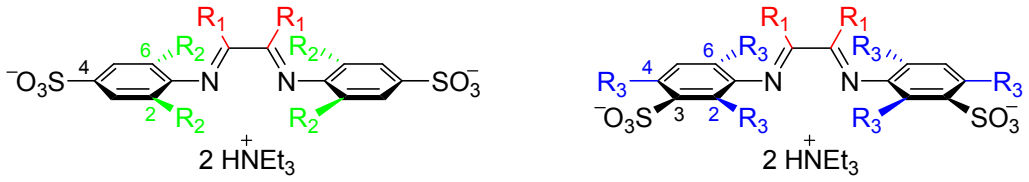


Tabelle 10: Untersuchte Kondensationsreaktionen und Benennung der DAD^S-Liganden, zur Nomenklatur vgl. auch Abschnitt 9.1.1.

Edukt-Nr.	R$_1$	R$_2$	R$_3$	Bezeichnung	isolierte Ausbeute	Produkt-Nr.
25	H	H	–	(HNEt$_3$)$_2$[H-H-DAD^{4S}]	kein Umsatz	–
25	Me	H	–	(HNEt$_3$)$_2$[H-Me-DAD^{4S}]	kein Umsatz	–
26	H	–	H	(HNEt$_3$)$_2$[H-H-DAD^{3S}]	kein Umsatz	–
26	Me	–	H	(HNEt$_3$)$_2$[H-Me-DAD^{3S}]	kein Umsatz	–
27	H	Me	–	(HNEt$_3$)$_2$[2,6-Me$_2$-H-DAD^S]	Nebenrkt.[a]	–
27	Me	Me	–	(HNEt$_3$)$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S]	44%	**30**
28	H	–	Me	(HNEt$_3$)$_2$[2,4,6-Me$_3$-H-DAD^S]	58%	**33**
28	Me	–	Me	(HNEt$_3$)$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S]	41%	**31**
29	H	iPr	–	(HNEt$_3$)$_2$[2,6-*i*Pr$_2$-H-DAD^S]	kein Umsatz	–
29	Me	iPr	–	(HNEt$_3$)$_2$[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S]	18%	**32**

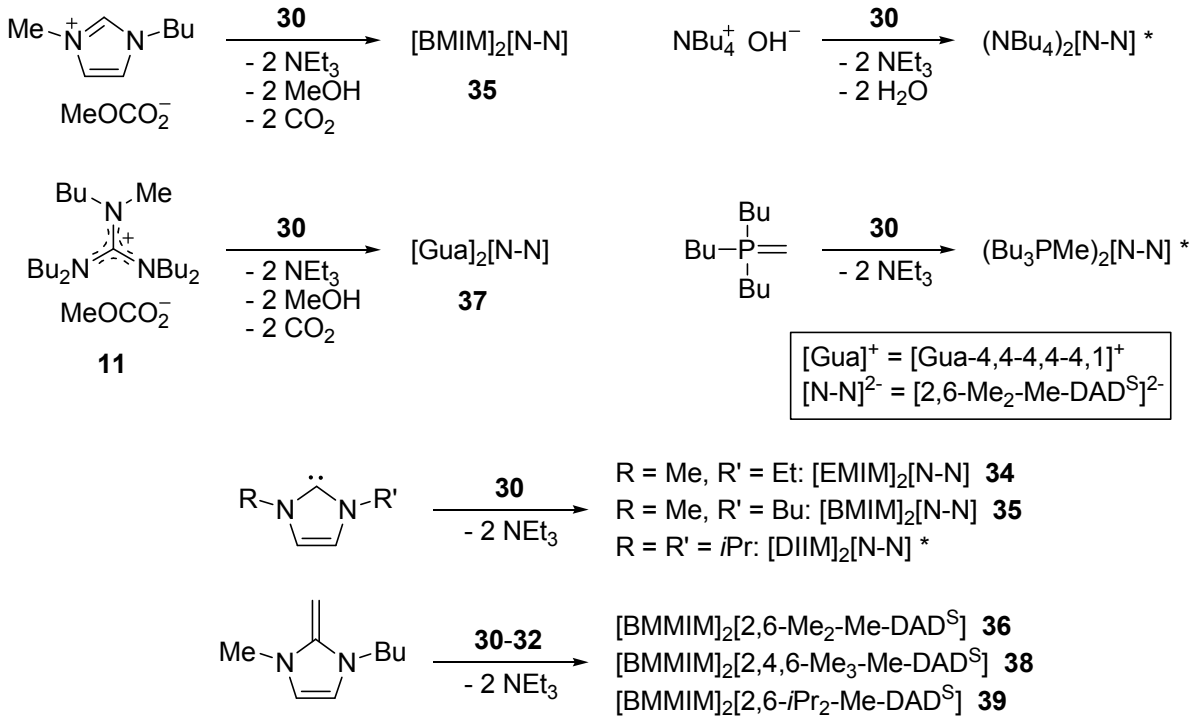
[a] Das isolierte Produkt entspricht nicht der erwarteten Zusammensetzung, vgl. Text.

Es wird deutlich, dass nur einige der Reaktionen zu den erwünschten Produkten führen. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass die Reinigung der durch Einengen der Reaktionslösung erhaltenen Rohprodukte üblicherweise durch zum Teil mehrfaches Umkristallisieren aus Alkoholen oder Acetonitril erfolgte. Es ist also vorstellbar, dass einige der nicht isolierbaren Produkte zwar zunächst gebildet werden, dann aber wieder zerfallen oder eine ausreichend geringe Kristallisationstendenz besitzen, um sich der Isolierung auf diesem Wege zu entziehen. Diese Vermutung könnte auch erklären, warum das Di-*iso*-propylderivat **32** in deutlich geringerer Ausbeute erhalten wurde als das elektronenärmere Dimethylderivat **30**, obwohl elektronenreichere Aniline generell nukleophiler sind. Insgesamt zeigen nur die elektronenreicheren, d. h. alkylsubstituierten Sulfanilsäuren eine akzeptable Tendenz zur Kondensation, was sich durch ihre größere Nukleophilie erklären lässt. Der Versuch, den Aldiminliganden mit dimethylsubstituiertem Sulfanilrest darzustellen, ergab ein Produkt, dessen ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren alle erwarteten Signale des Anions, jedoch keine des Kations zeigen. Es ist möglich, dass es sich hierbei um eine zwitterionische Bis(iminium)-Verbindung handelt, dieser Verdacht konnte allerdings nicht zweifelsfrei belegt werden.
Die somit erhaltenen vier DAD^{S}-Liganden mit Triethylammonium-Kationen wurden anschließend Säure-Base-Reaktionen unterzogen, um im letzten Schritt der in Schema 27 gezeigten Sequenz die gewünschten IL-Kationen einzuführen.

Säure-Base-Reaktionen

In einer früheren eigenen Arbeit wurde die Umsetzung schwach saurer DAD^{S}-Liganden mit den in Abschnitt 1.1.1 beschriebenen Kationenvorläufern bereits am Beispiel von $(HNEt_3)_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^{S}] (**30**) getestet,[75] in Schema 31 sind die im Rahmen dieses Projekts erfolgreich durchgeführten Umsetzungen sowie die bereits bekannten Reaktionen aufgeführt.
Das $HNEt_3$-Salz **30** konnte über die Säure-Base-Reaktionsroute in eine Reihe von Salzen mit IL-typischen Kationen überführt werden, die analoge Reaktivität der DAD^{S}-Liganden **31** und **32** wurde an Hand der [BMMIM]-Salze überprüft. Die jeweils quantitativ verlaufenden Reaktionen wurden in Acetonitril als Lösungsmittel bei Raumtemperatur (im Falle der weniger reaktiven Methylcarbonate und des Hydroxids) bzw. bei –40 °C (im Falle der reaktiven und zum Teil thermolabilen *N*-heterozyklischen Carbene, des Ketendiacetals und des *P*-Ylids) durchgeführt und liefern die Produkte in hoher Reinheit in Form gelber Feststoffe. Alle Nebenprodukte sind flüchtig und können daher leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.
Der Versuch, das Triethylammoniumsalz **33** in analoger Weise mit 1-Butyl-3-methyl-2-methylidenimidazolin umzusetzen, ergab auch bei niedrigen Temperaturen kein Produkt mit der für aromatische DAD-Liganden typischen gelben Farbe, sondern eine intensiv orangerot gefärbte Suspension. Es konnten keine eindeutig interpretierbaren NMR-Spektren dieses Produktes gewonnen werden, möglicherweise findet im Falle des Aldimin-Liganden neben der einfachen Säure-Base-Reaktion ein nukleophiler Angriff des Ketendiacetals am Iminkohlenstoff als Konkurrenzreaktion statt. Da auf Grund der elektronischen und sterischen Situation Aldimine generell schneller als Ketimine mit Nukleophilen reagieren sollten, erscheint dieser Erklärungs-

ansatz plausibel, zumal auch die deutliche Farbvertiefung eine substantielle Veränderung des konjugierten Doppelbindungssystems nahelegt.



Schema 31: Darstellung von DAD^S-Liganden mit Onium-Ionen.
Bereits bekannte Reaktionen sind mit einem Stern gekennzeichnet (*).

Spektroskopische Charakterisierung

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der DAD^S-Liganden in DMSO-d_6 und CD_3CN zeigen die typischen Signale der jeweiligen Kationen. Es besteht keine starke Abhängigkeit der Kationensignale vom Anion (und umgekehrt), sodass wie erwartet von einer rein ionischen Natur der Verbindungen ausgegangen werden kann.

Die Anionen der DAD^S-Liganden zeigen jeweils symmetrische Spektren, so wird z. B. für den Iminkohlenstoff jeweils nur eine Resonanz bei etwa 168 ppm gefunden. Auch die chemischen Verschiebungen erinnern an die entsprechenden nicht-sulfonierten DAD-Liganden, lediglich für die direkt von der unterschiedlichen Substitution am Aromaten betroffenen Signale werden signifikante Unterschiede festgestellt (Tabelle 11).

Für den Liganden mit *iso*-Propylsubstituenten werden zwei Methylgruppensignale beobachtet, was auf eine eingeschränkte Rotation der sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylreste schließen lässt. Während dieser Effekt auch bei allen mit [2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S]$^{2-}$ dargestellten Komplexen auftritt (vgl. unten), werden für die *ortho*-ständigen Methylgruppen des von Mesitylamin abgeleiteten Liganden [2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S]$^{2-}$, die im freien Liganden ebenfalls zwei Signalsätze erzeugen, nur in einigen der entsprechenden Komplexe analoge Rotamere beobachtet. Es handelt sich hier vermutlich um eine *syn*/*anti*-Isomerisierung bezüglich der Orientierung der Sulfonatgruppen (vgl. Abschnitt 3.3.4).

Tabelle 11: Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Verschiebungen von DAD- und DAD^S-Liganden (alle Werte in ppm, DMSO-d_6, 298 K). Die sulfonierten Liganden wurden in Form der [BMMIM]$^+$-Salze vermessen.

	N=*C*CH$_3$	N=C*C*H$_3$	N=CC*H*$_3$	C$_{ipso}$	C$_{ortho}$*C*H$_3$	C$_{ortho}$C*H*$_3$
2,6-Me$_2$-Me-DAD	167.6	15.5	1.95	148.0	17.3	1.96
2,4,6-Me$_3$-Me-DAD	167.9	15.6	1.93	145.6	17.3	1.92
2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD	167.9	16.3	1.98	145.6	28.0[a]	2.66[a]
[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S]$^{2-}$ (**36**)	167.6	15.6	1.96	147.9	17.3	1.97
[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S]$^{2-}$ (**38**)	167.7	15.5	1.90	146.6	15.8/15.9[b] 17.2/17.3[b]	2.22/2.23[b] 1.87/1.89[b]
[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S]$^{2-}$ (**39**)	168.0	16.3	1.99	145.7	28.0[a]	2.66[a]

	CH(*C*H$_3$)$_2$	CH(C*H*$_3$)$_2$	C$_{para}$*C*H$_3$	C$_{para}$C*H*$_3$
2,4,6-Me$_3$-Me-DAD	–	–	20.3	2.23
2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD	22.4/22.8[b]	1.09/1.15[b]	–	–
[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S]$^{2-}$ (**38**)	–	–	22.7	2.50
[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S]$^{2-}$ (**39**)	22.3/22.7[b]	1.09/1.15[b]	–	–

[a] Werte für *C*H(CH$_3$)$_2$ bzw. C*H*(CH$_3$)$_2$. [b] Es werden zwei Rotamere beobachtet.

Obwohl die *para*-sulfonierten DAD^S-Liganden keine deutlichen Unterschiede der NMR-Signale im Vergleich zu den nicht funktionalisierten DAD-Liganden zeigen (Tabelle 11), ist gerade für dieses Substitutionsmuster ein elektronenziehender Effekt auf das Diimin-Rückgrat zu erwarten. So wurde für eine Serie aromatischer DAD-Liganden mit unterschiedlichen Substituenten in *para*-Stellung gezeigt, dass die elektronische Situation von koordiniertem Palladium deutlich vom Substitutionsmuster abhängt, obwohl auch hier keine großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der freien Liganden gefunden wurden.[91]

Die freien DAD^S-Liganden wurden weiterhin mittels hochaufgelöster ESI-Massenspektrometrie mit Acetonitril als Lösungsmittel charakterisiert, erwartungsgemäß zeigen die im positiven Modus aufgenommenen Spektren die jeweiligen Kationen als Hauptsignal, während im negativen Modus die jeweiligen Anionen detektiert werden. Dabei wird meist das zweifach geladene Anion als dominierendes Signal gefunden, zum Teil konnten außerdem kleine Cluster der Art [Anion+Kation]$^-$ identifiziert werden.

Die in Substanz aufgenommenen IR-Spektren der freien DAD^S-Liganden sind auf Grund der Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen, die in den Verbindungen vorliegen, nur begrenzt als diagnostisch hilfreiches Werkzeug verwendbar. Auffallend sind vor allem die dem Sulfonatanker zuzuordnenden S–O-Streckschwingungen, die bei etwa 1190 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} beobachtet werden.

Kristallstrukturen

Zusätzlich zu zwei bereits in einer früheren eigenen Arbeit[75] erhaltenen und einer literaturbekannten Einkristallstruktur[99d] (**30** und **35** bzw. [BMIM]$_2$[2,6-Et$_2$-Me-DAD^S]) konnten im Rahmen dieses Projektes zwei weitere Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, die jeweils noch nicht strukturell charakterisierte DAD^S-Anionen erfassen. Die Molekülstrukturen sind in

Abbildung 12 und Abbildung 13 gezeigt, Tabelle 12 enthält eine vergleichende Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und –winkel.

Allen Strukturen ist gemeinsam, dass in der asymmetrischen Einheit jeweils nur eine halbe Formeleinheit enthalten ist, da das Anion jeweils ein Inversionszentrum auf der zentralen C–C-Achse aufweist. Aus diesem Grund zeigen alle fünf bekannten DAD^S-Strukturen eine perfekte *s-trans*-Konformation der C=N-Doppelbindungen. Die Aromaten liegen nicht coplanar zur Diimin-Einheit, sondern sind um 82-90° verdreht. Alle Bindungslängen und –winkel liegen in den jeweils erwarteten Bereichen für Einfach- bzw. Doppelbindungen. Die wesentlichen geometrischen Charakteristika der DAD^S-Anionen sind demnach untereinander sehr ähnlich und entsprechen zudem in guter Näherung denjenigen der nicht-sulfonierten DAD-Liganden.[108]

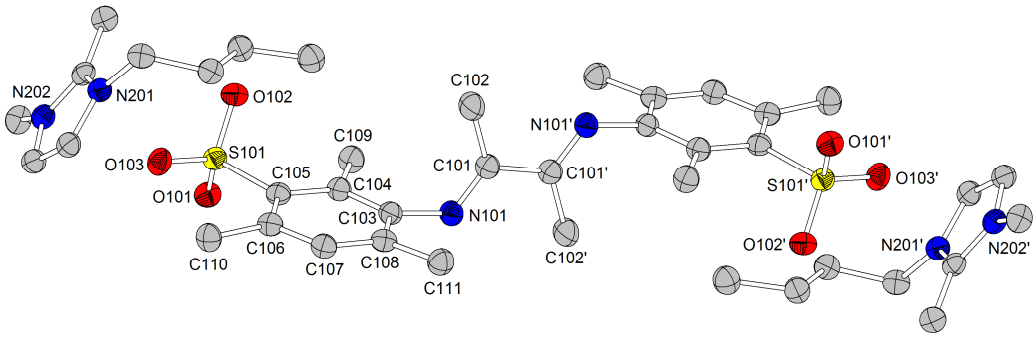


*Abbildung 12: Molekülstruktur von **38**, symmetrieäquivalente Atome werden erzeugt durch ' = 1–x, –y, 2–z.*

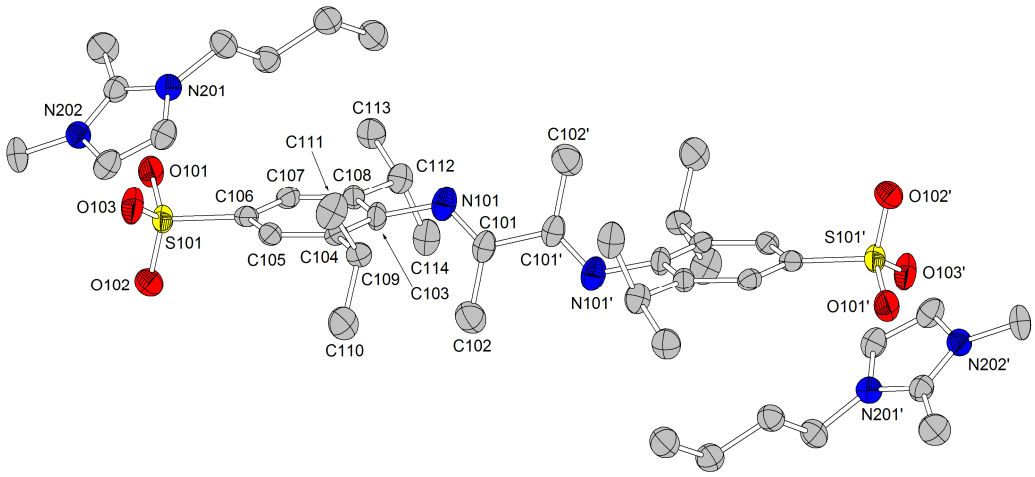


*Abbildung 13: Molekülstruktur von **39**, symmetrieäquivalente Atome werden erzeugt durch ' = 2–x, –y, –z.*

Zwischen Anionen und Kationen werden jeweils einige kurze Kontakte gefunden (in den Abbildungen aus Übersichtsgründen nicht gezeigt), bei den hier erstmals berichteten Strukturen von **38** und **39** handelt es sich dabei um schwache Wechselwirkungen der Sulfonat-Sauerstoffatome mit C201, C202 und C209 (C…O = 295-319 pm). Interessanterweise existieren keine ähnlich kurzen C…O-Abstände für C203 oder C208, obwohl die letztere Position mit starken Basen selektiv unter Bildung von *N*,*N'*-Ketendiacetalen deprotoniert werden kann.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und –winkel (in °) von DAD^S-Liganden. Die mit ' gekennzeichneten Atome werden jeweils durch ein Inversionszentrum auf der zentralen C–C-Achse erzeugt.

	$(HNEt_3)_2$ [2,6-Me_2-Me-DAD^S] (**30**)	$[BMIM]_2$ [2,6-Me_2-Me-DAD^S] (**35**)	$[BMMIM]_2$ [2,4,6-Me_3-Me-DAD^S] (**38**)	$[BMIM]_2$ [2,6-Et_2-Me-DAD^S]	$[BMMIM]_2$ [2,6-*i*Pr_2-Me-DAD^S] (**39**)
Datenquelle	Ref. [75]	Ref. [75]	diese Arbeit	Ref. [99d]	diese Arbeit
C101–N101	126.3(3)	127.4(2)	127.1(2)	127.7(4)	122.8(5)
C101–C101'	150.3(4)	150.0(3)	149.2(4)	150.0(5)	149.7(7)
C101–C102	149.3(3)	149.2(3)	149.8(3)	150.7(4)	152.9(7)
N101–C103	143.2(3)	142.5(2)	142.7(2)	142.8(3)	144.6(4)
C101–N101–C103	121.3(2)	120.1(2)	120.9(2)	122.1(2)	122.2(4)
N101–C101–C101'	116.6(3)	116.4(2)	116.6(2)	115.9(3)	120.4(6)
N101–C101–C102	125.9(2)	126.0(2)	125.7(2)	126.5(2)	125.7(4)
C102–C101–C101'	117.5(3)	117.6(2)	117.7(2)	117.6(3)	113.9(5)
N101–C101–C101'–N101'	180[b]	180[b]	180[b]	180[b]	180[b]
C102–C101–C101'–C102'	180[b]	180[b]	180[b]	180[b]	180[b]
C101–N101–C103–C104	84.7(3)	90.2(2)	87.8(2)	82.4(3)	82.2(6)
C101–N101–C103–C108	101.4(3)	95.8(2)	95.7(2)	103.4(3)	108.8(5)

[a] Nummerierung analog zu Abbildung 12 bzw. Abbildung 13. [b] Bedingt durch die Kristallsymmetrie.

In allen fünf DAD^S-Strukturen wird eine – unterschiedlich stark ausgeprägte – Tendenz zur räumlichen Trennung polarer (anionische und kationische Gruppen) und unpolarer Strukturelemente (Aromaten, Diimin-Rückgrat und Butylreste) vorgefunden. Die daraus resultierende Bildung einer Schichtstruktur mit abwechselnd polaren und unpolaren Lagen ist in Abbildung 14 am Beispiel von **39** gezeigt.

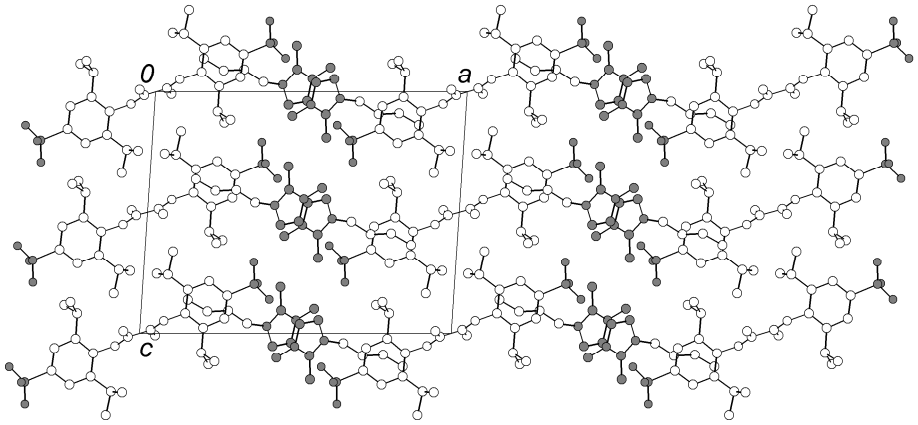


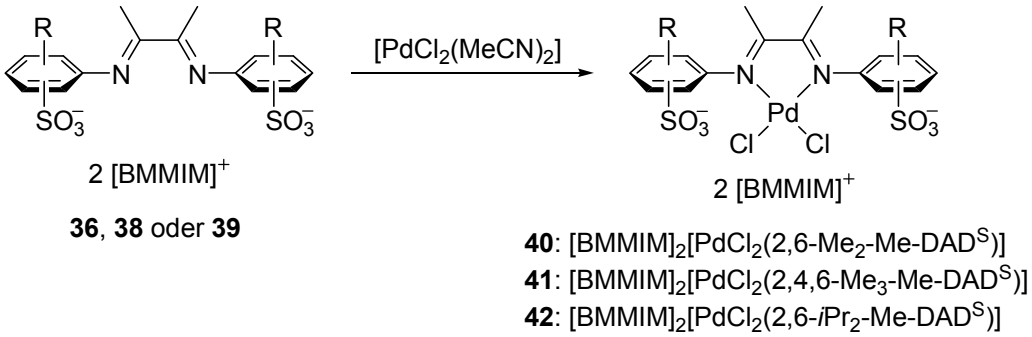
*Abbildung 14: Kristallpackung von **39**, Blick entlang der b-Achse. Sulfonate und Imidazoliumringe sind in grau, Diimine, Aromaten und Butylgruppen in weiß gezeigt.*

3.3.2 Palladium(II)- und Platin(II)-Dichloridokomplexe

Für die Komplexsynthesen wurden schwerpunktmäßig die $[BMMIM]^+$-Salze **36**, **38** und **39** verwendet, da hier im Gegensatz zu den gebräuchlicheren 2*H*-Imidazoliumsalzen keine Nebenreaktionen zu Carbenkomplexen zu erwarten sind, die besonders von Pd(II)-Vorläufern leicht gebildet werden.[109]

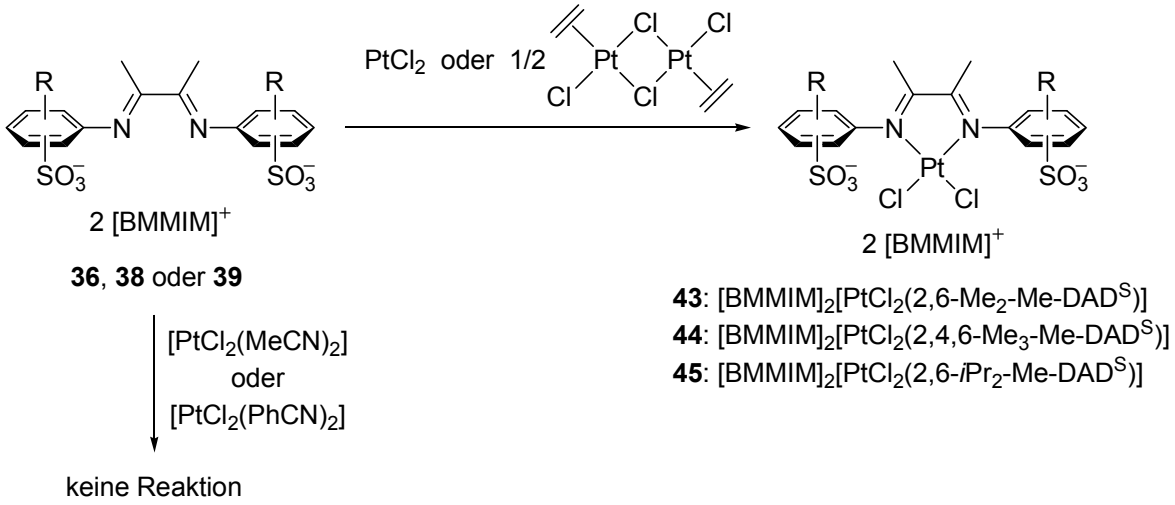
Komplexsynthese

Analog zu literaturbekannten Verfahren für die entsprechenden DAD-Komplexe[110] werden die Palladium-Dichloridokomplexe der DAD^S-Liganden in sehr guter Ausbeute durch Reaktion mit $[PdCl_2(MeCN)_2]$ oder $[PdCl_2(PhCN)_2]$ bei Raumtemperatur gebildet, was bereits in einer früheren eigenen Arbeit erprobt wurde[75] und hier auf die $[BMMIM]^+$-Salze der drei DAD^S-Liganden übertragen werden konnte (Schema 32).



Schema 32: Synthese von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[PdCl_2(DAD^S)]$.

Wie auch bei den meisten der im Folgenden beschriebenen Reaktionen wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet, da es einerseits ausreichend polar ist, um die salzartigen Liganden und Komplexe (zumindest teilweise) zu lösen, und sich andererseits relativ inert auch gegenüber den meisten katalytisch aktiven Metallen verhält.



Schema 33: Synthese von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[PtCl_2(DAD^S)]$.

Die Darstellung der Platin-Dichloridokomplexe ist an speziellere Bedingungen geknüpft als diejenige der analogen Pd-Komplexe, da die üblichen Pt-Vorläufer im Vergleich deutlich reaktionsträger sind. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 33).

Die Reaktion der einfachsten Metallquelle für Platin-Dichloridokomplexe, $PtCl_2$, mit einer Lösung eines DAD^S-Liganden verläuft nur sehr langsam, was höchstwahrscheinlich auf die hexamere Struktur des Edukts[111] zurückzuführen ist. Die besser löslichen Nitriladdukte $[PtCl_2(MeCN)_2]$ und $[PtCl_2(PhCN)_2]$ erwiesen sich unter den gewählten Bedingungen als vollständig unreaktiv gegenüber der geplanten Ligandsubstitution, was einen erheblichen Reaktivitätsunterschied im Vergleich zu den analogen Palladiumverbindungen bedeutet (vgl. oben). Zwei weitere gängige Synthons für das Komplexfragment $[PtCl_2]$, $[PtCl_2(COD)]$ und $[PtCl_2(SMe_2)_2]$, sind laut Literaturangaben[112] ebenfalls wenig reaktiv in analogen Komplexierungen mit DAD-Liganden und wurden daher nicht getestet. Im Gegensatz dazu sind sowohl das ZEISE-Salz $K[PtCl_3(C_2H_4)]\cdot H_2O$ als auch das ZEISE-Dimer $[\{PtCl(C_2H_4)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ als reaktive Edukte für derartige Umsetzungen bekannt.[112a,113] Um Probleme durch Fremdionen (Schwierigkeiten bei der Aufreinigung, evtl. Bildung eines unerwünschten Salzes durch Löslichkeitseffekte) grundsätzlich zu umgehen, wurde das als Neutralverbindung vorliegende ZEISE-Dimer ausgewählt. Die Reaktion dieser Pt-Quelle mit den DAD^S-Liganden ergibt die Zielverbindungen in guter Ausbeute. Obwohl die Reaktionszeiten mit 3 d recht lang gewählt wurden, um eine vollständige Reaktion sicherzustellen, sollten bei gelindem Erwärmen ebenso erfolgreiche Umsetzungen in wesentlich kürzerer Zeit möglich sein.

Die Komplexe fallen als orangefarbene (Pd) bzw. rotbraune (Pt) Feststoffe an, sie sind an Luft beständig und kaum hygroskopisch.

Spektroskopische Charakterisierung

Alle NMR-Spektren zeigen symmetrische Chelatkomplexe an, auch für die Mesitylderivate **41** und **44** wird nur ein Signalsatz gefunden (vgl. Abschnitt 3.3.4). Die Kationensignale entsprechen denen der freien Liganden und sind auch untereinander nahezu identisch. Im Vergleich zu den freien Liganden zeigen die Palladium- und Platinkomplexe eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanz des Iminkohlenstoffatomss, die bei dem stark LEWIS-sauren Komplexfragment $[PdCl_2]$ mit etwa 14 ppm etwas größer ausfällt als bei den entsprechenden Pt-Komplexen (12-13 ppm). Die anderen Anionensignale unterliegen schwächeren Veränderungen, vor allem die Protonenresonanzen der Methylgruppen sind signifikant tieffeldverschoben.

Das Vorliegen eines NMR-aktiven Kerns mit Spin $S = ½$ (^{195}Pt) erlaubt für die Platinkomplexe eine direkte Beobachtung der elektronischen Situation des Metalls. Die Ergebnisse der ^{195}Pt-NMR-Messungen sind zusammen mit literaturbekannten Werten[112b] in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: ^{195}Pt-NMR-Resonanzen (DMSO-d_6, 298 K) von $PtCl_2$-Komplexen mit DAD- und DAD^S-Liganden.

	Substituenten an		^{195}Pt-NMR
	Aromat	Diimin	(δ/ppm)
[$PtCl_2$(2,6-Me_2-CF_3-DAD)]	2,6-Me_2	CF_3	–1183[a]
[$PtCl_2$(2,6-Me_2-H-DAD)]	2,6-Me_2	H	–2100[a]
[$PtCl_2$(2,6-Me_2-Me-DAD)]	2,6-Me_2	Me	–2179[a]
[BMMIM]$_2$[$PtCl_2$(2,6-Me_2-Me-DAD^S)] (**43**)	2,6-Me_2, 4-SO_3^-	Me	–2193
[BMMIM]$_2$[$PtCl_2$(2,4,6-Me_3-Me-DAD^S)] (**44**)	2,4,6-Me_3, 3-SO_3^-	Me	–2192
[BMMIM]$_2$[$PtCl_2$(2,6-*i*Pr_2-Me-DAD^S)] (**45**)	2,6-*i*Pr_2, 4-SO_3^-	Me	–2169

[a] Ref. [112b].

Es wird deutlich, dass der elektronische Effekt der unterschiedlichen Substitution an den Aromaten wesentlich geringer ausfällt als derjenige eines unterschiedlichen DAD-Rückgrates. Für letzteren Fall ist klar zu erkennen, dass elektronenziehende Reste eine höhere π-Acidität des Liganden nach sich ziehen und somit weniger elektronenreiche Platinzentren zur Folge haben. Für die Aromatensubstitution wird kein derart deutlicher Trend gefunden, vielmehr sind alle drei DAD^S-Komplexe dem analogen nicht-sulfonierten DAD-Komplex in elektronischer Hinsicht recht ähnlich. Da die Aromaten nahezu senkrecht auf der Ebene des Diimins stehen (vgl. dazu die XRD-Analysen unten), ist ein mesomerer, d. h. auf Konjugation beruhender Effekt ohnehin nicht zu erwarten. Der erwartete induktive Effekt wird hier möglicherweise durch die unterschiedliche sterische Situation der drei untersuchten DAD^S-Liganden überlagert.
In Analogie zu den nicht komplexierten Liganden zeigen auch die Dichloridokomplexe von Palladium und Platin die erwarteten Signale der Anionen und Kationen in ESI-Massenspektren mit negativer bzw. positiver Polarisation.

Kristallstrukturen

Die Kristallisationstendenz der Komplexe mit [BMMIM]$^+$-Kationen erwies sich als zu gering, um für eine Einkristallanalyse geeignete Kristalle erhalten zu können. Im Gegensatz dazu konnten vom bereits bekannten ($HNEt_3$)$_2$[$PdCl_2$(2,6-Me_2-Me-DAD^S)][75] Einkristalle ausreichender Qualität gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit Z = 4, es handelt sich um das erste kristallographisch charakterisierte Beispiel eines DAD^S-Komplexes. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 15 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel enthält Tabelle 14.
Der Dichloridokomplex zeigt eine näherungsweise quadratisch-planare Koordinationsgeometrie mit einem spitzen N–Pd–N-Winkel von etwa 80°. Durch die chelatisierende Metallkoordination wird im Gegensatz zu den freien Liganden eine *s-cis*-Konformation gefunden. Die Verdrehung der Aromaten gegen die Diiminebene ist mit 84° und 91° derjenigen in den freien DAD^S-Liganden ähnlich. Alle wesentlichen geometrischen Merkmale des Anions sind mit denen analoger Palladium-Dichloridokomplexe nicht-sulfonierter DAD-Liganden vergleichbar, z. B. [$PdCl_2$(2,6-*i*Pr_2-Me-DAD)][108] und [$PdCl_2$(2,6-*i*Pr_2-H-DAD)].[114] Erwartungsgemäß bilden die aciden Kationen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sulfonatresten aus (N…O = 299-

334 pm), es entsteht dadurch eine ähnliche Schichtstruktur abwechselnd polarer und unpolarer Bereiche wie bei den freien Liganden (vgl. Abbildung 14).

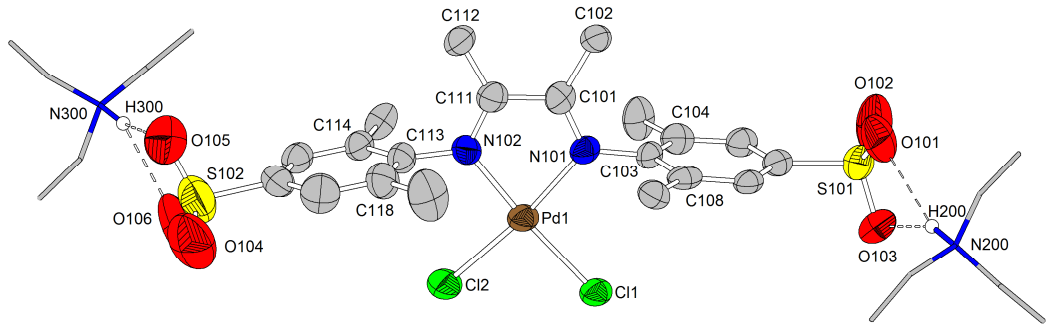


Abbildung 15: Molekülstruktur von $(HNEt_3)_2[PdCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$. Die stark beweglichen Kationen sind aus Übersichtsgründen als Stäbchenmodell dargestellt.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $(HNEt_3)_2[PdCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$.

Bindung	Länge/pm	Bindung	Länge/pm	Winkel	Größe/°
Pd1–N101	202.2(4)	C111–N102	129.5(6)	N101–Pd1–N102	79.5(2)
Pd1–N102	201.2(4)	C101–C111	148.4(8)	N101–Pd1–Cl1	95.4(2)
Pd1–Cl1	231.8(2)	N101–C103	140.8(7)	N102–Pd1–Cl2	94.3(2)
Pd1–Cl2	228.2(2)	N102–C113	143.4(7)	Cl1–Pd1–Cl2	91.1(1)
C101–N101	128.6(6)			C101–N101–Pd1	113.8(4)
				C111–N102–Pd1	116.0(4)
Torsionswinkel		Größe/°		C103–N101–Pd1	125.5(3)
N101–C101–C111–N102		3.0(6)		C113–N102–Pd1	124.0(3)
C101–N101–C103–C104		83.6(6)		C101–N101–C103	120.6(4)
C101–N101–C103–C108		98.0(5)		C111–N102–C113	119.9(4)
C111–N102–C113–C114		90.4(6)			
C111–N102–C113–C118		92.5(6)			

Der Versuch, den Platinkomplex **43** zu kristallisieren, ergab unerwarteterweise ein Nebenprodukt, das der Zusammensetzung $[BMMIM]_2[Fe(H_2O)_6][PtCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]_2 \cdot 4H_2O$ entspricht, d. h. eines der beiden $[BMMIM]^+$-Kationen wurde formal durch ein halbes Hexaquaeisen(II)-Kation ersetzt.[12] Die Quelle dieses in den NMR-Spektren nicht beobachteten Buntmetalls konnte nicht zweifelsfrei ermittelt werden, wahrscheinlich handelt es sich um eine entweder bereits im eingesetzten Edelmetallvorläufer vorhandene oder aus dem Spatelmaterial stammende Verunreinigung. Die Molekülstruktur der mit $Z = 2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisierenden Verbindung ist in Abbildung 16 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel enthält Tabelle 15.

[12] Die Identität des eingebauten Buntmetalls konnte an Hand der Kristallstruktur nicht vollständig zweifelsfrei ermittelt werden, allerdings ergeben sich für Fe^{2+} etwas bessere Zuverlässigkeitsfaktoren (*R*-Werte) als für das theoretisch ebenfalls denkbare Ni^{2+}. Ein nasschemischer Nachweis als Berliner Blau zeigte eine schwach blaugrüne Färbung, was angesichts der wahrscheinlich sehr geringen Metallkonzentration folgerichtig erscheint.

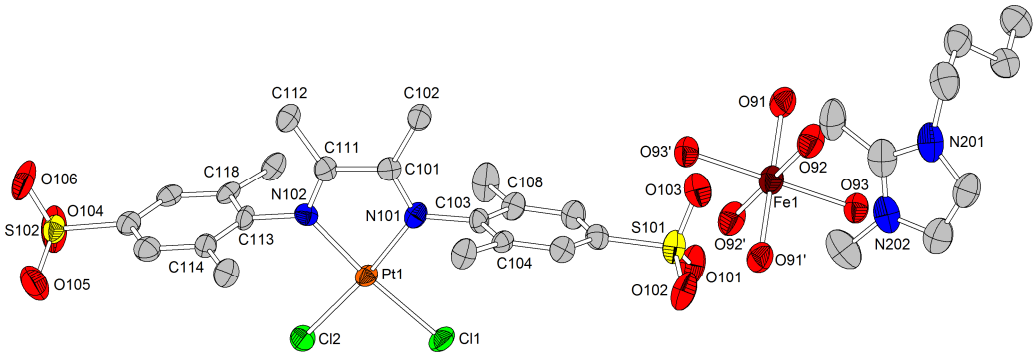


Abbildung 16: Molekülstruktur von $[BMMIM]_2[Fe(H_2O)_6][PtCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]_2 \cdot 4H_2O$. Zwei Moleküle Kristallwasser sind, ebenso wie das H-Brückennetzwerk, der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[BMMIM]_2[Fe(H_2O)_6][PtCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]_2 \cdot 4H_2O$.

Bindung	Länge/pm	Bindung	Länge/pm	Winkel	Größe/°
Pt1–N101	198.6(6)	C111–N102	129.4(8)	N101–Pt1–N102	78.9(2)
Pt1–N102	200.4(6)	C101–C111	147.2(10)	N101–Pt1–Cl1	95.8(2)
Pt1–Cl1	228.5(2)	N101–C103	145.4(9)	N102–Pt1–Cl2	95.5(2)
Pt1–Cl2	227.4(2)	N102–C113	143.9(8)	Cl1–Pt1–Cl2	89.8(1)
C101–N101	129.6(8)	<Fe1–O>[a]	212.9(6)[a]	C101–N101–Pt1	116.8(5)
				C111–N102–Pt1	115.8(5)
Torsionswinkel		Größe/°		C103–N101–Pt1	122.6(4)
N101–C101–C111–N102		0.4(9)		C113–N102–Pt1	124.8(4)
C101–N101–C103–C104		85.1(8)		C101–N101–C103	120.5(6)
C101–N101–C103–C108		96.3(8)		C111–N102–C113	119.3(6)
C111–N102–C113–C114		94.7(8)			
C111–N102–C113–C118		86.1(8)			

[a] Durchschnittlicher Wert.

Das Komplexanion der Verbindung zeigt große Ähnlichkeiten mit demjenigen des obengenannten Pd-Analogons, die Koordinationsumgebungen der beiden schweren Elemente der Gruppe 10 sind in guter Näherung identisch. Auch der nicht-sulfonierte Vergleichskomplex $[PtCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}H\text{-}DAD)]$[112b] weist ähnliche geometrische Parameter auf. Als größter Unterschied der Komplexanionen ist der Diederwinkel Diimin-Aromaten zu nennen: Während beim Palladiumkomplex beide Aromaten in Bezug auf eine idealisierte, orthogonale Stellung zum DAD-Rückgrat leicht in dieselbe Richtung gekippt sind, ist die entsprechende Verkippung beim Platinkomplex etwas ausgeprägter und vor allem für die beiden aromatischen Substituenten gegenläufig. Es ist anzunehmen, dass diese Winkeländerungen nur geringe Energieänderungen zur Folge haben, sodass Packungseffekte für die unterschiedlichen Konformationen verantwortlich sein könnten. Eine eingehendere Diskussion der verschiedenen Freiheitsgrade von chelatisierenden, aromatischen DAD-Liganden findet sich in Abschnitt 5.3.4.

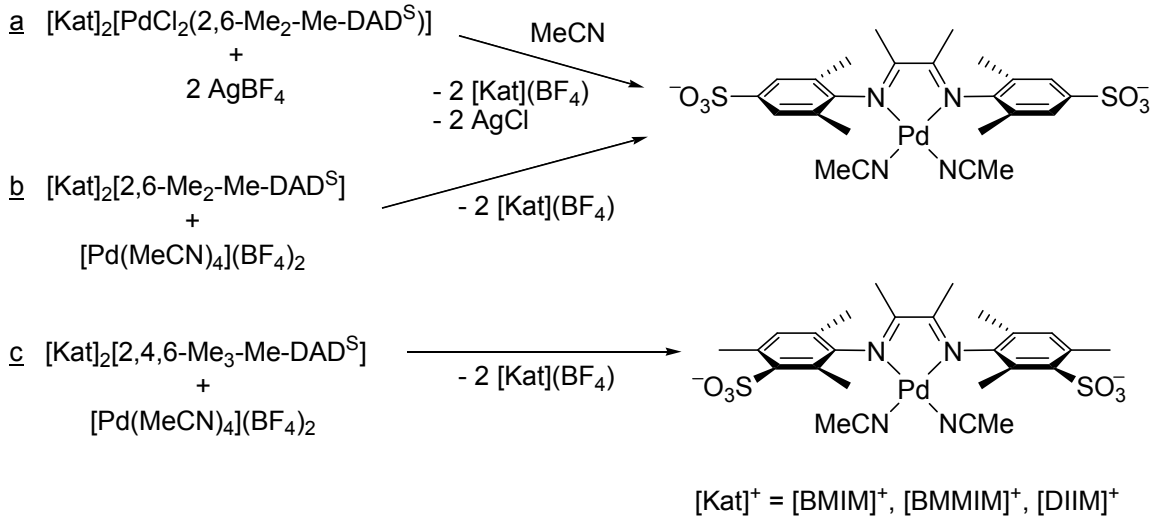
Erwartungsgemäß zeigt auch diese Kristallstruktur abwechselnd durch Wasserstoffbrücken unterstützte polare und unpolare Schichten.

3.3.3 Komplexe mit kationischen Palladium(II)-Komplexfragmenten

Da Palladiumdichlorido-Komplexe eine hohe Stabilität aufweisen, ist für katalytische Anwendungen eine Aktivierung erforderlich. Sollten hingegen Komplexe mit (zweifach) kationischem Metallzentrum synthetisch zugänglich sein, so ist für diese eine deutlich gesteigerte Reaktivität zu erwarten, weshalb die Darstellung von Pd(II)-DAD^S-Komplexen ohne anionische Liganden untersucht wurde.

Syntheseversuche

Um zwitterionische Bis(acetonitril)-Komplexe der Art [Pd(MeCN)$_2$(DAD^S)] darzustellen, wurden zwei Synthesestrategien verwendet (Schema 34).



Schema 34: Darstellungsversuche für Komplexe der Art [Pd(MeCN)$_2$(DAD^S)].

Sowohl die Chloridabstraktion mit Silbertriflat oder –tetrafluoroborat (a) als auch die Verwendung eines Tetrakis(acetonitril)-Vorläufers (b)[115] ergaben mit dem Anion [2,6-Me$_2$-Me-DAD^S]$^{2-}$ schwerlösliche, gelbe Niederschläge. Durch die geringe Löslichkeit konnten weder in CD_3CN noch in DMSO-d_6 NMR-Spektren aufgenommen werden, auch eine massenspektrometrische Analyse durch ESI-MS ergab keine aussagekräftigen Spektren. Die Umsetzung eines DAD^S-Liganden mit dem Anion [2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S]$^{2-}$ gemäß c führte hingegen zu einem Produkt, das zumindest für ^{1}H-NMR-Spektroskopie ausreichend löslich ist und im zugehörigen Spektrum die erwarteten Signale zeigt (Abbildung 17). Die massenspektrometrische Charakterisierung war allerdings auch in diesem Fall nicht erfolgreich. Allen genannten Reaktionen ist gemeinsam, dass als gut lösliches Nebenprodukt ein Salz des jeweiligen Kations mit OTf^- bzw. BF_4^- als Gegenion gefunden wird, während das weniger lösliche Hauptprodukt nahezu keine Kationensignale mehr aufweist.

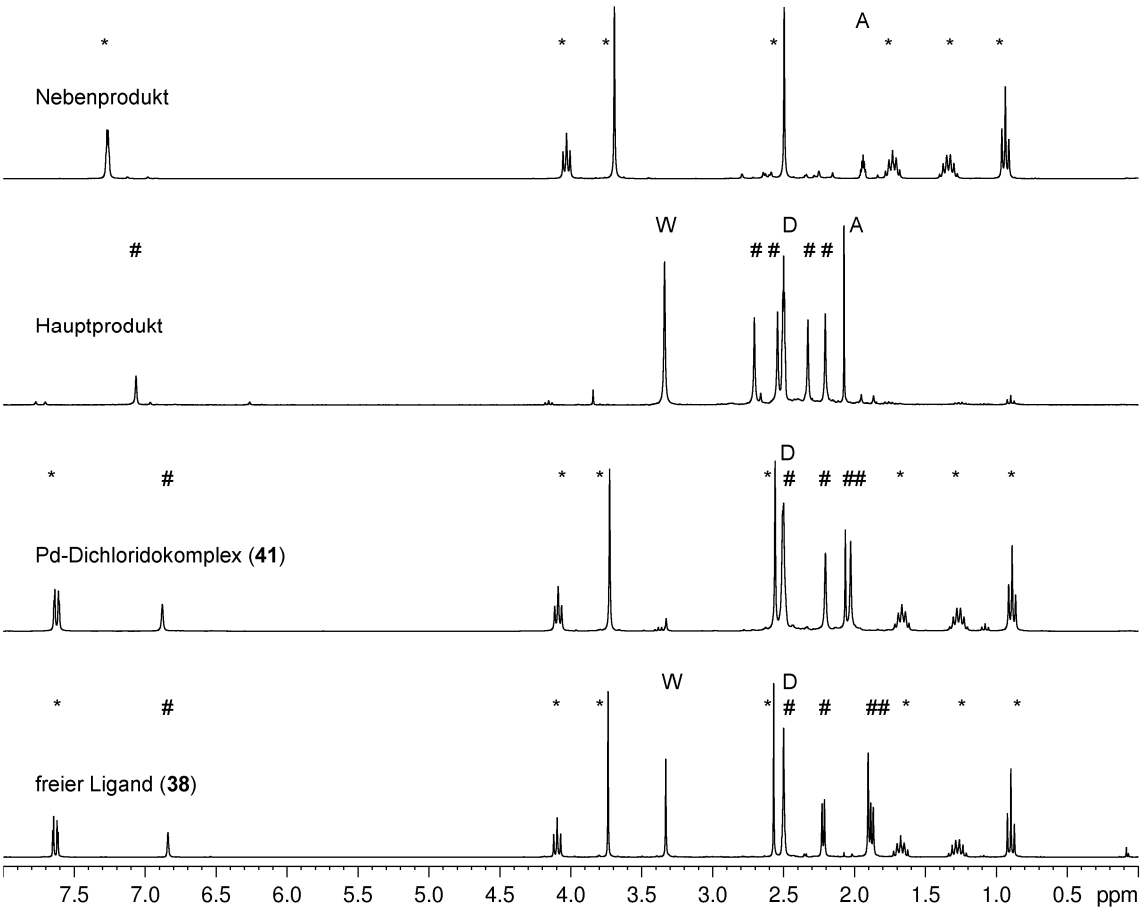


*Abbildung 17: ^{1}H-NMR-Spektren (298 K) von **38**, **41**, dem Hauptprodukt gemäß Schema 34c (DMSO-d_6) sowie dem Nebenprodukt [BMMIM](BF$_4$) (CD$_3$CN). Gekennzeichnet sind die Signale des Kations (*), des DAD^S-Anions (#) sowie der Lösungsmittel DMSO (D), Wasser (W) und Acetonitril (A), letztere liegen zum Teil in deuterierter Form vor. Die leicht differierenden Kationensignale des Nebenprodukts sind auf das unterschiedliche Lösungsmittel zurückzuführen.*

Die experimentellen Befunde legen den Schluss nahe, dass zwitterionische – und dadurch wenig lösliche – Produkte mit dem Komplexfragment $[Pd(DAD^S)]^0$ gebildet wurden. Da eine zweifelsfreie Identifizierung der Verbindungen jedoch auf Grund ihrer ungünstigen Löslichkeitseigenschaften nicht möglich war, ist die Summenformel $[Pd(MeCN)_2(DAD)^S]$ lediglich als wahrscheinliche Hypothese zu betrachten. Der Versuch, durch langsames Ineinanderdiffundieren verdünnter Eduktlösungen Einkristalle zu züchten, führte zu mikrokristallinem Pulver (vgl. aber unten!). Eine Verfeinerung dieser Technik scheint jedoch vielversprechend für eine eindeutige Identifizierung der Produkte zu sein, darüber hinaus könnten andere Substitutionsmuster am DAD^S-Liganden hilfreich sein, um eine bessere Löslichkeit zu vermitteln.

Als zweites Strukturmotiv wurden homoleptische Palladiumkomplexe untersucht, d. h. solche mit der generellen Zusammensetzung $[Kation]_2[Pd(DAD^S)_2]$. Unter den in Schema 34 b und c angegebenen Bedingungen, jedoch mit angeglichener Stöchiometrie, wurde allerdings kein identifizierbares Einzelprodukt, sondern ein Gemisch aus den oben beschriebenen Produkten und überschüssigem freiem DAD^S-Liganden erhalten. Da auch in der Literatur keine homoleptischen Palladium-DAD-Komplexe mit funktionalisierten Aromaten beschrieben sind,

steht zu vermuten, dass die sterische Abstoßung der Methylgruppen in 2- und 6-Position die Bildung derartiger Komplexe verhindert.

Bei dem Versuch, ein nach Schema 34 a erhaltenes Rohprodukt in Wasser zu lösen und so das Nebenprodukt Silberchlorid abzutrennen, wurden aus der wässrigen Lösung Kristalle des korrespondierenden Diaquakomplexes erhalten (vgl. unten). Der Versuch einer gezielten Synthese durch Umsetzungen gemäß Schema 34 a und b in Wasser statt Acetonitril ergab erneut gelbe, schwerlösliche Feststoffe, mit denen keinerlei Spektroskopie in Lösung möglich war. Auch die isolierten Kristalle konnten nicht wieder in Lösung gebracht werden, zudem sind die minimalen Signale der Protonenspektren der unterschiedlichen Versuche uneinheitlich und lassen Zersetzungsreaktionen vermuten. Ähnlich den Acetonitrilkomplexen scheinen auch die Diaquakomplexe zwar bereitwillig gebildet zu werden, sie sind jedoch durch ihre zwitterionische Natur und die damit verbundene Schwerlöslichkeit einer genauen Charakterisierung kaum zugänglich. Eine weitere Untersuchung dieser Verbindungen könnte dennoch lohnend sein, zumal neuere Studien von LABINGER, BERCAW und Mitarbeitern zeigen, dass Komplexe der Typen $[M(H_2O)(DAD)]^{2+}$ und $[\{M(DAD)\}_2(\mu\text{-}OH)_2]^{2+}$ (M = Pd, Pt) interessante Eigenschaften bezüglich der C–H-Aktivierung in allylischer und benzylischer Stellung haben, was z. B. für eine katalytische, aerobe Oxidation von Cyclohexen zu Benzol genutzt werden kann.[116]

Kristallstruktur von $[Pd(H_2O)_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]\cdot 5H_2O$

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 gezeigt, Tabelle 16 enthält ausgewählte Bindungslängen und –winkel.

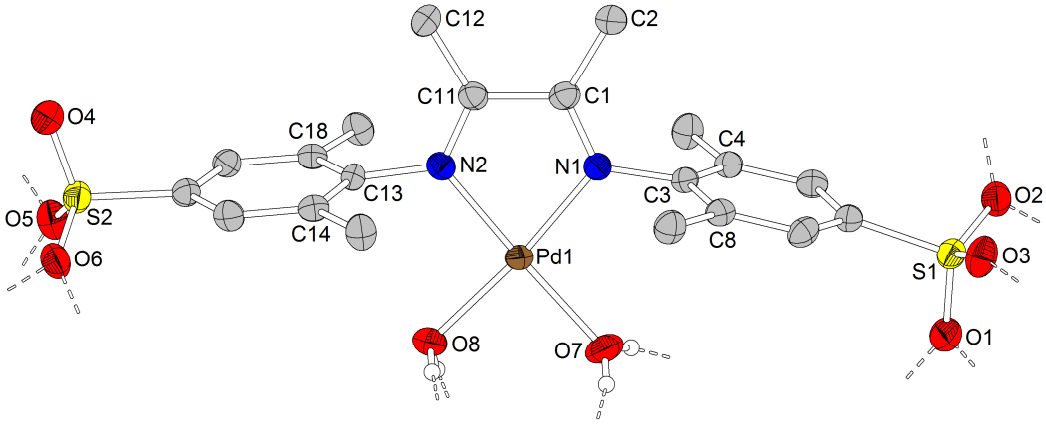


Abbildung 18: Molekülstruktur von $[Pd(H_2O)_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]\cdot 5H_2O$. Aus Übersichtsgründen ist das Kristallwasser nicht gezeigt, gestrichelte Linien deuten Wasserstoffbrücken an.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von [Pd(H_2O)$_2$(2,6-Me_2-Me-DAD^S)]·5H_2O.

Bindung	Länge/pm	Bindung	Länge/pm	Winkel	Größe/°
Pd1–N1	198.4(3)	N2–C11	129.6(4)	N1–Pd1–N2	80.1(1)
Pd1–N2	197.6(2)	C1–C11	148.7(4)	N1–Pd1–O7	96.5(1)
Pd1–O7	203.2(2)	N1–C3	143.7(4)	N2–Pd1–O8	94.0(1)
Pd1–O8	203.0(2)	N2–C13	143.7(4)	O7–Pd1–O8	89.4(1)
N1–C1	129.7(4)			C1–N1–Pd1	115.7(2)
				C11–N2–Pd1	115.7(2)
Torsionswinkel	Größe/°			C3–N1–Pd1	121.3(2)
N1–C1–C11–N2	1.9(4)			C13–N2–Pd1	122.7(2)
C1–N1–C3–C4	85.7(4)			C1–N1–C3	123.0(3)
C1–N1–C3–C8	97.6(4)			C11–N2–C13	121.3(2)
C11–N2–C13–C14	95.2(3)				
C11–N2–C13–C18	85.4(4)				

Die Komplexgeometrie der Verbindung ist als quadratisch-planar zu beschreiben, es werden ähnliche geometrische Parameter wie bei dem obengenannten Dichloridokomplex gefunden. Als einzige nennenswerte Abweichung fällt die Pd-N-Bindungslänge auf, die im Diaquakomplex durchschnittlich etwa 4 pm kürzer ist als im Dichloridokomplex. Sie stimmt damit, ebenso wie die Pd-O-Bindungslänge, fast exakt mit den für das bislang einzige andere Beispiel eines Palladium-Diaqua-DAD-Komplexes, [Pd(H_2O)$_2$(3,5-*t*Bu_2-Me-DAD)](BF_4)$_2$,[116c] gefundenen Werten überein.

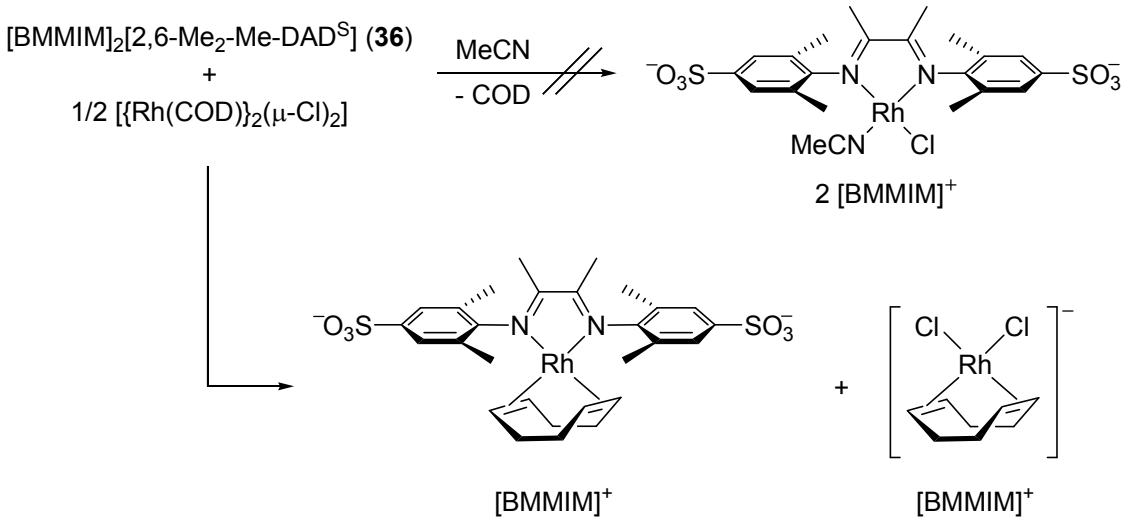
Das zwitterionische Komplexteilchen ist im Kristallverbund an einer Reihe von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, die mit den fünf Äquivalenten Kristallwasser sowie den Aqualiganden und Sulfonatgruppen benachbarter Moleküle aufgebaut werden. Anders als bei den meisten bisher beschriebenen DAD^S-haltigen Strukturen (vgl. oben) treten keine abwechselnd lipophilen und hydrophilen Schichten auf.

3.3.4 Rhodium(I)-Komplexe

Als weiteres katalyserelevantes Edelmetall mit d^8-Elektronenkonfiguration wurde Rhodium(I) untersucht. Es stellte sich hier insbesondere die Frage, ob die Kombination aus einfach positivem Metallzentrum und dianionisch funktionalisiertem Liganden zu speziellen Erfordernissen für die selektive Komplexsynthese führt.

Komplexsynthese

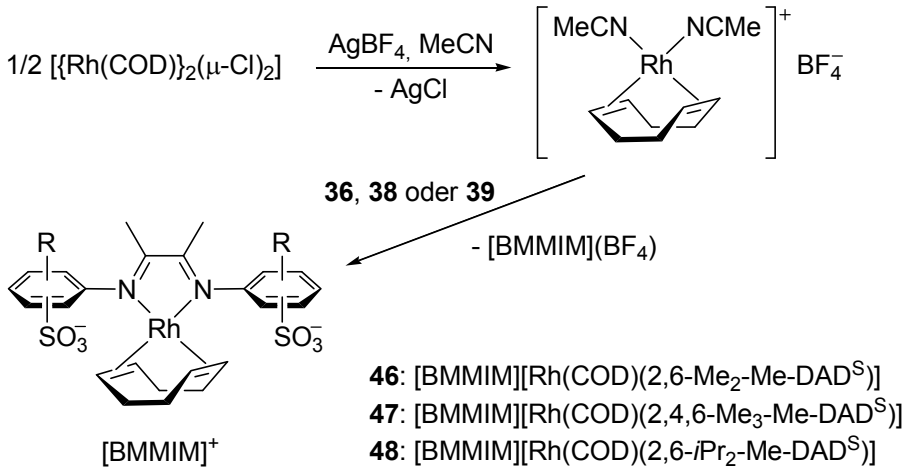
Zunächst wurde versucht, durch Reaktion von dimerem [{Rh(COD)}$_2$(μ-Cl)$_2$] mit dem DAD^S-Liganden **36** in Acetonitril unter Freisetzung des Cyloocta diens einen Komplex der Zusammensetzung [BMMIM]$_2$[RhCl(2,6-Me_2-Me-DAD^S)(MeCN)] darzustellen (Schema 35).



*Schema 35: Reaktion von **36** mit [{Rh(COD)}$_2$(μ-Cl)$_2$].*

Entgegen der Erwartung wurde jedoch keine Olefineliminierung beobachtet, sondern lediglich eine (asymmetrische) Spaltung der Chloridobrücken des Metallvorläufers, die zu zwei Komplexen mit [Rh(COD)]-Fragment führt. Eines dieser Fragmente wird durch den DAD^S-Liganden, das andere durch die Chloridoliganden des Edukts abgesättigt. Die Identifizierung der gezeigten Spezies beruht primär auf hochaufgelösten ESI-Massenspektren, allerdings wurde für ungeladene DAD-Liganden bereits eine vergleichbare Reaktivität berichtet,[117] dabei wurden auch Ligandenaustauschgleichgewichte und an zwei Rhodium(I)-Zentren jeweils monodentat gebundene DAD-Liganden beobachtet.

Da die Bildung eines Komplexes der Art [Rh(COD)(DAD^S)]$^-$ offenbar bereitwillig erfolgt, wurde anschließend die gezielte Synthese dieser Verbindungen in Angriff genommen (Schema 36).

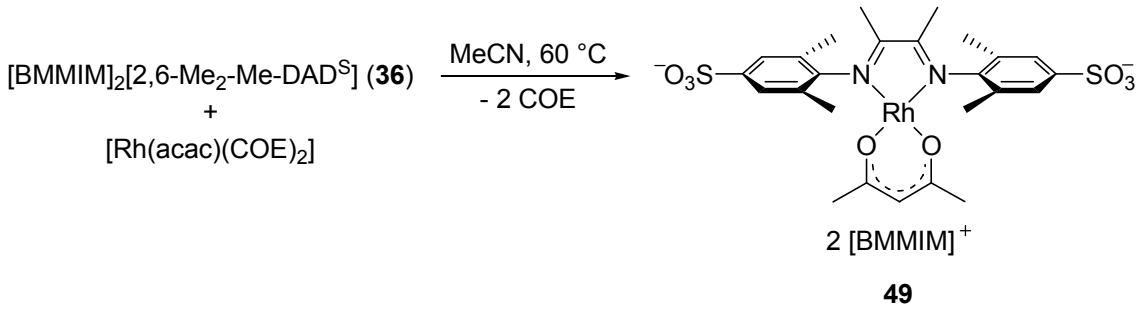


Schema 36: Synthese von Komplexen des Typs [BMMIM][Rh(COD)(DAD^S)].

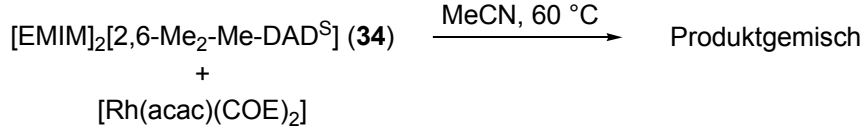
In Anlehnung an literaturbekannte Verfahren[118] wurde dazu zunächst aus [{Rh(COD)}$_2$(μ-Cl)$_2$] und $AgBF_4$ in Acetonitril ein labiles Acetonitriladdukt erzeugt, das *in situ* mit dem jeweiligen DAD^S-Liganden glatt unter Bildung der gewünschten Komplexe **46**-**48** reagierte. Da es sich um einen monoanionischen Komplex handelt, ist die stöchiometrische Bildung ionischer Nebenprodukte in diesem Fall prinzipiell unumgänglich, das hier anfallende [BMMIM](BF_4) konnte

durch Waschen mit dem mäßig polaren Gemisch Dichlormethan/Diethylether (1:1) entfernt werden.

Als Beispiel eines neutralen Rh(I)-Komplexfragments, das durch Protonierung in eine katalytisch aktive Spezies überführt werden kann, wurde [Rh(acac)] gewählt, prominentestes Startmaterial ist in diesem Fall $[Rh(acac)(COE)_2]$[119] (COE = *cis*-Cycloocten).



49



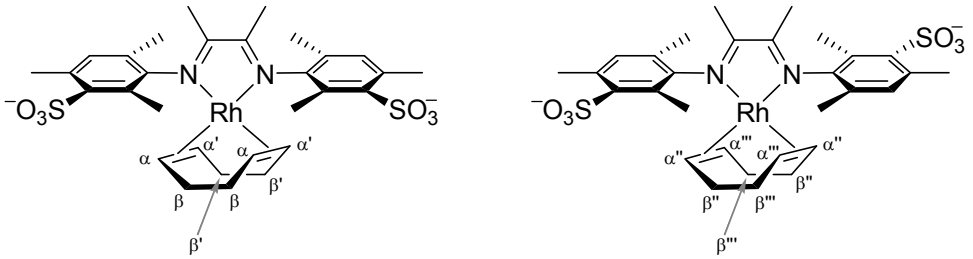
Schema 37: Reaktionen mit [Rh(acac)(COE)] und DAD^S-Liganden.

Die in Schema 37 gezeigte Reaktion dieses labilen Vorläuferkomplexes mit dem DAD^S-Liganden **36** bei 60 °C in Acetonitril liefert selektiv den gewünschten Komplex **49**, die entsprechende Umsetzung von **34** hingegen führt zu einem Produktgemisch. Als wahrscheinliche Ursache für diesen subtilen Effekt, der offensichtlich von der Wahl des Kations abhängt, wird die Tendenz von 2*H*-Imidazoliumionen, *N*-heterozyklische Carbenkomplexe zu bilden, angenommen. Durch eine Gleichgewichtsreaktion zwischen (basischem) Acetylacetonat und (schwach saurem) Imidazoliumion kann anteilig ein Carben gebildet werden, das direkt vom Edelmetall komplexiert wird. Dieser Reaktionspfad ist für das wesentlich weniger acide 2-Methylimidazoliumion versperrt, sodass mit **36** als Edukt keine Nebenreaktionen auftreten.

Die COD-Komplexe **46**-**48** liegen als olivgrüne Feststoffe vor, wohingegen der acac-Komplex **49** eine rostrote Farbe besitzt. Die Komplexe sind im trockenen Zustand an Luft stabil, aus Lösungen scheidet sich bei Luftkontakt langsam (im Verlauf von Tagen) metallisches Rhodium ab.

Spektroskopische Charakterisierung

Während die Komplexe **46**, **48** und **49** mit 2,6-Dialkyl-4-sulfonatophenyl-Substituenten wie auch die freien Liganden und Dichloridokomplexe symmetrische NMR-Spektren mit einem Signalsatz zeigen, ist dies für den Mesitylamin-basierten Komplex **47** nicht der Fall. Obwohl auch die Signale des DAD^S-Liganden betroffen sind, werden die Unterschiede vor allem an Hand der COD-Resonanzen deutlich (Schema 38).



Schema 38: Mögliche Stereoisomere von ***47****.*

In den C_{2v}-symmetrischen Komplexen **46** und **48** sind alle vier α-ständigen COD-Kohlenstoffatome magnetisch äquivalent, ebenso alle vier β-ständigen C-Atome. Somit werden im ^{13}C-NMR-Spektrum zwei Resonanzen beobachtet, von denen die olefinische bei etwa 89 ppm durch eine $^{1}J_{RhC}$-Kopplung von 11-12 Hz zu einem Dublett aufgespalten ist, was auch bei ähnlichen Rhodium-COD-Komplexen beobachtet wird.[117] Im Protonenspektrum dieser beiden Verbindungen werden drei breite Signale gleicher Intensität gefunden, die den jeweils untereinander äquivalenten *exo*-ständigen, *endo*-ständigen und olefinischen Protonen entsprechen. Für den unsymmetrisch substituierten Komplex **47** hingegen existieren zwei unterschiedliche Rotamere, in denen jeweils zwei unterscheidbare α- und β-Kohlenstoffe auftreten. Die dadurch maximal mögliche Vervierfachung des COD-Signalsatzes wird jedoch nicht beobachtet, vielmehr können nur je zwei olefinische Protonen- und Kohlenstoffresonanzen unterschieden werden. Die weitere Aufspaltung der Signale ist entweder durch eine Drehbarkeit der Aromaten um die C_{ipso}–N-Achse, die *syn*-**47** und *anti*-**47** ineinander überführen würde, oder aber durch die weitgehend identische lokale Umgebung der fraglichen Atome in den erhaltenen Spektren nicht aufgelöst.
Bezüglich der elektronischen Situation in den koordinierten DAD^{S}-Liganden ist festzustellen, dass die Rhodium-COD-Komplexe nahezu dieselben Resonanzen der Iminkohlenstoffatome aufweisen wie die Palladium-Dichloridokomplexe. Der Acetylacetonat-Komplex **49** hingegen zeigt das entsprechende Signal bei 162.5 ppm und damit etwa 19 ppm bei höherem Feld, es ist sogar eine Abschirmung im Vergleich zum freien Liganden zu beobachten (δ = 167.6 ppm, vgl. Tabelle 11). Darüber hinaus zeigt auch das Protonensignal der Imin-Methylgruppe eine deutliche Hochfeldverschiebung (δ = 0.30 ppm), die bei den anderen Komplexen nicht beobachtet wird. Dieser erhebliche Unterschied ist auf die Natur der jeweiligen Coliganden zurückzuführen und lässt außerdem eine differierende Reaktivität der Komplexe vermuten, so sollten die elektronenarmen COD-Komplexe auf assoziativem Wege Ligandsubstitutionen eingehen können, während der elektronenreiche acac-Komplex eher durch LEWIS- oder BRØNSTED-Säuren angegriffen (und damit aktiviert) werden wird. Die Resonanzen des Acetylacetonats selbst entsprechen in etwa denjenigen analoger PyCa-Komplexe,[120] mit DAD-Liganden wurde bislang nur ein Beispiel in der Literatur beschrieben.[121]

3.3.5 Nickel(II)- und Cobalt(II)-Komplexe

Als Beispiel katalytisch aktiver 3d-Metallkomplexe wurde die Synthese von Nickel(II)- und Cobalt(II)-Dihalogenidokomplexen mit DAD^S-Liganden untersucht.

Syntheseversuche

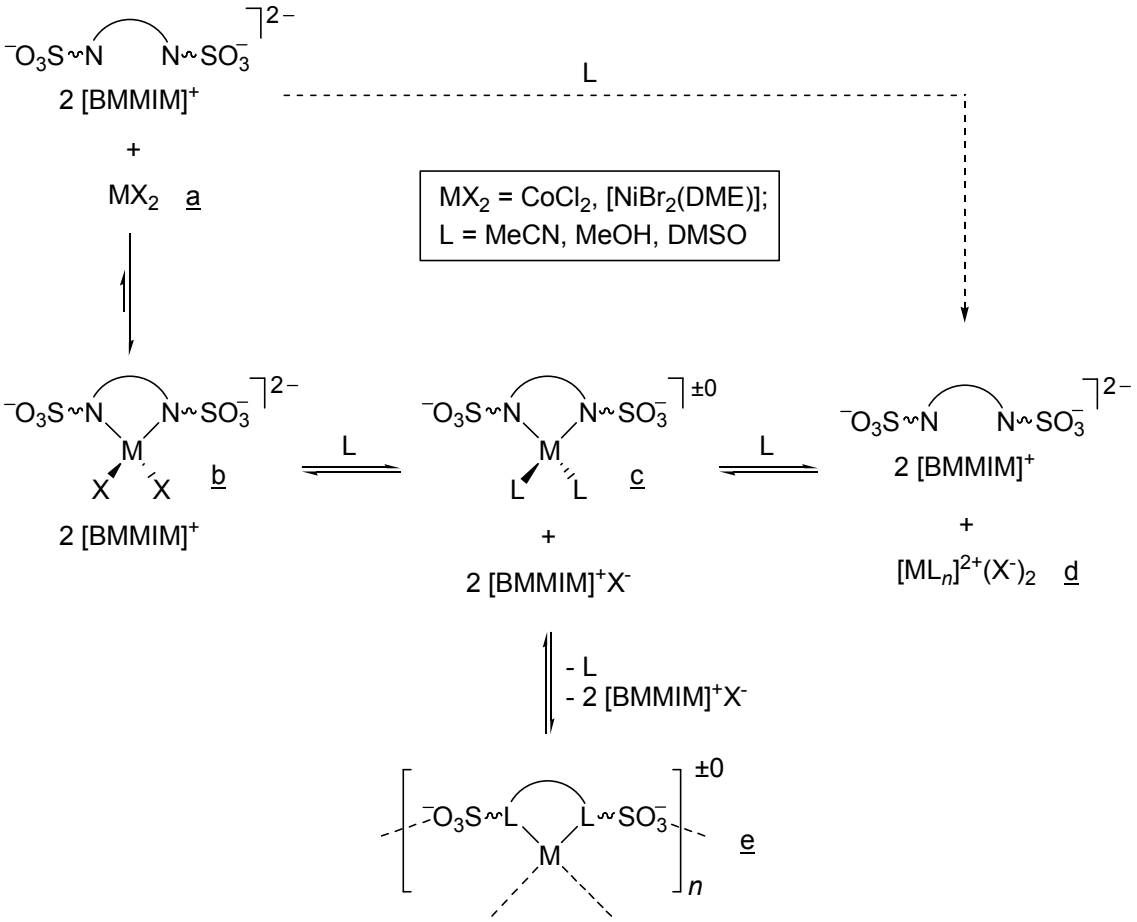
Die übliche Synthesemethode zur Darstellung von Dihalogenidokomplexen der Art $[MX_2(DAD)]$ (M = Co, Ni; X = Cl, Br) besteht in der Umsetzung des gewünschten Liganden mit CoX_2 bzw. $[NiX_2(DME)]$ in einem organischen Lösungsmittel, wobei die Zielverbindung entweder direkt als Niederschlag erhalten wird oder durch Umkristallisieren des durch Einengen erhaltenen Rohprodukts isoliert werden kann. Das eingesetzte Lösungsmittel ist dabei recht variabel, es wurden für die Cobalt(II)-Komplexe u. a. THF,[122] Dichlormethan,[123] Aceton[124] und Ethanol[125] verwendet, für die Nickel(II)-Komplexe wird meist Dichlormethan[126] gewählt, es kamen jedoch auch Aceton[127] und andere Lösungsmittel zum Einsatz. Da die ionischen DAD^S-Liganden polare Lösungsmittel erforderlich werden lassen, wurden hier Umsetzungen in Acetonitril, Methanol und Dichlormethan getestet (Tabelle 17).

Tabelle 17: Syntheseversuche zu DAD^S-Dihalogenidokomplexen von Nickel(II) und Cobalt(II).

Versuchs-nr.[a]	Metallvorläufer	Lösungsmittel	Farbe des Niederschlags	^{1}H-NMR (DMSO-d_6)
I	$[NiBr_2(DME)]$	MeCN	gelb	$[DAD^S]^{2-}$ und MeCN
II	$[NiBr_2(DME)]$	MeOH	gelb	$[DAD^S]^{2-}$ und MeOH
III	$[NiBr_2(DME)]$	CH_2Cl_2	braun	$[DAD^S]^{2-}$ und $[BMMIM]^+$ (1:2)
IV	$CoCl_2$	MeOH	lachsfarben[b]	$[DAD^S]^{2-}$ und MeOH
V	$CoCl_2$	CH_2Cl_2	grün	$[DAD^S]^{2-}$ und $[BMMIM]^+$ (1:2)

[a] Generelle Bedingungen: $[BMMIM]_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S] (**36**) und der jeweilige Metallvorläufer wurden im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur über Nacht im angegebenen Lösungsmittel umgesetzt, der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und untersucht. [b] Niederschlag wurde erst nach Kühlen auf –30 °C erhalten, beim Trocknen Farbwechsel nach blaugrau.

Es zeigt sich deutlich, dass im vorliegenden Fall eine erhebliche Abhängigkeit der Reaktivität vom verwendeten Lösungsmittel vorliegt. Dabei ist zunächst zu berücksichtigen, dass es sich bei beiden Zielverbindungen um paramagnetische *high-spin*-Komplexe handelt, deren NMR-Signale meist über einen breiten Verschiebungsbereich gestreut vorliegen, stark verbreitert sind und im Vergleich zu diamagnetischen Verbindungen wenig intensiv ausfallen. Es ist also anzunehmen, dass bei gleichzeitigem Vorliegen diamagnetischer und paramagnetischer Spezies erstere die aufgenommenen Spektren dominieren werden. In allen Fällen werden die Signale des DAD^S-Anions in guter Näherung isochron zu denjenigen des freien Liganden gefunden, was darauf hindeutet, dass im (vergleichsweise) stark koordinierenden Lösungsmittel DMSO unabhängig von der genauen Natur des Buntmetallkomplexes eine vollständige Dekomplexierung erfolgt. Unter diesen Annahmen kann das beobachtete Verhalten zufriedenstellend mit den in Schema 39 gezeigten Reaktionen erklärt werden.



Schema 39: Vermutliche Reaktionspfade im System MX_2/$[DAD^S]^{2-}$/Solvens.

Die gewünschte Reaktion überführt das Edukt a in den Dihalogenidokomplex b. Die Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Versuche III und V in diesem Sinne erfolgreich verlaufen sind und die Zielverbindungen erzeugt wurden. Dafür spricht einerseits die Farbe der erhaltenen Feststoffe, die für ähnliche DAD-Komplexe analog beschrieben wurde, und andererseits das Vorliegen von DAD^S-Anionen und Imidazoliumkationen im korrekten Verhältnis von 1:2. Da das Edukt wegen seiner geringen Löslichkeit in Dichlormethan allerdings zum Teil suspendiert vorlag, ist die Vollständigkeit der Umsetzung nicht trivial abzuschätzen, zumal die obengenannte Dekomplexierung in DMSO-d_6 diese Information zerstört. Somit wäre theoretisch auch denkbar, dass im Wesentlichen keine Reaktion abläuft und nur eine Komplexierung des Metallkations (d) beim Lösen im NMR-Solvens DMSO-d_6 stattfindet (gestrichelter Pfeil). Der deutliche Farbumschlag bei beiden Versuchen (III und V) und die Ähnlichkeit zu einer größeren Anzahl analog dargestellter Verbindungen lassen diese Variante jedoch wenig wahrscheinlich erscheinen.

Zunächst unerwartet ist das Reaktionsverhalten bei Verwendung der koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril und Methanol. In allen drei Fällen (Versuche I, II und IV) wurden Produkte erhalten, die keine Kationensignale in den NMR-Spektren zeigen, wohl aber solche des DAD^S-Anions. Dies deutet darauf hin, dass die Halogen-Metallbindungen im Edukt a oder im Primärprodukt b solvolysiert wurden und das nunmehr zweifach positiv geladene Metall-Komplexfragment den Ladungsausgleich zum Ligand-Dianion gewährleistet. Diese Deutung wird

durch die Beobachtung gestützt, dass das Produkt aus Versuch I keine Fällung von AgBr mit einer wässrigen Silbernitratlösung ergab. Die geringe Löslichkeit der Niederschläge aus den Versuchen I und II spricht für das Vorliegen zwitterionischer Spezies, denkbar sind hier ein Solvensaddukt der Art $[ML_n(DAD^S)]$ ($n \geq 2$; c) oder ein Koordinationspolymer, bei dem die freien Koordinationsstellen am Metall durch benachbarte Sulfonatreste abgesättigt werden (e). Die deutlich bessere Löslichkeit des Produktes aus Versuch IV, das erst durch Kühlen des Reaktionsgemisches erhalten wurde, kann hingegen als Hinweis auf eine salzartige Verbindung mit vollständig solvatisiertem Metallion (d) gewertet werden. Auch die beobachtete Farbänderung im Vakuum kann auf diese Weise als (teilweiser) Verlust der Solvenshülle erklärt werden (vgl. die Trocknung von $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ durch Evakuieren). Die unten beschriebene Kristallstruktur, die vom Reaktionsprodukt gewonnen werden konnte, belegt diese Sichtweise.
Die inhärente Kombination aus Labilität und Paramagnetismus führt zu Schwierigkeiten bei der eindeutigen Identifizierung der Zielverbindungen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in den Versuchen III und V die Produkte $[BMMIM]_2[NiBr_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$ und $[BMMIM]_2[CoCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$ gebildet wurden, ein eindeutiger Nachweis steht allerdings noch aus. Die geringe Löslichkeit der Produkte in nichtkoordinierenden Solventien verhinderte eine Gewinnung von Einkristallen, ESI-MS ergab lediglich Signale des freien Liganden. In der Literatur wird als ausschlaggebende Charakterisierung zuweilen die IR-Bande der Imin-Streckschwingung angegeben, was angesichts der meist komplexen Spektren etwas gewagt erscheint.

Kristallstruktur von $[Co(MeOH)_6][2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]\cdot 2MeOH$

Aus der Mutterlauge von Versuch IV (Tabelle 17) konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden. Die Molekülstruktur der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit $Z = 2$ kristallisierenden Verbindung ist in Abbildung 19 gezeigt, Tabelle 18 enthält wichtige Bindungslängen und –winkel.

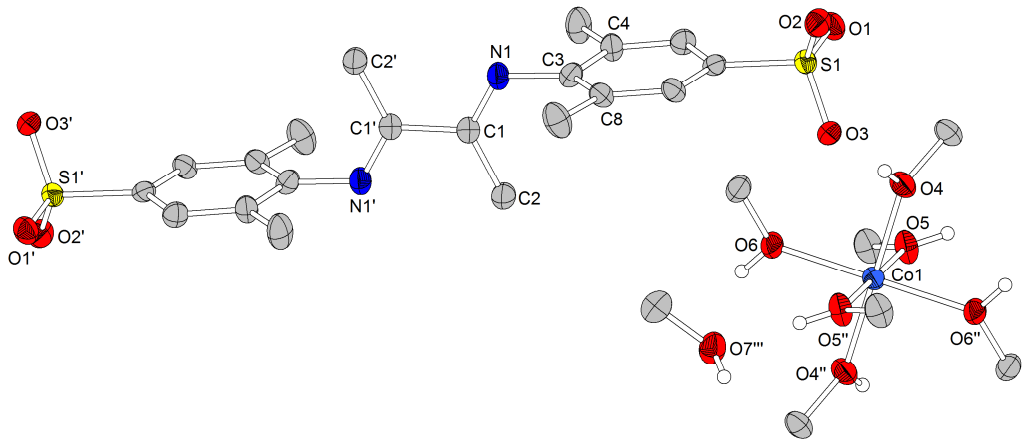


Abbildung 19: Molekülstruktur von $[Co(MeOH)_6][2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]\cdot 2MeOH$. Wasserstoffbrücken sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[Co(MeOH)_6][2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]\cdot 2MeOH$.

Bindung	Länge/pm	Winkel	Wert/°	Torsionswinkel	Wert/°
C1–N1	127.9(6)	C1–N1–C3	119.9(4)	N1–C1–C1'–N1'	180[b]
C1–C1'	150.6(9)	N1–C1–C1'	116.9(5)	C2–C1–C1'–C2'	180[b]
C1–C2	149.5(6)	N1–C1–C2	125.8(4)	C1–N1–C3–C4	94.6(5)
N1–C3	140.7(6)	C2–C1–C1'	117.3(5)	C1–N1–C3–C8	91.1(5)
<Co1–O>[a]	207.6(3)[a]				

[a] Durchschnittlicher Wert. [b] Bedingt durch die Kristallsymmetrie.

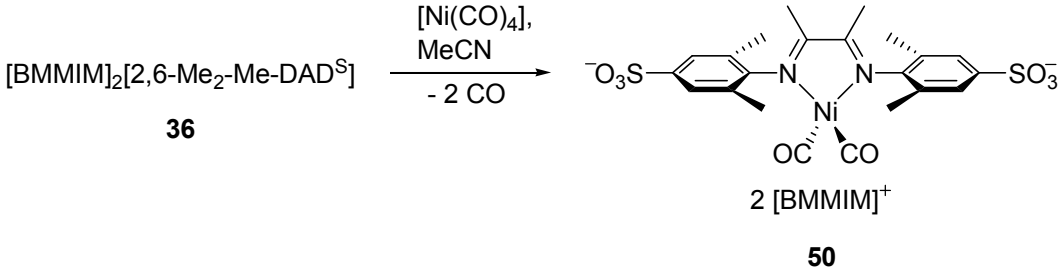
Wie auch in allen anderen Kristallstrukturen freier DAD^S-Liganden (vgl. Abschnitt 3.3.1) liegt das Ligand-Dianion auf einem Inversionszentrum, was zu einer idealen *s-trans*-Konformation führt. Alle geometrischen Parameter gleichen den in Tabelle 12 angegebenen, lediglich die Bindungslänge N1–C3 fällt geringfügig (ca. 2 pm) kürzer aus als in den dort diskutierten Beispielen. Das Komplexkation zeigt ebenfalls Inversionsymmetrie, es weist einen nahezu ideal oktaedrischen Bau (Winkel O–Co1–O = 86-94°) und Co–O–Bindungslängen auf, die durchschnittlich 2 pm kürzer als in $[Co(EtOH)_6][CoCl_4]$[128] sind. Wie an anderen Beispielen bereits gezeigt, treten auch in dieser Struktur abwechselnde Schichten polarer und unpolarer Natur auf, wobei erstere durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden.

3.3.6 Nickel(0)-Dicarbonylkomplexe

Neben DAD-Komplexen des zweiwertigen Nickels stellen auch solche mit der formalen Oxidationsstufe 0 eine gut erforschte Verbindungsklasse dar. Zusätzlich zu katalytischen Anwendungen[129] wurde die auf MLCT-Übergängen beruhende Photochemie dieser Komplexe näher untersucht[130] (vgl. dazu auch die analogen Mo(0)-Komplexe im folgenden Abschnitt sowie in Kapitel 5). Die Schwingungsfrequenzen der Carbonylbanden in Dicarbonylkomplexen der allgemeinen Form $[Ni(CO)_2L_2]$ sind überdies ein gängiger Indikator für die elektronischen Eigenschaften der Coliganden.

Komplexsynthese

Dicarbonylkomplexe der Art $[Ni(CO)_2(DAD)]$ können in vielen Fällen bequem durch Reaktion von Nickeltetracarbonyl mit dem jeweiligen Liganden in einem inerten Lösungsmittel dargestellt werden (vgl. aber unten).[131] Der Versuch, den DAD^S-Liganden **36** in Dichlormethan mit $[Ni(CO)_4]$ zur Reaktion zu bringen, schlug jedoch fehl, was auf die geringe Löslichkeit des ionisch vorliegenden Edukts zurückgeführt werden kann. Bei Verwendung von Acetonitril, in dem Edukt und Produkt zumindest anteilig löslich sind, konnte der gewünschte Komplex in Form eines dunkel rotvioletten Feststoffes isoliert werden (Schema 40).



*Schema 40: Darstellung von [BMMIM]$_2$[Ni(CO)$_2$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)] (**50**).*

Das Produkt ist in geringem Maße mit dem eingesetzten freien Liganden verunreinigt, was auch durch einen Überschuss [Ni(CO)$_4$] und Reaktionszeiten von mehreren Tagen nicht behoben werden konnte. Es ist denkbar, dass über eine langsame Solvolyse des Komplexes ein Gleichgewichtsanteil an freiem Liganden erzeugt wird. Eine Überreaktion, die zur Bildung eines homoleptischen Komplexes [Ni(DAD^S)$_2$]$^{4-}$ führen würde, wurde hingegen nicht beobachtet. Eine solche Reaktivität wurde für die besonders π-aciden DAD-Liganden mit Phenylresten oder Protonen im Rückgrat und Aromatensubstitution der Iminstickstoffe beschrieben,[132] wohingegen elektronenreichere DAD-Liganden, d. h. solche mit Alkylsubstituenten am Stickstoff und/oder Kohlenstoff, beide Komplexklassen liefern.[133] Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass DAD-Liganden mit Nickeltetracarbonyl in zwei Gleichgewichtsreaktionen sowohl Monoaddukte der Art [Ni(CO)$_2$(DAD)] als auch homoleptische Komplexe der Art [Ni(DAD)$_2$] bilden, wobei die Lage der Gleichgewichte von der π-Acidität und der Sterik des DAD-Liganden wesentlich bestimmt werden. Bipyridin als vergleichsweise schwacher π-Akzeptor reagiert hingegen nicht über die Stufe des Dicarbonylkomplexes hinaus.[130b,134]

Charakterisierung und Vergleich der CO-Banden

Sowohl das ^{1}H- als auch das ^{13}C-NMR-Spektrum von **50** zeigen wie erwartet Diamagnetismus und C_{2v}-Symmetrie des Komplexanions an. Das Signal des Iminkohlenstoffatoms erscheint bei 163.6 ppm und somit um 4 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zum freien Liganden **36**. Dieser Befund unterstreicht den sehr elektronenreichen Charakter der Verbindung, besonders im Vergleich zu den Mo(0)-Carbonylkomplexen, bei denen deutlich stärker entschirmte Iminresonanzen gefunden werden (vgl. unten).

Für eine Abschätzung der Akzeptorfähigkeit des Chelatliganden sind die CO-Streckschwingungen wertvoll, die in dem vorliegenden d^{10}-System primär von der π-Rückbindung bestimmt werden. Einige Vergleichswerte sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Die Akzeptorfähigkeit ist demnach bei den Aldiminen größer als bei den Ketiminen, die *N*-aromatensubstituierten DAD- und DAD^S-Liganden mit gleichem Rückgrat sind sich hingegen ähnlich. Erwartungsgemäß zeigt Bipyridin die geringste Akzeptorfähigkeit.[135] Diese Ergebnisse entsprechen nicht nur den vorhergesagten Trends, sie stimmen auch mit bereits erläuterten Befunden überein: Sowohl die NMR-Spektren der freien DAD- und DAD^S-Liganden (Tabelle 11) als auch die ^{195}Pt-Verschiebungen der Platin-Dichloridokomplexe (Tabelle 13) weisen ebenso wie die hier gezeigten CO-Banden der Nickel-Dicarbonylkomplexe darauf hin, dass die Sulfo-

nierung der Aromaten keinen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Diimins ausübt.

Tabelle 19: CO-Streckschwingungen verschiedener Komplexe der Art [Ni(CO)$_2$(N–N)].

Ligand (N–N)	ν_s(CO)/cm^{-1}	ν_{as}(CO)/cm^{-1}	Datenquelle
2,6-Me$_2$-H-DAD	2023	1971	Ref. [130b]
2,4,6-Me$_3$-H-DAD	2021	1968	Ref. [130b]
*t*Bu-H-DAD[a]	2004	1944	Ref. [130b]
[BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S]	1984	1916	diese Arbeit
phen	1980	1915	Ref. [136b]
2,4,6-Me$_3$-Me-DAD	1981	1911	diese Arbeit[b]
2,6-Me$_2$-Me-DAD	1980	1903	diese Arbeit[b]
bipy	1965	1865	Ref. [136a]

[a] Bezeichnet den *N*-alkylsubstituierten DAD-Liganden *t*BuN=CH–CH=N*t*Bu.
[b] Erhalten durch Reaktion des jeweiligen Liganden mit [Ni(CO)$_4$] in Hexan.

Kristallstruktur von [Ni(CO)$_2$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD)]

Trotz mehrerer Versuche konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **50** gewonnen werden, was u. a. auf die geringe Langzeitstabilität des Komplexes in den für eine ausreichende Löslichkeit erforderlichen Solventien zurückzuführen sein dürfte. Vom Vergleichskomplex [Ni(CO)$_2$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD)] (siehe Tabelle 19) hingegen konnten Einkristalle erhalten werden, es handelt sich um das zweite strukturell charakterisierte Beispiel eines Komplexes der Art [Ni(CO)$_2$(DAD)]. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 20 gezeigt, wichtige Bindungslängen und –winkel enthält Tabelle 20.

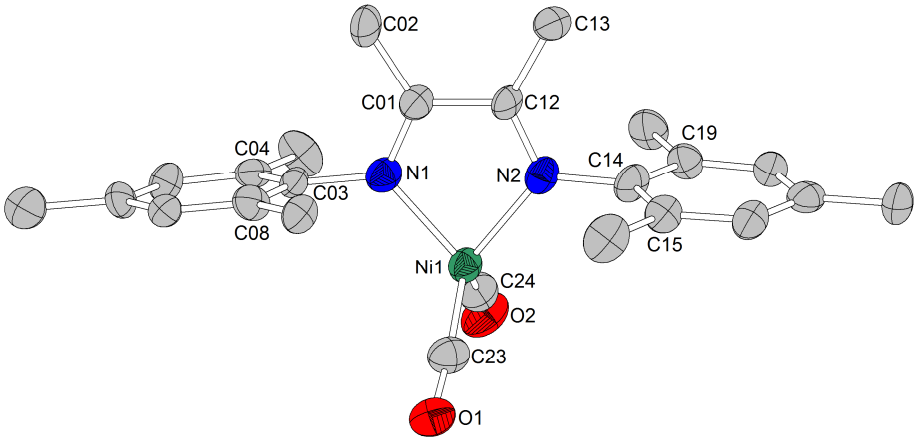


Abbildung 20: Molekülstruktur von [Ni(CO)$_2$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD)].

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von [Ni(CO)$_2$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD)].

Bindung	Länge/pm	Bindung	Länge/pm	Winkel	Größe/°
Ni1–N1	197.9(7)	N2–C12	130.2(9)	N1–Ni1–N2	79.5(3)
Ni1–N2	198.9(6)	C01–C12	145.5(10)	N1–Ni1–C23	114.8(4)
Ni1–C23	173.4(9)	N1–C03	143.4(9)	N1–Ni1–C24	114.7(3)
Ni1–C24	174.5(8)	N2–C14	143.9(10)	N2–Ni1–C23	122.1(3)
N1–C01	131.4(8)			N2–Ni1–C24	113.5(4)
				C23–Ni1–C24	109.6(4)
Torsionswinkel	Größe/°			C01–N1–Ni1	115.5(6)
N1–C01–C12–N2	2.2(9)			C12–N2–Ni1	115.9(5)
C01–N1–C03–C04	98.1(8)			C03–N1–Ni1	125.9(5)
C01–N1–C03–C08	84.8(8)			C14–N2–Ni1	124.9(6)
C12–N2–C14–C15	96.6(9)			C01–N1–C03	118.5(7)
C12–N2–C14–C19	84.0(10)			C12–N2–C14	119.1(6)
(NNiN)–(CNiC)[a]	86.6(3)				

[a] Diederwinkel zwischen den Ebenen gebildet aus N1, N2, Ni1 und C23, C24, Ni1.

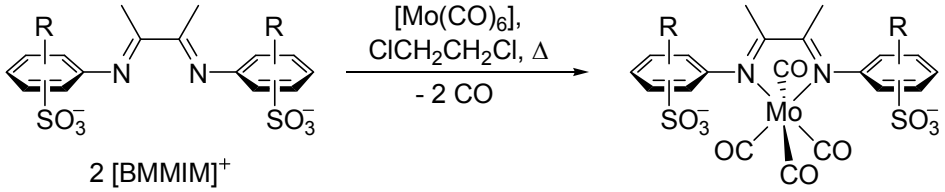
Die Koordinationsumgebung des Metalls ist tetraedrisch, eine Verzerrung wird im Wesentlichen durch den vom DAD bestimmten Bisswinkel von etwa 80° erzeugt. Die Strukturparameter gleichen bis auf kleinere Abweichungen denen des bislang einzigen anderen DAD-Nickel-Dicarbonylkomplexes mit kristallographischer Charakterisierung, [Ni(CO)$_2$(2,6-*i*Pr$_2$-H-DAD)].[137] Obwohl dieser Komplex einen Aldiminliganden enthält und somit ausgeprägtere Akzeptoreigenschaften besitzen sollte als das hier vorgestellte Derivat, ist die Ni–N-Bindungslänge mit 197.1(2) pm nur wenig kürzer, was vermutlich auf die größere sterische Hinderung zurückgeführt werden kann. Erwartungsgemäß zeigt der Komplex [Ni(CO)$_2$(bipy')][138] (bipy' = 4,6-Dimethylbipyridin), in dem mit der *ortho*-ständigen Methylgruppe sowohl eine gewisse sterische Hinderung als auch der am wenigsten π-acide Ligand vorliegen, bei gleichem Bisswinkel (80°) die größten Ni–N-Bindungslängen (201 pm und 205 pm).

3.3.7 Molybdän(0)-Komplexe

Als zweite wichtige Klasse elektronenreicher Carbonylkomplexe wurden solche des nullwertigen Molybdäns untersucht, die sich – wie auch die obengenannten Ni(0)-Komplexe – durch eine intensive Farbe auf Grund von MLCT-Banden auszeichnen (für eine weitergehende Beschreibung vgl. Kapitel 5).

Komplexsynthese

Der direkte Syntheseweg zu Tetracarbonylkomplexen der Art [Mo(CO)$_4$(DAD)] besteht in der thermischen CO-Abspaltung aus [Mo(CO)$_6$] in Gegenwart des jeweiligen Liganden. Diese Methode wurde an der Vergleichsverbindung [Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)] (**68**) erprobt (vgl. Abschnitt 5.3.1) und konnte durch die Verwendung des ausreichend polaren und hochsiedenden Lösungsmittels 1,2-Dichlorethan auf die DAD^S-Liganden übertragen werden (Schema 41).

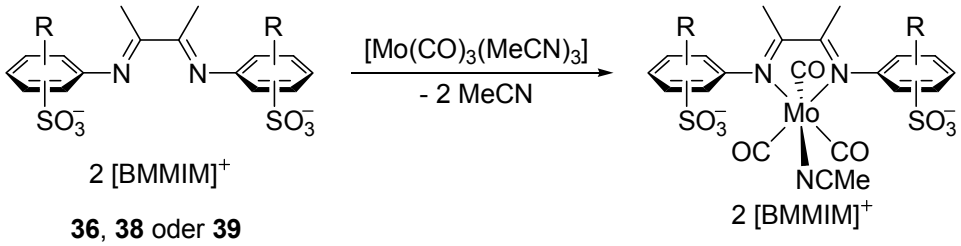


51: $[BMMIM]_2[Mo(CO)_4(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$
52: $[BMMIM]_2[Mo(CO)_4(2,4,6\text{-}Me_3\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$
53: $[BMMIM]_2[Mo(CO)_4(2,6\text{-}i Pr_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$

Schema 41: Darstellung von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[Mo(CO)_4(DAD^S)]$.

Diese Reaktionsführung erwies sich als überlegen gegenüber der Verwendung von Dichlormethan oder Acetonitril als Lösungsmittel, da in ersterem Fall keine für einen vollständigen Umsatz erforderliche Temperatur erreicht wird und in letzterem Fall Nebenreaktionen auftreten, die wahrscheinlich die Bildung von Tricarbonyl-Acetonitrilkomplexen einschließen (vgl. unten). Die Verbindungen werden als kurzzeitig luftstabile, dunkelviolette Pulver erhalten, die intensiv rotviolette Lösungen ergeben.

Neben den relativ unempfindlichen Tetracarbonylkomplexen, die von den meisten 1,4-Diazaliganden bekannt sind,[13] wurde auch die Darstellung der labileren Acetonitriladdukte des Typs $[BMMIM]_2[Mo(CO)_3(DAD^S)(MeCN)]$ untersucht. Diese werden vorteilhaft durch Umsetzung von *fac*-$[Mo(CO)_3(MeCN)_3]$ mit dem DAD^S-Liganden in Acetonitril erzeugt (Schema 42, vgl. auch die analoge Darstellung des DAD-Analogons **69** in Abschnitt 5.3.1).



54: $[BMMIM]_2[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)(MeCN)]$
55: $[BMMIM]_2[Mo(CO)_3(2,4,6\text{-}Me_3\text{-}Me\text{-}DAD^S)(MeCN)]$
56: $[BMMIM]_2[Mo(CO)_3(2,6\text{-}i Pr_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)(MeCN)]$

Schema 42: Darstellung von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[Mo(CO)_3(DAD^S)(MeCN)]$.

Während die Verbindungen **54** und **55** bereits bei Raumtemperatur gebildet werden, ist für eine akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit im Fall des sterisch stärker belasteten Produkts **56** ein Erwärmen auf 60 °C hilfreich. Die Komplexe zeigen sowohl im Feststoff als auch in Lösung eine intensiv königsblaue Farbe und werden sehr leicht von Luftsauerstoff oxidiert, wobei als dominierendes Abbauprodukt die obengenannten Tetracarbonylkomplexe entstehen (vgl. dazu Schema 68).

---

[13] Die Beliebtheit dieses Komplextyps äußert sich auch darin, dass neue potenzielle Liganden mit chelatisierenden Stickstoffatomen häufig an ihrer Reaktivität bzgl. des Komplexfragments $[Mo(CO)_4]$ getestet werden, um die Eignung als Ligand für elektronenreiche Metalle nachzuweisen (vgl. auch die Abschnitt 5.1.1 und 5.1.4).

Spektroskopische Charakterisierung

Bei der Betrachtung der NMR-Spektren fällt auf, dass die Tetracarbonylkomplexe **51**-**53** dasselbe Signalmuster zeigen wie die freien Liganden oder die Palladium-Dichloridokomplexe (vgl. oben), während die Tricarbonylkomplexe **54**-**56** Aufspaltungen der Anionensignale aufweisen, wie in Abbildung 21 am Beispiel der 2,6-Dimethyl-4-sulfonatophenyl-Derivate gezeigt.

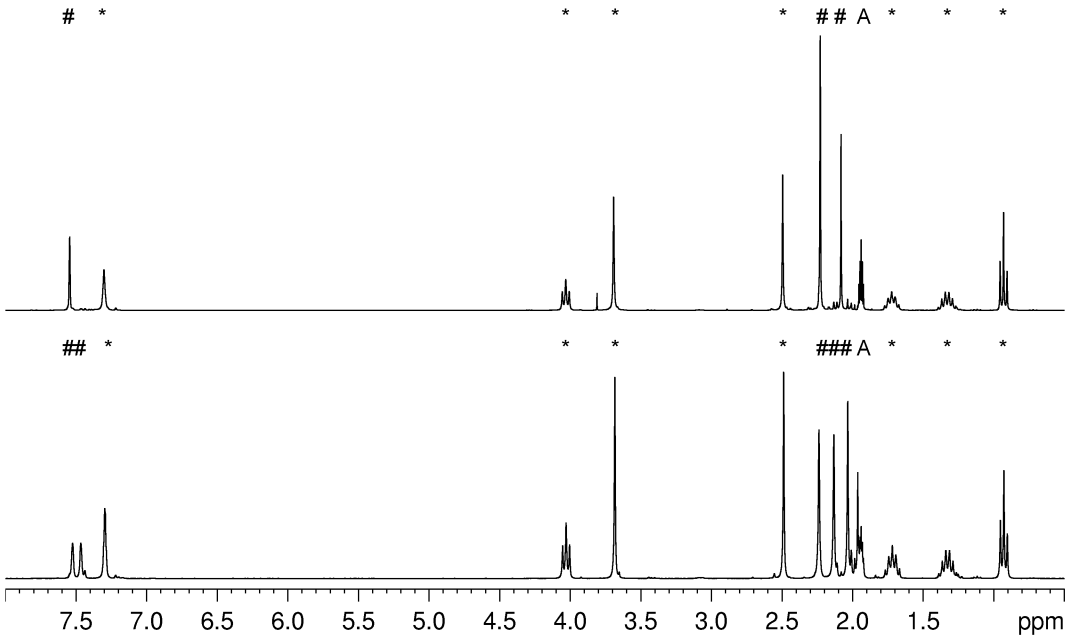


*Abbildung 21: ^{1}H-NMR-Spektren (298 K, CD_3CN) von **51** (oben) und **54** (unten). Gekennzeichnet sind die Signale des $[BMMIM]^+$-Kations (*), des komplexierten $[DAD^S]^{2-}$-Anions (#) sowie des Lösungsmittels CD_3CN (A).*

Unter der Annahme einer langsamen Rotation der Aromaten um die C–N-Einfachbindungen in den oktaedrischen Komplexen erklärt ein Vergleich der jeweiligen Molekülsymmetrien diese Beobachtung: Während das Tetracarbonylderivat **51** C_{2v}-Symmetrie aufweist, weshalb alle vier aromatischen Methylgruppen magnetisch äquivalent sind, zeigt der Tricarbonylkomplex **54** C_s-Symmetrie, was die Inäquivalenz der aromatischen Methylgruppen auf der Seite des Acetonitrilliganden verglichen mit jenen auf der entgegengesetzten Seite zur Folge hat. Die gleiche Argumentation erklärt auch die Aufspaltung der aromatischen Protonen in zwei Singuletts, wohingegen das Iminrückgrat, das senkrecht auf der verbliebenen Spiegelebene steht, in beiden Fällen nur isochrone Resonanzen zeigt. Analoge Überlegungen gelten auch für die *iso*-Propylderivate **53** und **56**. Im Falle der Mesitylamin-abgeleiteten Komplexe **52** und **55** ist die Situation komplexer und eine vollständige Aufklärung der vorliegenden Konformere ist nicht trivial. Allerdings weist das einzelne aromatische Ligandsignal in **52**, das in **55** in zwei gleich intensive Signale aufspaltet, auf ein ähnliches Verhalten hin.

Die Resonanz des Iminkohlenstoffs wird, je nach Substitutionsmuster, in den Tetracarbonylkomplexen bei 172.9-174.0 ppm, in den Tricarbonylkomplexen dagegen bei leicht höherem Feld (171.7-172.4 ppm) beobachtet. Dies zeigt einerseits, dass die gebundenen Komplexfragmente durch die elektronenziehenden Carbonylliganden trotz des nullwertigen Zentralmetalls (schwach) LEWIS-sauren Charakter aufweisen (vgl. dazu den Ni(0)-Komplex **50**).

Andererseits wird die Erwartung bestätigt, dass der formale Ersatz eines Carbonylliganden durch Acetonitril eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall zur Folge hat.
Die IR-Spektren der Carbonylkomplexe werden von den intensiven CO-Banden dominiert, die ähnliches Verhalten zeigen wie die analogen nicht-sulfonierten Komplexe **68** und **69** (vgl. Abschnitt 5.3.2). Die massenspektrometrische Analyse (ESI-MS, Acetonitril) zeigt im negativen Modus für die Tetracarbonylkomplexe sowohl den 18-Valenzelektronen-Komplex $[Mo(CO)_4(DAD^S)]^{2-}$ als auch die 16-Elektronenspezies $[Mo(CO)_3(DAD^S)]^{2-}$, wohingegen die Acetonitriladdukte nur letzteres Fragment liefern. Dieses unterschiedliche Verhalten ist eine Folge der größeren Labilität des schwachen π-Akzeptorliganden MeCN.

3.3.8 Vergleich der elektronischen Situation

Nachdem eine Reihe unterschiedlicher Komplexe beschrieben wurde, soll nun zusammenfassend kurz auf die elektronische Situation in den einzelnen Verbindungen eingegangen werden. Als einheitliche Sonde bietet sich hier die Resonanz des Iminkohlenstoffatoms an, die empfindlich auf die LEWIS-Acidität bzw. LEWIS-Basizität des gebundenen Komplexfragments anspricht (Tabelle 21).

Tabelle 21: Chemische Verschiebungen (298 K, DMSO-d_6) des Imins in Komplexen mit $[2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]^{2-}$.

Nr.	Komplexfragment	Elektronenkonfiguration	δ_C(Imin)/ppm
36	– (freier Ligand)	–	167.6
40	$[PdCl_2]$	$4d^8$	181.8
43	$[PtCl_2]$	$5d^8$	180.1
46	$[Rh(COD)]^+$	$4d^8$	181.7
49	[Rh(acac)]	$4d^8$	162.5
50	$[Ni(CO)_2]$	$3d^{10}$	163.6
51	$[Mo(CO)_4]$	$4d^6$	172.7/173.0[a]
54	$[Mo(CO)_3(MeCN)]$	$4d^6$	171.7[a]

[a] Gemessen in CD_3CN.

Es wird deutlich, dass die Komplexfragmente $[PdCl_2]$, $[PtCl_2]$ und $[Rh(COD)]^+$ sich gegenüber den DAD^S-Liganden als LEWIS-Säure verhalten, was auch der Erwartung entspricht. Im Gegensatz dazu führt das Fragment [Rh(acac)] zu einem im Vergleich zum freien DAD^S-Liganden elektronenreicheren Diimin-Rückgrat, was durch die andere Coligandcharakteristik und Ladung des Fragmentes begründet werden kann, die starke Rückbindungen zum DAD^S begünstigen. Der Vergleich der drei eingesetzten Carbonylkomplexfragmente verdeutlicht den Einfluss der Elektronenbilanz bei unterschiedlichen Metallen (Ni, Mo) gleicher Ladung und den elektronenziehenden Effekt der Carbonylliganden.

3.3.9 Immobilisierung in [BMIM]OTf

Um das Konzept der Immobilisierung von DAD^S-Komplexen in ionischen Flüssigkeiten zu zeigen, wurden die Tetracarbonylkomplexe $[BMMIM]_2[Mo(CO)_4(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$ (**51**) und $[Mo(CO)_4(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)]$ (**68**) ausgewählt, da diese durch ihre starke Farbigkeit eine

einfache Bestimmung der jeweils in verschiedenen Phasen vorliegenden Konzentrationen mittels Photometrie ermöglichen.

Löslichkeiten von Tetracarbonyl-Molybdän(0)-Komplexen

Zunächst wurden die Löslichkeiten (Sättigungskonzentrationen) von **51** und **68** in einer typischen IL bestimmt. Als Beispiel wurde [BMIM]OTf gewählt, da es in guter Reinheit verfügbar ist, ein Anion mittlerer Basizität enthält[14] und das Strukturmotiv des Sulfonats aufweist, das auch die Ankerfunktionalität der DAD^S-Liganden darstellt. Dazu wurden gesättigte Lösungen der beiden Komplexe in [BMIM]OTf hergestellt, diese in definierter Weise auf geeignete Konzentrationen verdünnt und ihre Absorptionen mit separat hergestellten Kalibrationsstandards verglichen (für Details siehe Abschnitt 7.2.3 im Experimentellen Teil). Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

*Tabelle 22: Löslichkeit der Tetracarbonyl-Mo(0)-Komplexe **51** und **68** in [BMIM]OTf.*

	51	**68**
Ligand	(2,6-Me_2-Me-DAD)	$[BMMIM]_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S]
λ_{max}/nm	525	525
ε/L·mol^{-1}cm^{-1}	6290	5340
Löslichkeit/g·L^{-1}	3.3[a]	104[a]
w_{max}/mg·g^{-1}	2.6	80
c_{max}/mmol·L^{-1}	6.8[a]	108[a]

[a] Es wird angenommen, dass die Dichten der Lösung und der reinen IL gleich sind.

Beide Komplexe zeigen dasselbe Absorptionsmaximum λ_{max}, was auf eine sehr ähnliche Elektronendichte am Metall hindeutet (vgl. auch Abschnitt 3.3.6). Die Löslichkeit des immobilisierten Komplexes **51** ist wesentlich größer als diejenige des analogen Neutralkomplexes **68**, außerdem wurde eine schnellere Auflösung beobachtet. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen molaren Massen ergibt sich eine etwa um den Faktor 16 höhere Sättigungskonzentration c_{max} für den immobilisierten Komplex, die mit 0.1 mol·L^{-1} einen Wert erreicht, der die Erfordernisse katalytischer Anwendungen klar erfüllt.

Verteilungsexperiment mit Toluol/[BMIM]OTf

Die Immobilisierung des DAD^S-Komplexes **68**, d. h. die Zurückhaltung in der ionischen Flüssigkeit, wurde getestet, indem Lösungen von **51** und **68** in [BMIM]OTf mit Toluol vermischt wurden. In Abbildung 22 ist das Ergebnis dieses Experiments nach erfolgter Phasenseparation gezeigt.

[14] Die grobe Klassifizierung von Triflat als "mäßig basisch" bezieht sich auf den Kontext ionischer Flüssigkeiten, in dem beispielsweise Acetat als "stark basisch" und $PF_3(C_2F_5)_3^-$ als "schwach basisch" gelten kann, vgl. Abschnitt 1.1.1.

*Abbildung 22: Verteilungsverhalten von **68** (links) und **51** (rechts) in [BMIM]OTf/Toluol.*

Es ist klar zu erkennen, dass der nicht immobilisierte Komplex **68** (links) sowohl in der unpolaren oberen als auch in der polaren unteren Phase löslich ist,[15] er wird demnach von Toluol aus der IL ausgewaschen. Im Gegensatz dazu zeigt der immobilisierte Komplex **51** (rechts) keine erkennbare Löslichkeit in Toluol, er wird also nahezu vollständig in der IL zurückgehalten. Da auch bei der Verwendung konzentrierter Lösungen von **51** in [BMIM]OTf keine Färbung der Toluolphase erkennbar war, kann der Verteilungskoeffizient wie folgt grob abgeschätzt werden: Der hohe molare Extinktionskoeffizient ε des Komplexes führt dazu, dass Lösungskonzentrationen von 0.1 mmol·L^{-1} mit bloßem Auge klar erkennbar sind. Zusammen mit der Sättigungskonzentration von etwa 100 mmol·L^{-1} ergibt sich somit für **51** ein Verteilungskoeffizient c(IL)/c(Toluol) von mindestens 1000:1. Für eine genauere Quantifizierung könnten aufwändigere experimentelle Techniken wie z. B. die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) eingesetzt werden, die eine höhere Empfindlichkeit aufweisen und dadurch die Bestimmung größerer Verteilungskoeffizienten ermöglichen.
Die unterschiedlichen Farben der beiden Phasen in Abbildung 22 (links) zeigen, dass Komplex **68** ein ausgeprägt solvatochromes Verhalten zeigt. Diese für diese Komplexklasse typische Eigenschaft wird in Kapitel 5 näher betrachtet.

3.4 Zusammenfassung

Durch die Verwendung alkylierter Sulfanilate als *N*-Substituenten konnte die Klasse der DAD^{S}-Liganddianionen um zwei Vertreter erweitert werden. Die bereits in einer früheren eigenen Arbeit entwickelte Strategie des Kationenaustausches durch Säure-Base-Reaktionen der $HNEt_3$-Salze mit basischen Syntheseäquivalenten IL-typischer Kationen bewährte sich in allen untersuchten Fällen. Sie stellt damit eine generelle Methode zur Generierung von Onium-Salzen

[15] Die Zusammensetzung beider Phasen im Gleichgewicht wurde untersucht, indem ein Gemisch von je 3.0 g [BMIM]OTf und Toluol für 24 h unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt wurde. Gewogene Proben (je ca. 1.0 g) beider Phasen wurden anschließend im Hochvakuum (10^{-5} mbar) bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. Die obere Phase besteht demnach aus reinem Toluol, zumal kein nichtflüchtiger Rückstand erhalten wurde, die untere Phase enthält 32.6 Massenprozent Toluol.

anionisch funktionalisierter Liganden dar, die Verunreinigungen durch Halogenid- und Alkalimetallionen prinzipiell vermeidet.

Die Umsetzung der Liganden mit $[PdCl_2(MeCN)_2]$ und $[\{PtCl(C_2H_4)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ ergab die jeweiligen Palladium- und Platin-Dichloridokomplexe in guten Ausbeuten, für die Darstellung von Rhodium-COD-Komplexen konnte *in situ* generiertes $[Rh(COD)(MeCN)_2]^+$ verwendet werden. Die Synthese eines Rhodium-acac-Komplexes gelang durch den Einsatz von $[Rh(acac)(COE)_2]$. Neben diesen Edelmetallkomplexen mit dianionischem bzw. anionischem Komplexteilchen, die keine wesentlichen Reaktivitätsunterschiede zu den analogen Sulfonat-freien DAD-Komplexen zeigen, wurde auch die Synthese zwitterionischer Pd(II)-Komplexe mit dikationischen Metallfragmenten untersucht. Es zeigte sich, dass diese Verbindungen zwar mit hoher Wahrscheinlichkeit bevorzugt gebildet werden, sich aber durch ihre weitgehende Unlöslichkeit in gängigen polaren Solventien wie Acetonitril oder DMSO einer einfachen Charakterisierung entziehen. Ähnliche Schwierigkeiten wurden auch bei den Versuchen beobachtet, Dihalogenidokomplexe von Ni(II) und Co(II) darzustellen: Da die DAD^S-Liganden nur in stark polaren Donorlösungsmitteln gut löslich sind, tritt bei diesen Metallen leicht eine teilweise oder vollständige Solvolyse ein, die eine gezielte Synthese erschwert. Als weitere Triebkraft für die Abspaltung der Halogenidoliganden ist die hohe Gitterenergie der wahrscheinlich zwitterionischen Nebenprodukte zu nennen. Als Solvens ist daher das wenig koordinierende Dichlormethan zu bevorzugen, wobei in diesem Fall keine homogene Reaktion mehr möglich ist, was die Charakterisierung der paramagnetischen, wenig kristallisationsfreudigen Komplexe erschwert. Im Gegensatz dazu ist die Synthese von Nickel- und Molydbäncarbonyl-komplexen mit den DAD^S-Liganden nach den üblichen Methoden weitgehend problemlos möglich. Die allgemeine Reaktivität der sulfonierten Liganden unterscheidet sich somit weniger durch das Komplexierungsvermögen von den nicht funktionalisierten DAD-Liganden, sondern hauptsächlich durch die Notwendigkeit, polare Lösungsmittel zu verwenden, sowie die Tendenz, schwerlösliche zwitterionische Komplexe unter Salzeliminierung zu bilden.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung ergab in allen Fällen einen bidentaten Koordinationsmodus der DAD^S-Liganden, gekennzeichnet durch ein einzelnes Signal des Iminkohlenstoffatoms. Es wurde die erwartete C_{2v}-Symmetrie für alle Komplexe mit den symmetrisch substituierten Liganden $[2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]^{2-}$ und $[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]^{2-}$ mit Ausnahme der Tricarbonyl-Acetonitril-Mo(0)-Komplexe (C_s-Symmetrie) gefunden. Bezüglich der Komplexe mit dem unsymmetrisch aromatensubstituierten Liganden $[2,4,6\text{-}Me_3\text{-}Me\text{-}DAD^S]^{2-}$ wurden zum Teil unterschiedliche Konformere festgestellt. Sowohl die chemischen Verschiebungen der freien Liganden als auch die ^{195}Pt-NMR-Signale der Platin-Dichloridokomplexe entsprechen in guter Näherung denjenigen der nicht funktionalisierten DAD-Liganden, was einen geringen Einfluss der Sulfonatreste auf die elektronischen Eigenschaften des Chelatsystems impliziert.

Die generell eher geringe Kristallisationstendenz der Verbindungen behindert die kristallographische Charakterisierung, dennoch konnten einige, zum Teil unerwartete, Einkristallstrukturen gewonnen werden, die u. a. die beiden neuen Substitutionsmuster der DAD^S-Liganden

umfassen. Eine symmetriebedingt ideale *s-trans*-Konformation kann als typisches Merkmal der Festkörperstrukturen freier DAD^S-Liganden bezeichnet werden. Ansonsten unterscheiden sich die geometrischen Parameter der Liganden und Komplexe nur unwesentlich von denen der entsprechenden neutralen DAD-Liganden bzw. ihrer Komplexe. Die endständige Funktionalisierung mit Sulfonatgruppen führt in den meisten Fällen zu einem schichtartigen Aufbau aus abwechselnd polaren und unpolaren Molekülteilen.

Durch die starke Farbigkeit der Tetracarbonyl-DAD-Molybdänkomplexe konnte eine einfache photometrische Überprüfung des Immobilisierungskonzeptes erzielt werden. Während der Komplex mit neutralem DAD in [BMIM]OTf nur mäßig löslich ist und leicht mit Toluol ausgewaschen werden kann, zeigt der analoge DAD^S-Komplex eine erheblich bessere Löslichkeit und eine im Rahmen der Messgenauigkeit perfekte Retention in der polaren Phase.

Somit konnte die Chemie der DAD^S-Liganden und ihrer Komplexe auf weitere Substitutionsmuster, Kationen und Metalle ausgebaut werden. Die Reaktivität gegenüber Komplexierungsreagenzien ist immer dann derjenigen der nicht funktionalisierten DAD-Liganden ähnlich, wenn stark polare Lösungsmittel ohne Nebenreaktionen eingesetzt werden können. Für in Donorsolventien wenig stabile Komplexe sollte hingegen eine *in situ*-Komplexierung im jeweiligen Anwendungsmedium in Betracht gezogen werden. Die Immobilisierung in ionischen Flüssigkeiten durch Sulfonatanker konnte als leistungsfähiges Konzept betätigt werden.

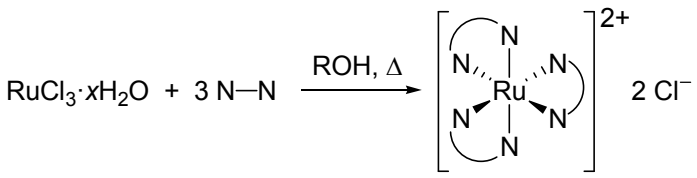
4 Rutheniumkomplexe des dppz^S-Liganden

4.1 Kenntnisstand

Ruthenium bildet sowohl in der Oxidationsstufe +II (Elektronenkonfiguration d^6, low-spin) als auch in der Oxidationsstufe +III (d^5, low-spin) sehr stabile Komplexe mit 1,4-Diazaliganden. Diese ausgeprägte Inertheit besonders der zweiwertigen Metallkomplexe und die weitgehende toxikologische Unbedenklichkeit von Rutheniumverbindungen haben dieses Forschungsgebiet zu einem vielversprechenden Ausgangspunkt für die Suche nach metallbasierten, biologisch aktiven Verbindungen werden lassen. Die gute Verfügbarkeit zweier Oxidationsstufen mit ähnlichem Komplexbildungsverhalten zusammen mit einer reichhaltigen Photophysik hingegen ist die Grundlage von weitreichenden Untersuchungen auf dem Gebiet der Farbstoff-Solarzellen (engl. *dye-sensitized solar cells*, DSSCs). Im Folgenden werden zunächst kurz die häufigsten Synthesestrategien für Ru(II)-Diazaligandkomplexe vorgestellt und anschließend ein grober Überblick über die Anwendung derartiger Komplexe in Farbstoff-Solarzellen gegeben.

4.1.1 Synthesen homoleptischer Ru(II)-Komplexe

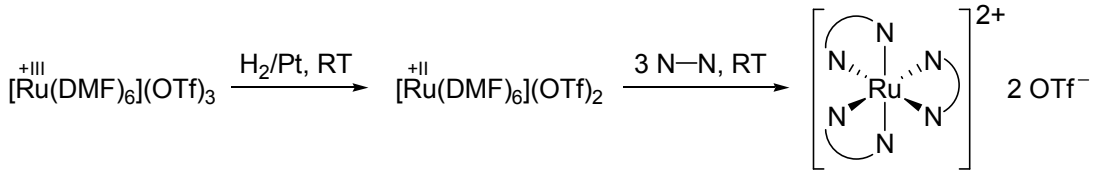
Das grundlegende Startmaterial für die Synthese von Rutheniumkomplexen ist Rutheniumtrichlorid-Hydrat, wobei der tatsächliche Wassergehalt variieren kann. Für homoleptische Komplexe des Typs $[Ru(N–N)_3]^{2+}$ (N–N = 1,4-Diazaligand) werden die beiden formal nötigen Transformationen 1.) Reduktion des Metalls und 2.) Komplexierung mit den gewünschten Liganden häufig zu einer Eintopfsynthese kombiniert (Schema 43).[139]



Schema 43: Direkte Synthese von $[Ru(N–N)_3]^{2+}$ aus $RuCl_3·xH_2O$.

Das dafür nötige Reduktionsäquivalent wird vom Lösungsmittel, meist einem Alkohol oder Alkohol/Wasser-Gemisch, bereitgestellt. Eine zweite, häufig angewendete Strategie ist die Verwendung bereits reduzierter, vergleichsweise labiler Ruthenium(II)-Vorläufer, vor allem *cis*-$[RuCl_2(DMSO)_4]$ wird gerne eingesetzt,[140] auch *trans*-$[RuCl_2(py)_4]$ wurde als Edukt vorgeschlagen.[141] Nachteilig bei diesen Synthesen sind die meist harschen Reaktionsbedingungen, da für einen vollständigen Umsatz längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches erforderlich ist.

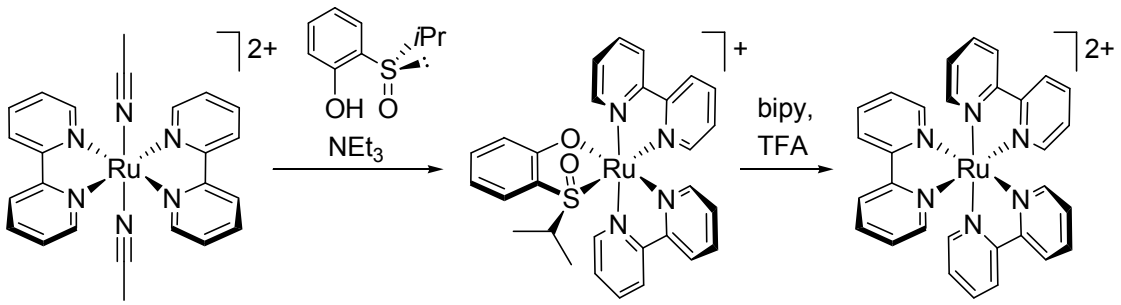
Üblicherweise wird im Anschluss an die Darstellung des gewünschten Komplexkations eine Salmetathese mit MPF_6 (M = Na, K, NH_4) durchgeführt, um ein lipophileres Komplexsalz mit wenig nukleophilem Anion zu erhalten. Als Alternative zu den obengenannten, drastischen Reaktionsbedingungen wurde eine Synthesesequenz ausgehend von *in situ* erzeugtem $[Ru(DMF)_6](OTf)_2$ beschrieben (Schema 44).[142]



Schema 44: Mildere Darstellungsmethode für $[Ru(N–N)_3]^{2+}$.

Hier wird der schwache Ligand DMF als Abgangsgruppe genutzt, was eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur ermöglicht. Wohl auch wegen des größeren präparativen Aufwands dieser Methode hat sie bislang keine weite Verbreitung gefunden.

Die bislang erwähnten Verfahren ergeben racemische Gemische der Zielkomplexe. Besonders für Anwendungen im biochemischen Bereich (s. u.) ist aber eine enantiomerenreine Produktqualität von entscheidender Bedeutung. Neben der Enantiomerentrennung durch fraktionierte Kristallisation diastereomerer Salze, die für $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ erstmals 1936 gelang,[143] wurde kürzlich eine Synthesesequenz vorgestellt, die direkt nur eines der enantiomeren Komplexkationen liefert (Schema 45).[144]



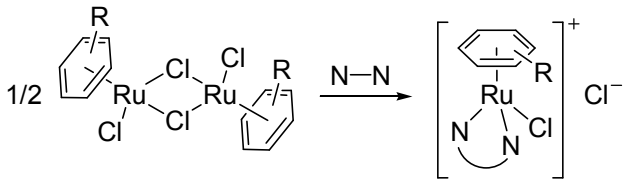
Schema 45: Enantiomerenreine Darstellung von $[Ru(bipy)_3]^{2+}$.

Dabei wird zunächst ein prochiraler *trans*-Bis(bipyridin)-Komplex, der Acetonitril als labilen Coliganden enthält, mit einem zweizähnigen, chiralen Auxiliar umgesetzt. Da hierbei aus sterischen Gründen nur eines der beiden möglichen Diastereomere entsteht, ergibt die im zweiten Schritt unter Konfigurationserhalt stattfindende Verdrängung des Sulfoxid-Auxiliars mit bipy nur eines der beiden Enantiomere. Unter geeigneten Bedingungen konnte diese Synthesesequenz auch als katalytisches Verfahren genutzt werden.[144]

4.1.2 Synthesen heteroleptischer Ru(II)-Komplexe

Aus der Vielzahl unterschiedlicher Komplexklassen mit Diazaliganden, die untersucht wurden, sei je ein Beispiel herausgegriffen, das einen, zwei oder drei dieser Chelatliganden enthält.

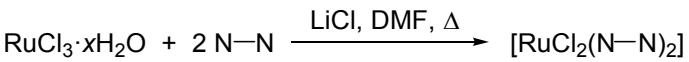
Da Bipyridin und die formal durch Erweiterung des aromatischen Systems erhältlichen Liganden eine hohe Affinität zu zweiwertigem Ruthenium aufweisen, sind für stabile Komplexe mit nur einem Diazaliganden stark unterschiedliche Reaktivitäten der Liganden des Vorläuferkomplexes notwendig. Als klassisches Beispiel für dieses Konzept zeigt Schema 46 die Darstellung von Halbsandwichkomplexen der Art $[RuCl(Aren)(N–N)]^+$.[145]



Schema 46: Darstellung von Komplexen des Typs $[RuCl(Aren)(N–N)]^+$.

Das Edukt für diese Reaktion ist ein dimerer Komplex mit Chlorobrücken, die bei diesen und ähnlichen Komplexen der Edelmetalle meist sehr leicht gebrochen werden (vgl. Abschnitt 3.3.2). Der Arenligand wird im Vergleich dazu schon aus entropischen Gründen weniger leicht verdrängt, beim häufig eingesetzten, da kommerziell verfügbaren, Cymolkomplex kommt noch eine sterische Hinderung hinzu. Das Zusammenspiel dieser Faktoren erlaubt die selektive Darstellung der gezeigten Komplexe, für eine weitere Verwendung wird ähnlich wie bei den homoleptischen Komplexen häufig eine Salzmetathese zum Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat angeschlossen. Im Falle von DAD-Liganden wurde eine geringere Selektivität beobachtet, die Synthese der Zielverbindungen gelang hier durch vorherige Chloridabstraktion aus dem Edukt mit $AgBF_4$ in Acetonitril und anschließende Umsetzung der *in situ* erzeugten reaktiveren Spezies $[RuCl(Aren)(MeCN)_2]^+$ mit dem Chelatliganden.[146]

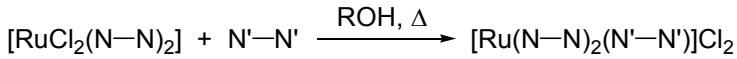
Sollen zwei gleiche Diazaliganden an das Zentralmetall koordiniert werden, so wird ähnlich wie bei den homoleptischen Komplexen (s. o.) meist von hydratisiertem Rutheniumtrichlorid ausgegangen. Um eine Überreaktion zu vermeiden, werden größere Mengen Lithiumchlorid zugegeben, wodurch die Dissoziation von Chloridliganden zurückgedrängt werden kann. Dennoch wird üblicherweise ein Gemisch aus heteroleptischer Zielverbindung und homoleptischem Nebenprodukt erhalten. Eine typische Reaktionsführung ist in Schema 47 gezeigt.[147]



Schema 47: Darstellung von $[RuCl_2(N–N)_2]$ aus $RuCl_3·xH_2O$.

Die so gewonnenen Dichlorokomplexe liegen in *cis*-Konfiguration vor, sie sind auch aus Ru(II)-Vorläufern erhältlich.[148] Die Reaktionsträgheit vieler Rutheniumkomplexe äußert sich wiederum in meist drastischen Reaktionsbedingungen, was zum Teil allerdings auch auf das überwiegend verwendete Lösungsmittel DMF zurückzuführen ist: DMF zerfällt beim Sieden anteilig in CO und Dimethylamin,[149] welches als reduzierende Komponente des Reaktionsgemisches angenommen wird. Für die in Farbstoff-Solarzellen häufig verwendeten Bis(thiocyanato)-Komplexe wird anschließend ein Ligandenaustausch der Dichloridokomplexe mit MSCN (M = Na, K, NH_4) vorgenommen.[150]

Um Ru(II)-Komplexe der Art $[Ru(N–N)_2(N'–N')]^{2+}$ zu erhalten, wird der entsprechende Dichloridokomplexe mit dem zweiten Diazaliganden (N'–N') umgesetzt, wobei erneut eine thermische Aktivierung benötigt wird (Schema 48). Meist findet, wie auch bei den anderen kationischen Ru(II)-Komplexen, anschließend eine Salzmetathese zum Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat statt.



Schema 48: Darstellung von Komplexen des Typs $[Ru(N–N)_2(N'–N')]^{2+}$.

Durch Kombination der gezeigten Methoden kann eine große Vielzahl unterschiedlich substituierter Rutheniumkomplexe mit Diazaliganden erzeugt werden.

4.1.3 Farbstoff-Solarzellen (DSSCs)

Aufbau und Funktionsweise

Obwohl moderne kommerzielle Solarzellen auf Siliciumbasis einen hohen Wirkungsgrad erreichen und sich durch gute Langzeitstabilität auszeichnen, wird intensiv nach alternativen Technologien gesucht, um günstigere Rohstoffe für die Photovoltaik nutzen zu können. Ein vielversprechender Kandidat für ein grundlegend anderes Zelldesign ist die 1991 von O'REGAN und GRÄTZEL vorgestellte Farbstoff-Solarzelle (engl. *dye-sensitized solar cell*, DSSC),[151] deren schematischer Aufbau in Abbildung 23 gezeigt ist. Für die Entwicklung dieser häufig auch als GRÄTZEL-Zelle bezeichneten Technologie wurde GRÄTZEL 2010 der Millenium Technology Prize verliehen,[152] die nach der obengenannten Veröffentlichung einsetzende rege Forschungstätigkeit hält bis zum heutigen Tage an.[153]

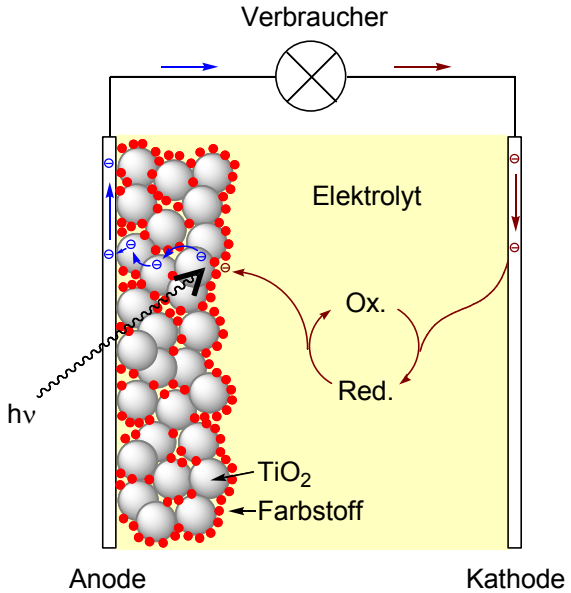


Abbildung 23: Aufbau einer DSSC.

Als Anode wird eine transparente, elektrisch leitende Oxidschicht (engl. *transparent conducting oxide*, TCO) aus Indium-Zinn-Oxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) oder vergleichbaren Materialien

eingesetzt, die entweder auf einem Glasträger oder auch auf einer Kunststofffolie aufgebracht ist. Auf der Anode befindet sich eine mesoporöse, aus gesinterten Nanopartikeln bestehende TiO_2-Schicht, auf deren großer Oberfläche wiederum der photoaktive Farbstoff adsorbiert ist. Diese Abkehr von den klassischen, glatten Elektrodenoberflächen ermöglicht einerseits eine effektivere Lichtabsorption durch die verwendeten Farbstoffe und andererseits eine schnelle Elektronenabgabe vom angeregten Farbstoffmolekül in das Leitungsband des Titandioxids. Die Zelle wird vervollständigt durch einen Elektrolyten, der den Kontakt zur Kathode herstellt und als Lösungsmittel für das den Farbstoff regenerierende Redoxpaar dient. Da im Gegensatz zur siliciumbasierten Solarzelle keine spröden Materialien verwendet werden müssen, besteht die Möglichkeit, die gesamte Zelle flexibel zu gestalten.

Die wesentlichen Energieniveaus einer DSSC sind in Abbildung 24 vereinfacht dargestellt. Der erste wesentliche Schritt zur Energieerzeugung mit einer solchen Farbstoff-Solarzelle ist die Lichtabsorption durch den Farbstoff, der dadurch vom Grundzustand (S_0) in einen angeregten Zustand (T*) überführt wird, es handelt sich im Fall von Rutheniumkomplexen um einen MLCT-Übergang, der formal einen Ru(III)-Komplex mit koordiniertem Radikalanion zur Folge hat. Aus diesem wird das angeregte Elektron in das Leitungs- oder Valenzband (VB) des Titandioxids abgegeben, von wo aus es zur Arbeitselektrode (Anode) fließt und zur Versorgung eines beliebigen Verbrauchers verwendet werden kann. Der oxidierte Farbstoff (S^+, Ru(III)-Komplex mit *closed-shell*-Liganden) wird von der reduzierten Form des Redoxpaares (Red./Ox.) wieder regeneriert, die oxidierte Form des Redoxpaares hingegen diffundiert durch den Elektrolyten zur Kathode und wird dort reduziert. Die maximal nutzbare Potentialdifferenz ΔE wird demnach durch das Leitungsband des Titandioxids und das Potential des Redoxpaares bestimmt.

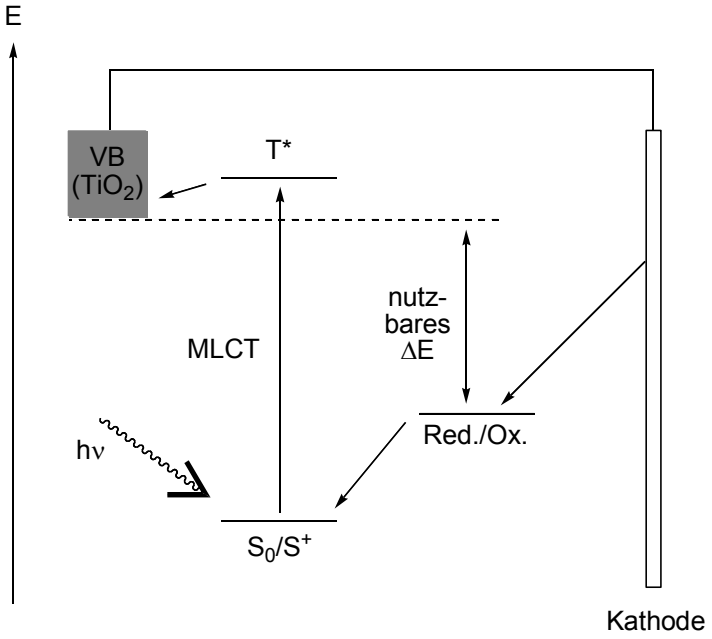
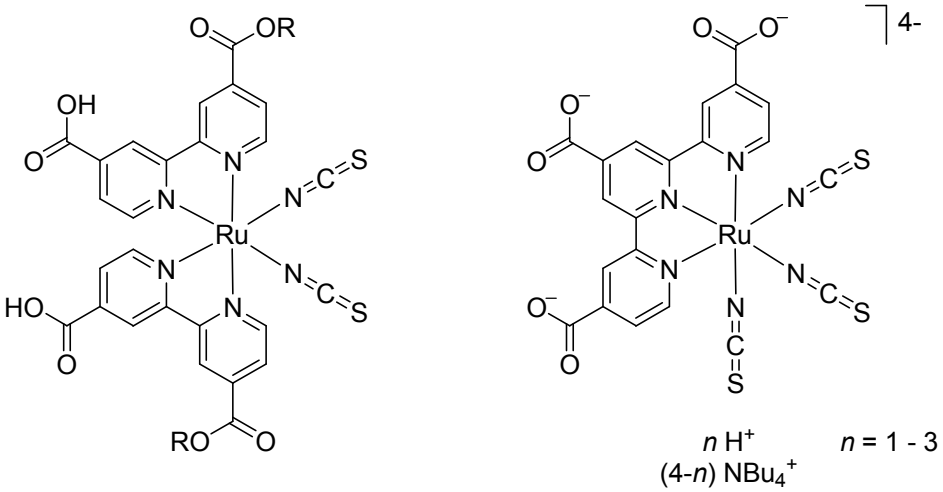


Abbildung 24: Energieniveaus der DSSC.

Komponenten

Als Farbstoffe wurden ursprünglich Ru(II)-Polypyridylkomplexe eingesetzt, die auch immer noch die besten Wirkungsgrade erzielen. In Schema 49 sind drei Spitzenreiter gezeigt, von denen sich eine Vielzahl in der Folge entwickelter Farbstoffe ableitet.



N3: R = H
N719: R = NBu_4

"black dye"

Schema 49: Klassische Rutheniumkomplexe mit Wirkungsgraden von mehr als 10%.[154,155]

Charakteristische Merkmale dieser Komplexfarbstoffe sind Polypyridylliganden, deren niedrigliegende LUMOs durch Lichtanregung populiert werden, polare Ankergruppen (meist Carboxylate), über die der Farbstoff auf der TiO_2-Oberfläche adsorbiert wird und die dadurch gleichzeitig eine effiziente Weiterleitung der Elektronen gewährleisten, und Isothiocyanatliganden, die das Absorptionsspektrum der Rutheniumkomplexe bathochrom verschieben, was zu einer besseren Energieausbeute bezogen auf das Sonnenlichtspektrum führt. Neben der Optimierung der photophysikalischen Eigenschaften derartiger Komplexe werden zunehmend auch rein organische Sensibilatoren in Betracht gezogen, da diese nicht grundsätzlich auf begrenzt verfügbare Ausgangsmaterialien wie z. B. Ruthenium angewiesen sind.[153f]

Als Elektrolyte werden vielfach herkömmliche organische Lösungsmittel eingesetzt, wie sie auch in Batterien Verwendung finden, beispielsweise cyclische Carbonate in Verbindung mit Tetraalkylammonium-Leitsalzen. Eine vielversprechende Variante besteht in der Verwendung von ILs[156] oder Feststoff-Elektrolyten,[157] da beide nichtflüchtig sind und daher diesbezügliche Probleme mit der Langzeitstabilität der Zellen adressiert werden können.

Neben dem photosensitiven Farbstoff ist das im Elektrolyten bereits enthaltene oder darin gelöste Redoxpaar der wohl kritischste Bestandteil einer DSSC. Es vermittelt den Elektronentransport von der Kathode zum Farbstoff, wodurch dieser regeneriert wird. Die so entstehende Trennung von Lichtabsorption und Ladungstransport gehört zu den charakteristischen Eigenschaften der DSSC und ermöglicht die Verwendung einer großen Vielzahl unterschiedlich aufgebauter Sensibilatoren. Das immer noch am häufigsten eingesetzte Redoxpaar ist Iodid/Triiodid ($3\ I^-/I_3^-$), das zwar einen unkomplizierten Einstieg in die Photovoltaik

erlaubt, jedoch aus Gründen der Korrosivität, starken Farbigkeit und nicht optimalen Lage des Redoxpotentials zunehmend in Frage gestellt wird. Zu den alternativ vorgeschlagenen Systemen zählt Cobalt(II)/Cobalt(III) ($[CoL_6]^{2+}/[CoL_6]^{3+}$).[158] Es ergeben sich hier zum Teil neuartige Probleme durch den schnelleren Ablauf der Redoxreaktion bei diesen metallbasierten Redoxsystemen, was größere Verluste durch eine direkte Reaktion des angeregten Farbstoffs mit der oxidierten Form des Redoxpaares bewirkt. Als Lösungsvorschläge wurden hier einerseits eine schnellere Elektronenabführung vom Farbstoff zur Arbeitselektrode und andererseits eine häufig auf langen Alkylketten in der Peripherie des Farbstoffs basierende Abschirmung von Sensibilisator und Redoxpaar vorgestellt, beide Varianten werden derzeit intensiv untersucht.
Abschließend bleibt zu erwähnen, dass trotz intensiver Forschungsarbeit in den letzten 20 Jahren die Effizienz der Farbstoff-Solarzelle immer noch ein kritischer Schwachpunkt ist: Die aktuelle Auflistung[16] der besten von unabhängiger Stelle überprüften Wirkungsgrade für Zellen mit mindestens 1 cm^2 aktiver Fläche zeigt für einkristallines Silicium einen Wert von 25.0(5)%, für farbstoffbasierte Systeme hingegen nur 10.9(3)%.[159] In diesem Zusammenhang wurde kritisiert, dass sich viele aktuelle Untersuchungen zu stark auf spezialisierte Modifikationen des ursprünglichen Zelldesigns konzentrieren, sodass ein möglicherweise erforderlicher Wechsel zu mehr oder minder substanziell anders aufgebauten Komponenten zu selten in Betracht gezogen wird.[153l,160]

4.2 Zielsetzung

In einer 2008 veröffentlichten Arbeit wird ein Sulfonat-substituierter dppz-Ligand, namentlich Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonsäure ($Hdppz^S$, **57**), erwähnt,[161] allerdings werden keine weiteren Umsetzungen mit Basen oder Komplexfragmenten berichtet. Da dieser Ligand synthetisch relativ gut zugänglich ist und verwandte Verbindungen interessante Eigenschaften zeigen, sollte im Rahmen dieses Projektes einerseits die Umsetzung zu Salzen mit IL-typischen Onium-Kationen und andererseits die Darstellbarkeit der obengenannten wichtigen Ru(II)-Komplextypen auf Basis dieses Liganden untersucht werden.

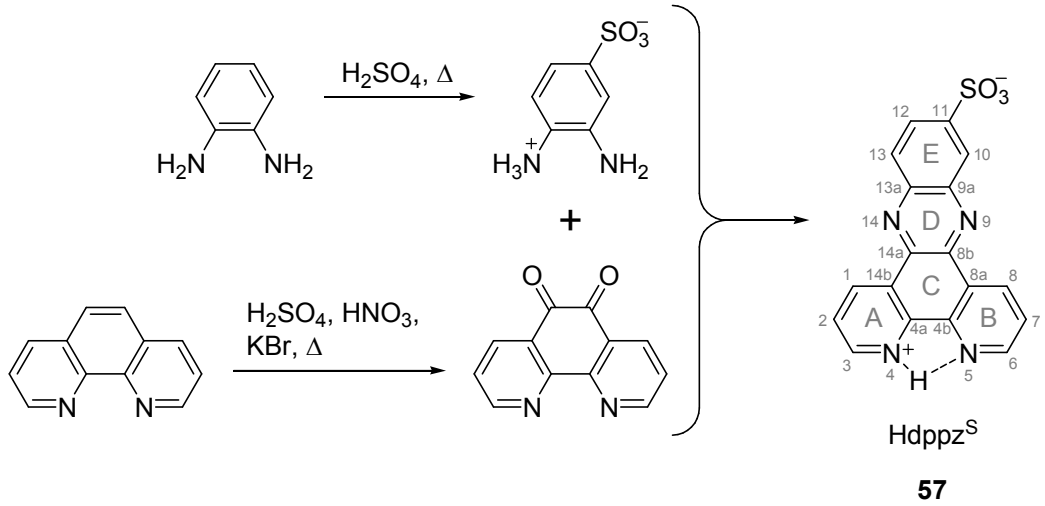
4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Ligandsynthese und Umsetzung mit Basen

Die als Zwitterion vorliegende freie Säure $Hdppz^S$ (**57**) wurde gemäß geringfügig modifizierter Literaturvorschriften[161,162] ausgehend von Phenanthrolin und 1,2-Phenylendiamin dargestellt (Schema 50). Dazu wurde Phenanthrolin mit H_2SO_4/HNO_3/KBr zu Phenanthrolin-5,6-dion oxidiert, wobei in der Literatur unterschiedliche Reaktionsbedingungen empfohlen werden. Die besten Resultate wurden mit einem Verhältnis phen/KBr = 2 : 3 erhalten.[162b] Als zweiter Baustein dient 3,4-Diaminobenzen-1-sulfonsäure, die durch Sulfonierung von 1,2-Phenylen-

16 Diese Aufstellung wird halbjährlich publiziert, aktueller Stand: Mai 2011.

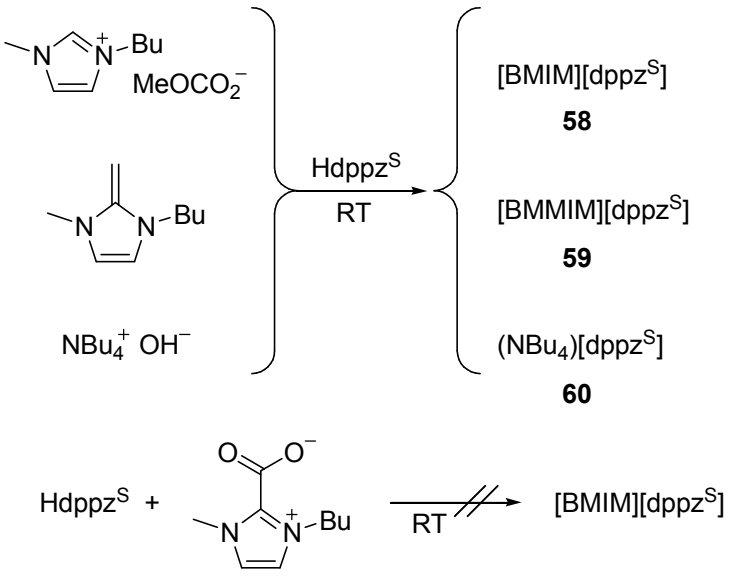
diamin gewonnen wurde. Die Kondensation beider Reaktanden läuft zügig und quantitativ ab und liefert den zwitterionischen Liganden Hdppz^S.



57

Schema 50: Darstellung von Hdppz^S und Nummerierung des Ringsystems (grau).

Als repräsentative Vertreter basischer Kationensynthons wurden je ein Methylcarbonat, ein *N*,*N*′-Ketendiacetal und ein Hydroxid ausgewählt (Schema 51). Analog zu den Umsetzungen der Triethylammoniumsalze in Abschnitt 3.3.1 verlaufen auch diese Säure-Base-Reaktionen schnell und quantitativ. Bei der Verwendung von kommerzieller [BMIM](MeOCO$_2$)-Lösung, die einen erheblichen Anteil von ringcarboxyliertem Nebenprodukt enthält (vgl. Abschnitt 1.1.1), wurde allerdings festgestellt, dass nur das ionisch vorliegende [BMIM]$^+$-Syntheseäquivalent bei Raumtemperatur zügig reagiert, wohingegen das zwitterionische Synthon als Verunreinigung im Produkt verblieb (Schema 51, unten). Diese Reaktivitätsunterschiede stimmen mit literaturbekannten Beobachtungen überein.[29b]



Schema 51: Umsetzung von Hdppz^S mit basischen Kationenvorläufern.

Kristallstruktur von $(NBu_4)[dppz^S]$

Vom Tetrabutylammoniumsalz des Liganden (**60**) konnten aus einer Acetonitril-Lösung für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$, Molekülstruktur und Packung der Anionen sind in Abbildung 25 gezeigt.

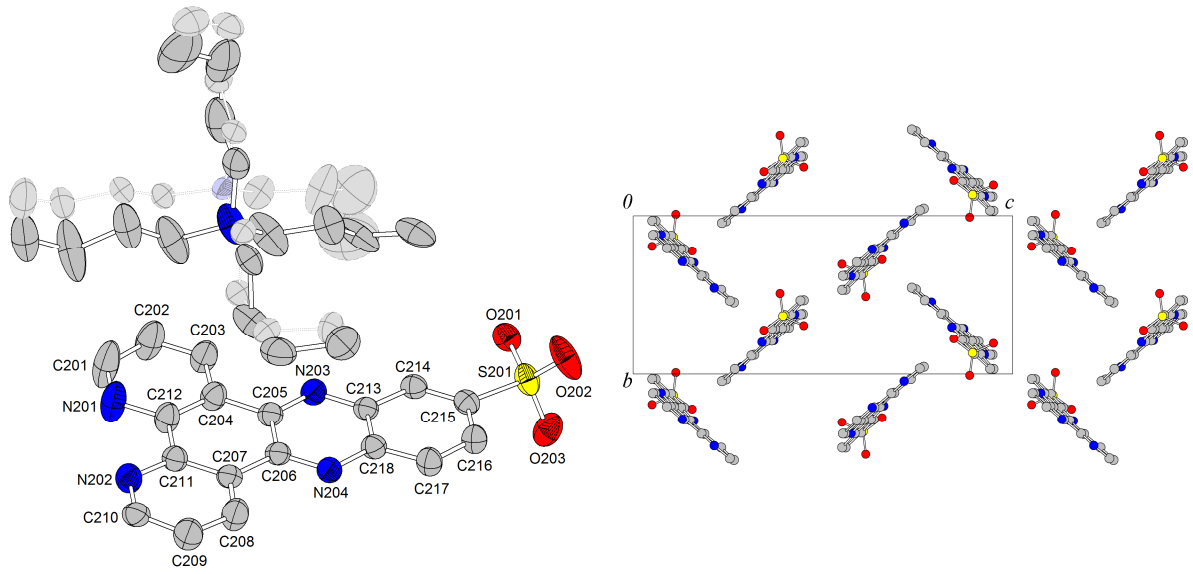


*Abbildung 25: Molekülstruktur von **60** (links) und Anionenpackung (rechts, Blick entlang der a-Achse).*

*Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen von **60**.*

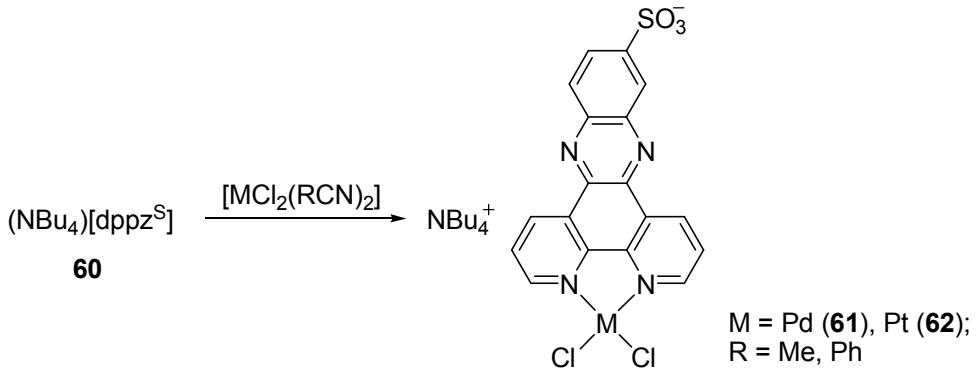
Ring[a]	*Min*/pm	Bindung	*Max*/pm	Bindung	Durchschnitt/pm
A	132.5(3)	N202–C210	140.5(3)	C207–C211	136.9(3)
B	132.5(4)	N201–C201	140.5(3)	C204–C212	137.3(3)
C	140.5(3)	C204–C212	146.7(3)	C204–C205	143.5(3)
D	133.5(3)	N203–C205	142.0(3)	C213–C218	137.0(3)
E	136.0(3)	C214–C215	142.2(3)	C215–C216	140.0(3)

[a] Bezeichnungen vgl. Schema 50.

Das Kation ist über zwei Lagen fehlgeordnet, es wurden bei der Datensammlung Überstrukturreflexe gefunden, die vermutlich eine Ausordnung dieser Lagefehlordnung unter Versechsfachung des Zellvolumens bedeuten. Wegen der geringen Intensität der zusätzlichen Reflexe wurde auf eine solche Behandlung allerdings verzichtet. Die in Tabelle 23 aufgelisteten Bindungslängen des in guter Näherung planaren Anions zeigen die unterschiedliche elektronische Situation in den aromatischen Ringen: Während die Heterozyklen A, B und D durch die höhere Elektronegativität der Stickstoffatome abgesenkte Molekülorbitale besitzen, was zu kurzen durchschnittlichen Bindungslängen führt, ist vor allem im Homozyklus C der mesomere Energiegewinn merklich kleiner als in Benzol (d(C–C) = 139.8 pm bei 138 K[163]). In der Struktur wird kein π-Stacking beobachtet, vielmehr sind die Anionen fischgrätenartig angeordnet (Abbildung 25, rechts) und werden jeweils von den großvolumigen Kationen getrennt.

4.3.2 Synthese von Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen

Als erster Einstieg in die Komplexchemie des dppz^S-Liganden wurden die Dichloridokomplexe von zweiwertigem Palladium und Platin gewählt (vgl. Abschnitt 3.3.2), die aus den Bis(nitril)-Addukten $[PdCl_2(MeCN)_2]$ und $[PtCl_2(PhCN)_2]$ gewonnen werden konnten (Schema 52).



Schema 52: Darstellung von Dichlorido-dppz^S-Komplexen mit Palladium und Platin.

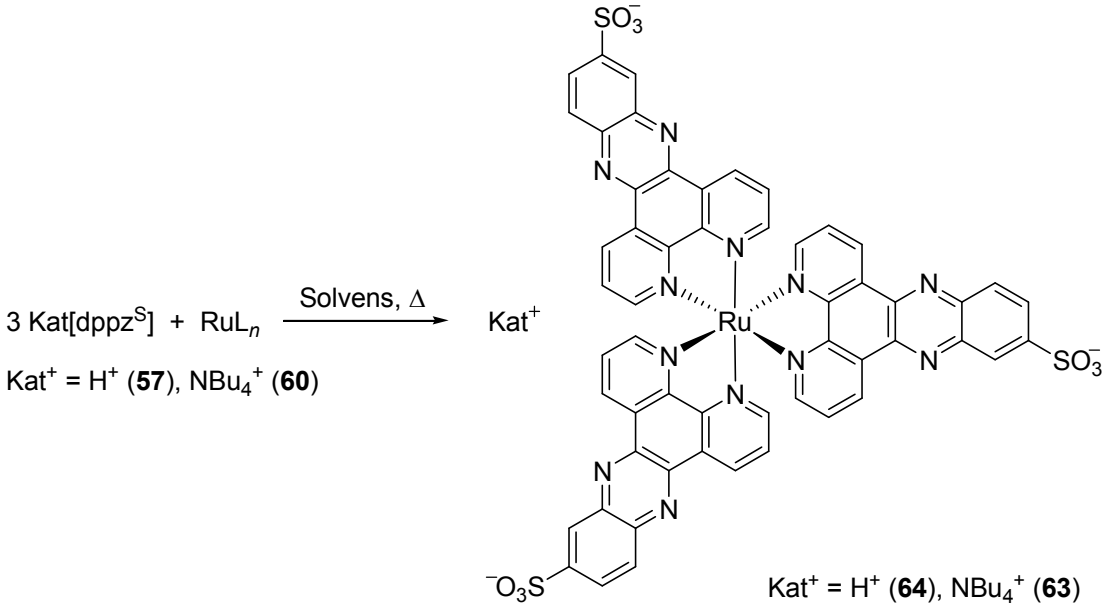
Während der Palladiumkomplex **61** auf diesem Wege in guter Ausbeute dargestellt werden konnte, wurde im Falle des Platinkomplexes nach einer Reaktionsdauer von einem Tag bei Raumtemperatur neben **62** noch ein erheblicher Anteil der Edukte im Produktgemisch gefunden. Dieses Reaktivitätsmuster ähnelt demjenigen der analogen DAD^S-Komplexe, sodass für eine Reindarstellung von **62** der bereits in Abschnitt 3.3.2 erfolgreich eingesetzte, labilere Metallvorläufer $[\{PtCl(C_2H_4)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ angeraten scheint.

Es wurden weiterhin erste Versuche zur Darstellung des homoleptischen Komplexes $[Pd(dppz^S)_2]$ unternommen. Die Umsetzung der freien Säure des Liganden (**57**) mit Palladiumacetat in Acetonitril war nicht erfolgreich, was vermutlich auf die Schwerlöslichkeit des zwitterionischen Edukts zurückzuführen ist. Bei der Reaktion von $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2$ mit dem gut löslichen Tetrabutylammoniumsalz **60** hingegen wurde die Bildung eines schwerlöslichen Produktes in der berechneten Ausbeute beobachtet. Dieses ist, wie auf Grund des zwitterionischen Charakters zu erwarten, nicht in Acetonitril oder DMSO löslich und zeigt im Protonenspektrum nur noch Spuren des eingesetzten Kations. Die ausgeprägte Schwerlöslichkeit verhinderte allerdings auch eine weitere Charakterisierung des Produkts, sodass keine eindeutige Identifizierung möglich war.

4.3.3 Synthese von Ru(II)-Komplexen

Homoleptischer Komplex

Für die Synthese des homoleptischen Komplexanions $[Ru(dppz^S)_3]^-$ gemäß Schema 53 wurden verschiedene Versuche mit unterschiedlichen Metallvorläufern und Reaktionsbedingungen unternommen, die in Tabelle 24 zusammengefasst sind.



Schema 53: Darstellung homoleptischer Ru-Komplexe mit dppz^S-Liganden.

Tabelle 24: Versuche zur Darstellung von [Ru(dppz^S)$_3$]$^-$.

Nr.	Ru-Quelle	Ligand	Lösungsmittel	Reaktions-bedingungen	Produkt(e)[a]
I	[{$RuCl_2$(Cymol)}$_2$]	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	EtOH/H_2O (1:2)	90 °C, 21 h	**63** + **65**
II	[$RuCl_2$(DMSO)$_4$]	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	EtOH	78 °C, 2.5 h	**63** + ?
III	$RuCl_3 \cdot x H_2O$	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	DMF/EtOH (5:1)	140 °C, 5 h	**64**
IV	$RuCl_3 \cdot x H_2O$	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	DMF/EtOH (5:1)	140 °C, 24 h	**64** + **57**
V	$RuCl_3 \cdot x H_2O$	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	1,2-Ethandiol	150 °C, 3 h	**63**
VI	$RuCl_3 \cdot x H_2O$+ 3 NEt_3	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	DMF/EtOH (5:1)	140 °C, 5 h	**63**
VII	$RuCl_3 \cdot x H_2O$	Hdppz^S (**57**)	DMF	150 °C, 18 h	**64** (+ **57**)
VIII	$RuCl_3 \cdot x H_2O$	Hdppz^S (**57**)	1,2-Ethandiol	150 °C, 6 h	**64**

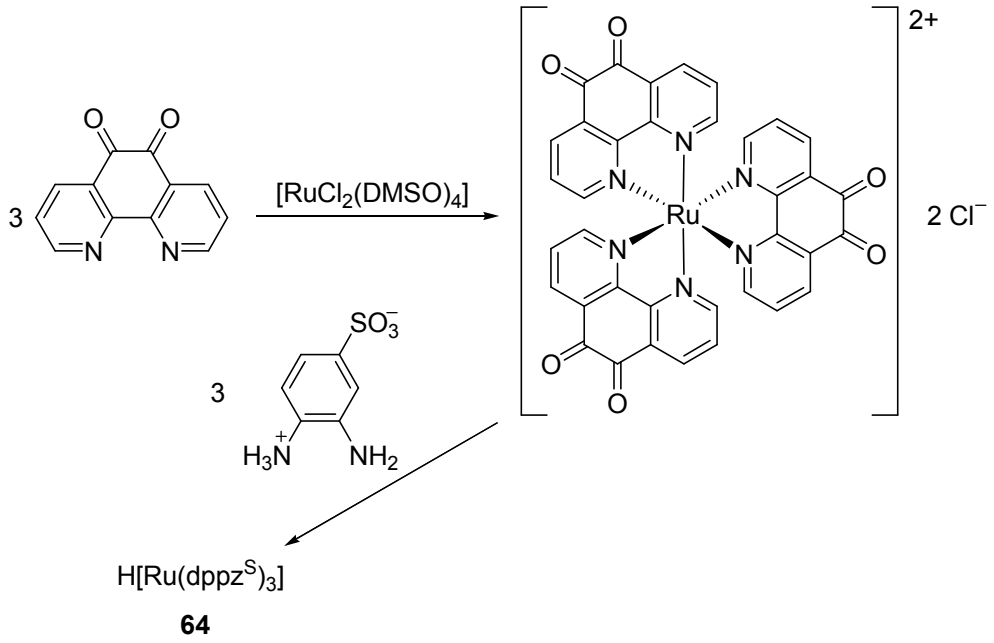
[a] **63**: (NBu$_4$)[Ru(dppz^S)$_3$]; **64**: H[Ru(dppz^S)$_3$]; **65**: [RuCl(Cymol)(dppz^S)].

Die Bildung des homoleptischen Komplexanions, das vor allem in Lösung eine leuchtend orangerote Farbe zeigt, findet unter allen gewählten Bedingungen zumindest anteilig statt, was die erwartungsgemäß hohe Stabilität der Zielverbindung unterstreicht. Schwierigkeiten wurden hingegen bei der selektiven Darstellung bzw. Aufreinigung der Rohprodukte beobachtet, was auf zum Teil ungünstige Löslichkeitseigenschaften zurückgeführt werden kann.

Die nach in der Literatur beschriebenen Bedingungen[164,165] durchgeführten Versuche I und II mit Ru(II)-Vorläufern führten nicht zu vollständigem Umsatz, es wurde daher die direkte Synthese aus Rutheniumtrichlorid näher untersucht. Die Verwendung von DMF als Lösungsmittel ergab sowohl von der freien Säure **57** als auch vom Tetrabutylammoniumsalz **60** ausgehend schwerlösliche Produkte, die als korrespondierende Säure H[Ru(dppz^S)$_3$] (**64**) des Komplexanions zu interpretieren sind (Versuche III und VII). Bei längeren Reaktionszeiten wurden außerdem unerwartet Gemische des Produkts mit freien Ligandanionen erhalten (Versuche IV und VII), was evtl. auf eine thermische Zersetzung des Produkts unter diesen Bedingungen hinweist. Die vermutliche Ursache für die beobachtete Protonierung ist die formale

Bildung von HCl während der Reduktion des Rutheniumtrichlorids. Durch Zugabe von Triethylamin zum Reaktionsgemisch konnten die freiwerdenden Protonen *in situ* abgefangen werden, sodass das gewünschte Ammoniumsalz $(Bu_4N)[Ru(dppz^S)_3]$ (**63**) erhalten wurde (Versuch VI). Bei der Verwendung von 1,2-Ethandiol als Lösungsmittel[166] wurden dagegen ohne weitere Zusätze die beiden Produkte **63** und **64** erhalten (Versuche V und VIII), sodass dies die zu bevorzugende Synthesemethode darstellt.

Als alternativer Zugang zu **64** wurde weiterhin eine abgewandelte Strategie erprobt, bei der zunächst Phenanthrolin-5,6-dion nach Literaturvorschrift an Ruthenium koordiniert wird[167] und anschließend die Kondensation mit 3,4-Diaminobenzen-1-sulfonsäure erfolgt (Schema 54). Auch in diesem Fall wurde ein vergleichbares Produkt erhalten.



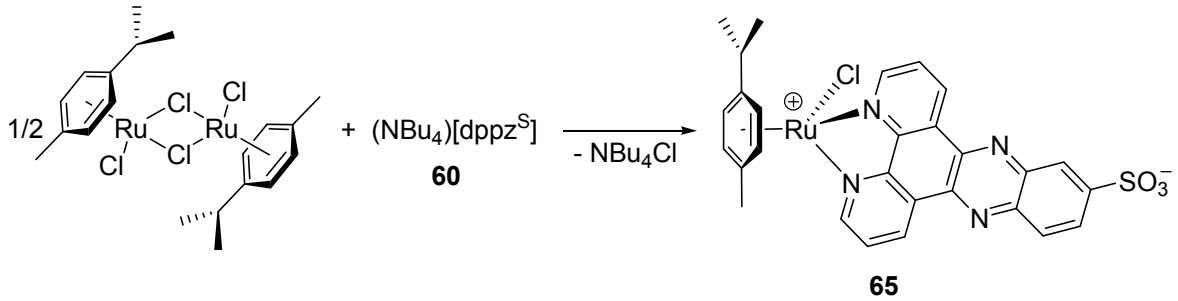
*Schema 54: Alternative Darstellung von **64**.*

Eine Reinigung der Rohprodukte war vor allem für die wahrscheinlich zwitterionisch vorliegende freie Säure $H[Ru(dppz^S)_3]$ (**64**) kaum möglich, zumal aus den Reaktionsgemischen sehr feine Niederschläge erhalten wurden, die außer in DMSO nicht ausreichend in gängigen polaren Lösungsmitteln löslich waren. Für keines der Produkte konnte eine deutliche Tendenz zur Kristallisation gefunden werden, Umfällen mit verschiedenen Lösungsmittel(gemischen) ergab in allen Fällen keinen ersichtlichen Reinigungseffekt.

Obwohl somit der homoleptische, monoanionische Komplex in Form des Tetrabutylammoniumsalzes sowie der freien, zwitterionisch vorliegenden Säure auf unterschiedlichen Wegen erhalten wurde, ist zum Erreichen eines z. B. für elektrochemische Zwecke wichtigen, hohen Reinheitsgrades eine weitere Feineinstellung der Reaktionsbedingungen sowie die Optimierung der Reinigungsmethoden notwendig.

Halbsandwich-Komplex

Nachdem bei der Umsetzung des dppz^S-Liganden mit [{RuCl(Cymol)}$_2$(μ-Cl)$_2$] eine unvollständige Arenverdrängung beobachtet worden war (s. o.), wurde analog zu den in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Synthesen von Halbsandwichkomplexen die gezielte Darstellung des Mono-dppz^S-Komplexes [RuCl(Cymol)(dppz^S)] (**65**) untersucht (Schema 55).

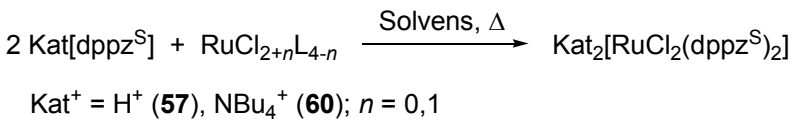


*Schema 55: Darstellung von [RuCl(Cymol)(dppz^S)] (**65**).*

Das Produkt fällt aus Wasser/Ethanol-Lösung bei Raumtemperatur als gelber Feststoff in guter Ausbeute (78%) an. Der zwitterionische Neutralkomplex ist in Ethanol und Diethylether kaum, in DMSO jedoch gut löslich und ist in trockener Form an Luft stabil.

Heteroleptische Komplexe mit einem oder zwei dppz^S-Liganden

Als Edukt für die Synthese der häufig in DSSCs eingesetzten Komplexe der Art [Ru(NCS)$_2$(N–N)$_2$] wurden verschiedene Versuche unternommen, den Dichloridokomplex [RuCl$_2$(dppz^S)$_2$]$^{2-}$ gemäß Schema 56 darzustellen, die in Tabelle 25 zusammengefasst sind.



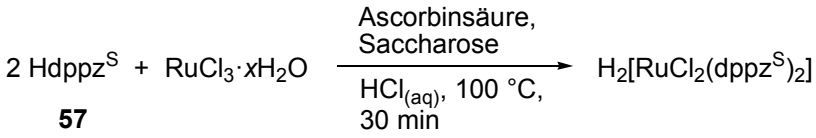
Schema 56: Versuchte Darstellung von [RuCl$_2$(dppz^S)$_2$]$^{2-}$.

Tabelle 25: Versuche zur Darstellung von [RuCl$_2$(dppz^S)$_2$]$^{2-}$ gemäß Schema 56.

Nr.	Ru-Quelle	Ligand	Lösungs-mittel	Reaktions-bedingungen	Produkt(e)[a,b]
I	[{RuCl$_2$(Cymol)}$_2$]	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	EtOH/H$_2$O (1:2)	RT, 3 d	**65**
II	[RuCl$_2$(DMSO)$_4$]	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	MeOH	RT, 3 d	**60**
III	[RuCl$_2$(DMSO)$_4$]	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	EtOH	78 °C, 3 h	[RuL$_2$(dppz^S)$_2$]?
IV	[RuCl$_2$(COD)]$_\infty$	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	MeCN	82 °C, 24 h	**60** + ?
V	RuCl$_3$·*x*H$_2$O	(NBu$_4$)[dppz^S] (**60**)	DMF	150 °C, 8 h	(Bu$_4$N)$_2$[RuCl$_2$(dppz^S)$_2$]
VI	RuCl$_3$·*x*H$_2$O	Hdppz^S (**57**)	DMF	150 °C, 8 h	?
VII	RuCl$_3$·*x*H$_2$O	Hdppz^S (**57**)	DMF	150 °C, 2 h	?
VIII[c]	RuCl$_3$·*x*H$_2$O	Hdppz^S (**57**)	HCl (aq)	100 °C, 0.5 h	H$_2$[RuCl$_2$(dppz^S)$_2$] + ?

[a] **65**: [RuCl(Cymol)(dppz^S)]. [b] Details vgl. Text. [c] Darstellung nach Schema 57.

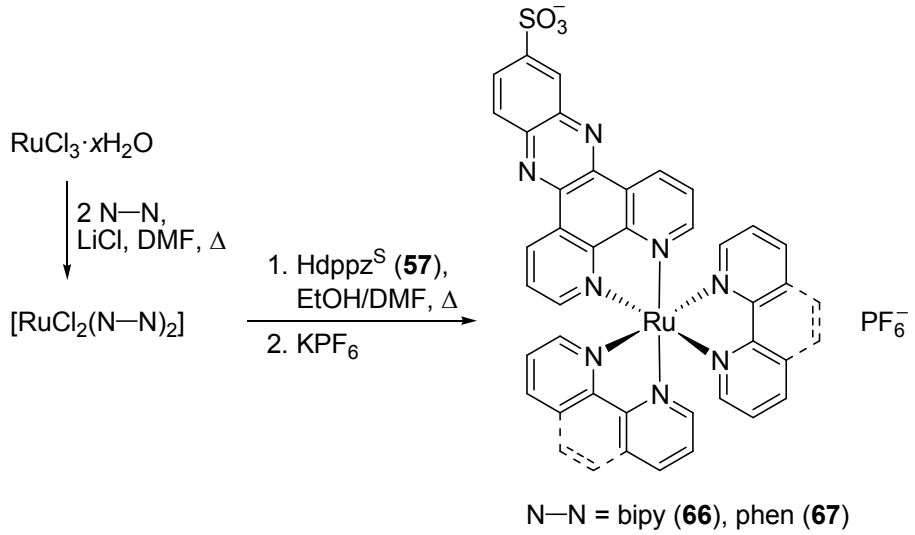
Die aufgelisteten Versuche I bis IV, die auf der Ligandverdrängung aus labilen Ru(II)-Vorläufern basieren, waren erfolglos. Während bei I nur ein dppz^S-Ligand an das Metall koordiniert wurde (s. o.), wurde bei II nahezu kein Umsatz beobachtet. Unter Erhitzen fand zwar eine Reaktion zwischen $[RuCl_2(DMSO)_4]$ und dem Chelatliganden statt (Versuch III), es konnte jedoch kein einheitliches Produkt erhalten werden. Die Umsetzung des COD-Adduktes verlief ebenso unselektiv. Das beste Ergebnis wurde bei der Reduktion von Rutheniumtrichlorid in DMF[147b] in Gegenwart von Bu_4NCl und **60** erhalten (Versuch V), hier handelte es sich laut ^{1}H-NMR-Spektroskopie (Details vgl. unten) um verunreinigtes Produkt. Die gleiche Reaktion ergab ausgehend von LiCl und **57** keine vergleichbaren Protonenspektren. Als alternatives Reduktionsmittel wurde nach Literaturvorschrift[168] ein Gemisch aus Saccharose und Ascorbinsäure erprobt, das zu einer verunreinigten Probe der Zielverbindung führte (Schema 57).



Schema 57: Alternativer Syntheseversuch für $[RuCl_2(dppz^S)_2]^{2-}$.

Die für Komplexe des Typs $[RuCl_2(N–N)_2]$ typische dunkelviolette Farbe wurde in den meisten der Fälle beobachtet, es wurden zudem hochaufgelöste Massenspektren des Komplexanions erhalten. Somit ist die Synthese der Dichloridokomplexe durch Reduktion von Rutheniumtrichlorid prinzipiell möglich, für eine Reindarstellung ist allerdings eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Aufreinigung erforderlich. Es ist denkbar, dass die langsame Hydrolyse des Produkts zur zwitterionischen Neutralverbindung $[Ru(H_2O)_2(dppz^S)_2]$ für Teile der Beobachtungen verantwortlich ist. Eventuell kann der Ligand vorteilhaft in Form von Salzen mit kristallisationsfördernden Kationen (z. B. K^+, NMe_4^+, PPh_4^+) eingesetzt werden, um eine Kristallisation des Produkts zu erleichtern. Ausgehend vom Kaliumsalz könnten dann durch Metathesereaktionen mit Tetrafluoroboraten andere gewünschte Kationen eingeführt werden.
Als weitere interessante Zielverbindungen wurden heteroleptische Komplexe der Art $[Ru(dppz^S)(N–N)_2]^+$ (N–N = bipy, phen) untersucht. Dazu wurden in Übereinstimmung mit Abschnitt 4.1.2 zunächst die Dichloridokomplexe $[RuCl_2(bipy)_2]$ und $[RuCl_2(phen)_2]$ nach Literaturvorschrift[147b] dargestellt, die dann durch thermisch angeregte Ligandverdrängung in die gewünschten Komplexkationen überführt werden konnten (Schema 58).
Die in mäßigen Ausbeuten erhaltenen, violett-schwarzen Dichloridokomplexe konnten durch Waschen mit Wasser von den jeweils als Nebenprodukt gebildeten homoleptischen Komplexen $[Ru(N–N)_3]Cl_2$ abgetrennt werden. Während der bipy-Komplex mit Hdppz^S (**57**) in siedendem Ethanol zur Zielverbindung **66** umgesetzt werden konnte, war für den schwerlöslichen phen-Komplex **67** die Verwendung von siedendem DMF erforderlich. Die Komplexkationen wurden als Hexafluorophosphate isoliert. Für weitere Synthesen der vergleichsweise gut zugänglichen Verbindungen **66** und **67** sollte die Verwendung von DMF als Lösungsmittel mit anschließender säulenchromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches und Fällung der gereinigten Komplexe mit KPF_6 oder NH_4PF_6 in Betracht gezogen werden, um eine Verbesserung der

Produktausbeute zu erzielen. Es ist weiterhin zu erwähnen, dass aus dem Produktgemisch der Umsetzung von $[RuCl_2(bipy)_2]$ mit **57** eine kleine Menge des Oxidationsprodukts $[RuCl_2(bipy)_2](PF_6)$ isoliert wurde, was durch eine mit der Literatur[169] übereinstimmende Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte (vgl. Datensatz CPS05 in Abschnitt 8.4). Obwohl die genaue Ursache für diese partielle Oxidation bislang ungeklärt ist, sollte dieses Phänomen bei einer weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen berücksichtigt werden.



*Schema 58: Darstellung von $[Ru(dppz^S)(bipy)_2](PF_6)$ (**66**) und $[Ru(dppz^S)(phen)_2](PF_6)$ (**67**).*

4.3.4 Vergleichende NMR-spektroskopische Charakterisierung

Als Lösungsmittel für die Aufnahme von NMR-Spektren der durchweg polaren Verbindungen dieses Kapitels wurde DMSO-d_6 gewählt, da es die meisten der erhaltenen Produkte ausreichend zu lösen vermag. Eine Ausnahme bilden hier die NH-funktionellen, zwitterionischen Verbindungen $Hdppz^S$ (**57**) und $H[Ru(dppz^S)_3]$ (**64**), von denen keine bzw. nur mäßig aufgelöste Protonenspektren gewonnen werden konnten, sowie das ebenfalls unlösliche Produkt mit der vermutlichen Zusammensetzung $[Pd(dppz^S)_2]$ (vgl. oben).

Auf Grund der vier Stickstoffatome zeigen der freie Ligand $dppz^{S-}$ und seine Komplexe stark entschirmte aromatische Protonenresonanzen. In Abbildung 26 sind verschiedene ^{1}H-NMR-Spektren gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass die metallfernen Protonen von Ring E (Signale 10, 12 und 13; vgl. Schema 50) kaum durch die verschiedenen Koordinationsumgebungen beeinflusst werden, während die Pyridylprotonen (Signale 1-8, Ringe A und B) stärkere Veränderungen erfahren. Besonders betroffen sind hierbei die *ortho*-ständigen Protonen 3 und 6, deren Resonanzen durch die Koordination an LEWIS-saure Metallfragmente in den Komplexen $(NBu_4)[PdCl_2(dppz^S)]$ (**61**) und $[RuCl(Cymol)(dppz^S)]$ (**65**) deutlich entschirmt werden, bei Koordination an elektronenreiche Komplexfragmente, wie in den Tris(diazaligand)-Komplexen $H[Ru(dppz^S)_3]$ (**64**), $[Ru(dppz^S)(bipy)_2](PF_6)$ (**66**) und $[Ru(dppz^S)(phen)_2](PF_6)$ (**67**), hingegen einer Hochfeldverschiebung um mehr als 0.8 ppm unterliegen. Weiterhin fällt auf, dass die Signale der formal inäquivalenten Ringe A und C stark überlappen oder vollständig zusammenfallen, was auf die große Entfernung von der die Asymmetrie induzierenden Sulfonatgruppe zurückzuführen ist.

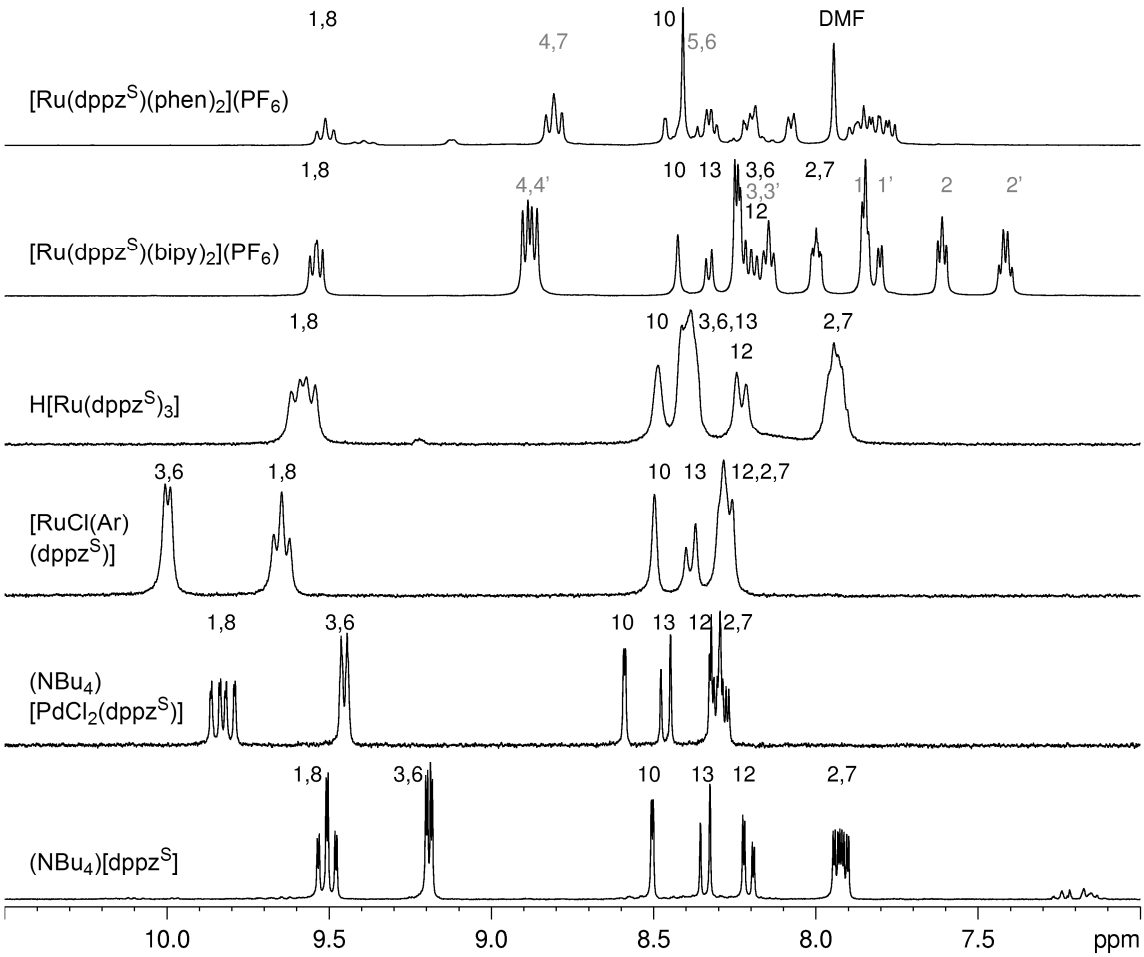


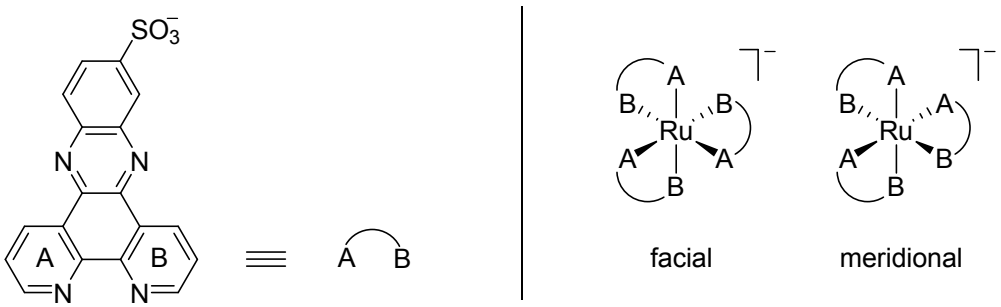
Abbildung 26: ^{1}H-NMR-Spektren (300 K, DMSO-d_6) verschiedener dppz^S-Komplexe (Ausschnitte). Die Nummerierung des dppz^S-Liganden (vgl. Schema 50) ist in schwarz gezeigt, diejenige von bipy bzw. phen in grau; Ar = Cymol. Nur bei H[Ru(dppz^S)$_3$] werden mehrere Diastereomere beobachtet (Details siehe Text).

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des bipy-Komplexes **66**, die mittels zweidimensionaler Spektroskopiemethoden vollständig zugeordnet werden konnten, zeigen durch die Inäquivalenz z. B. der *ortho*-Protonen 2 und 2' eindeutig die auch aus geometrischen Überlegungen einzig mögliche, *cis*-ständige Stellung der Liganden an.

Die Protonenspektren der homoleptischen dppz^S-Komplexe **63** und **64** weisen zum Teil stark verbreiterte Signale des Komplexanions auf. Dieser Effekt wurde allerdings nicht in konstanter Stärke beobachtet, sondern scheint in bislang ungeklärter Weise auch von der Vorgeschichte der Probelösung abhängig zu sein. Als mögliche Ursachen kommen hierfür in Frage:

- Geringe Löslichkeit vor allem der zwitterionischen Verbindung **63**
- Konzentrationsabhängige Aggregation über π-*Stacking*-Effekte
- pH-abhängige, fluktuierende Protonierung nichtkoordinierender Stickstoffatome
- Vorliegen unterschiedlicher Isomere

Von diesen denkbaren Faktoren, die höchstwahrscheinlich auch für die geringe Kristallisationsneigung der Verbindungen verantwortlich sind, soll das potentielle Ausmaß der Isomerenbildung kurz erörtert werden. Es handelt sich bei [Ru(dppz^S)$_3$]$^-$ um einen oktaedrischen Komplex mit drei gleichen, planaren Chelatliganden.



Schema 59: Stereoisomere von [Ru(dppz^S)$_3$]$^-$.

Wie Schema 59 zeigt, sind somit nur zwei relative Konfigurationen möglich, nämlich die faciale und die meridionale. Da beide als Enantiomerenpaar auftreten, sind für die erhaltenen Produkte also vier Absolutkonfigurationen zu erwarten. Auf Grund der geringen Unterschiede der Protonensignale von Ring A und C im Falle des freien Liganden steht nicht zu erwarten, dass der Einfluss der peripheren Sulfonatgruppen in den homoleptischen Rutheniumkomplexen wesentlich größer ausfallen wird. Zusammen mit der Tatsache, dass nur zwei spektroskopisch unterscheidbare Diastereomere existieren, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die stark probenabhängige Verbreiterung der [Ru(dppz^S)$_3$]$^-$-Protonenresonanzen eher auf einen der anderen Einflüsse bzw. deren Zusammenspiel zurückgeht.

4.4 Zusammenfassung

Der bisher nur als zwitterionische Säure beschriebene, Sulfonat-funktionalisierte Diazaligand dppz^{S-} konnte durch Reaktion der freien Säure mit drei exemplarisch ausgewählten basischen Kationenvorläufern in die Onium-Salze [BMIM][dppz^S], [BMMIM][dppz^S] und (NBu_4)[dppz^S] überführt werden. Es steht daher zu erwarten, dass auch die anderen in Abschnitt 1.1.1 vorgestellten Syntheseäquivalente zur Einführung IL-typischer Kationen verwendet werden können. Das für die Komplexsynthesen als Edukt gewählte Tetrabutylammoniumsalz konnte kristallographisch charakterisiert werden, die Packung der Ionen ist als Fischgrätenmuster der planaren Anionen zu beschreiben, das von den Kationen unterbrochen wird, es treten keine π-*Stacking*-Effekte auf.

Die Umsetzung des Liganden mit [$MCl_2(RCN)_2$] (M = Pd, Pt; R = Me, Ph) ergab die Dichloridokomplexe von Pd(II) bzw. Pt(II), wobei analog zu den DAD^S-Komplexen eine geringe Reaktivität des Platin-Vorläufers beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 3.3.2), hier sollte für weitere Synthesen die Verwendung des ZEISE-Dimers [{$PtCl(C_2H_4)$}$_2$(μ-Cl)$_2$] in Betracht gezogen werden.

Bei der Darstellung ausgewählter Ru(II)-Komplexe konnte in den meisten Fällen die für analoge Liganden in der Literatur beschriebene Reaktivität beobachtet werden, die Aufreinigung der Rohprodukte gestaltete sich jedoch besonders im Falle des homoleptischen Komplexes [Ru(dppz^S)$_3$]$^-$ sowie des Dichloridokomplexes [$RuCl_2$(dppz^S)$_2$]$^{2-}$ schwierig, da wichtige Reinigungsschritte der üblichen Verfahren (säulenchromatographische Reinigung, Fällung als Hexafluorophosphat) nicht oder nur eingeschränkt auf die durch den Sulfonatanker anionisch vorliegenden Komplexe übertragen werden konnten. Trotz dieser Problematik konnten die Zielverbindungen (NBu_4)[Ru(dppz^S)$_3$], H[Ru(dppz^S)$_3$], [RuCl(Cymol)(dppz^S)], [Ru(dppz^S)(bipy)$_2$](PF_6) und

$[Ru(dppz^S)(phen)_2](PF_6)$ eindeutig durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden, zum Teil ist eine weitere Syntheseoptimierung für spätere Anwendungen empfehlenswert.

Die Protonenspektren der dargestellten Komplexe zeigen einen nur geringen Einfluss des Sulfonatankers auf die formal inäquivalenten Ringe A und B des dppz^S-Liganden, die entsprechenden Signale überlappen sich meist stark oder sind vollständig isochron. Für die elektronische Situation ist vor allem die Resonanz der *ortho*-ständigen Protonen charakteristisch, es werden hier sowohl Tieffeldverschiebungen (bei Koordination an LEWIS-saure Komplexfragmente wie z. B. $[PdCl_2]$) als auch Hochfeldverschiebungen (bei Koordination an elektronenreiche Komplexfragmente wie z. B. $[Ru(N–N)_2]$) beobachtet. Der homoleptische Komplex $[Ru(dppz^S)_3]^-$ zeigt stark verbreiterte Protonensignale, deren Halbwertsbreite auch von der Vorgeschichte der Probe abhängt. Das Vorliegen verschiedener Isomere ist als Erklärung für diesen Effekt vermutlich nicht ausreichend, zumal nur zwei relative Konfigurationen möglich sind, eine genauere Untersuchung sollte die pH- und Wasserabhängigkeit der Spektren thematisieren.

Es konnte demnach die Reaktivität von Hdppz^S als vergleichbar zu bekannten Diazaliganden wie bipy, phen oder dppz charakterisiert werden, wobei in einigen Fällen zusätzliche Schwierigkeiten durch die anionische Funktionalisierung des Liganden beobachtet wurden. Es ist somit vor weiteren Studien diesen Liganden betreffend abzuwägen, ob ein ausreichender Vorteil für eventuelle Anwendungen durch den Sulfonatanker erzeugt wird, um die präparativen Nachteile im Vergleich zu elektronisch und sterisch vergleichbaren Liganden zu kompensieren.

5 Mo(0)-Carbonylkomplexe von DAD-Liganden in ILs

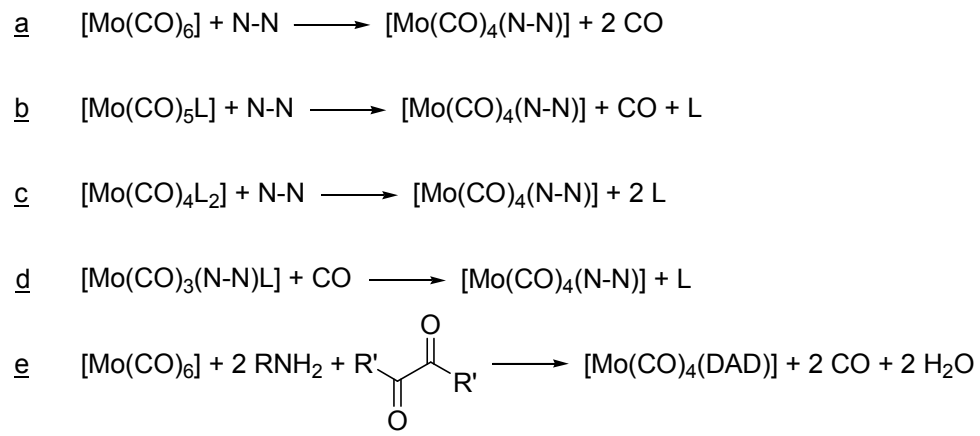
5.1 Kenntnisstand

Mo(0)-Carbonylkomplexe mit konjugierten 1,4-Diazaliganden sind auf Grund ihrer guten Zugänglichkeit und interessanten Eigenschaften bereits seit Ende der 1960er Jahre eine der am besten untersuchten Komplexklassen. Die direkt aus Molybdänhexacarbonyl darstellbaren Tetracarbonylkomplexe wurden dabei am intensivsten untersucht, gefolgt von Tricarbonylkomplexen mit stark aufspaltendem Coliganden. Weniger erforscht ist das Gebiet der (teilweise sehr instabilen) Tricarbonylkomplexe mit schwachen Coliganden sowie der Dicarbonylkomplexe. Die Synthese und Charakteristika wichtiger Vertreter dieser Klassen werden im Folgenden überblicksartig vorgestellt.

5.1.1 Synthesen

Tetracarbonylkomplexe

Durch formale Substitution zweier Carbonylliganden aus $[Mo(CO)_6]$ durch einen bidentaten Diazaliganden erhält man Komplexe der Art $[Mo(CO)_4(N–N)]$. Diese Ligandverdrängung ist auch experimentell durchführbar und stellt den einfachsten Zugang zu dieser Komplexklasse dar. Die durch eine hohe Stabilität ausgezeichneten Verbindungen sind auch durch verschiedene andere Substitutionsreaktionen an $[Mo(CO)_x]$-Fragmenten darstellbar, wie in Schema 60 gezeigt.



Schema 60: Synthesestrategien für Tetracarbonylmolybdänkomplexe.

Die direkte Darstellung (a) erfolgt meist durch thermische Anregung[17] und eignet sich daher vor allem für thermisch belastbare Diazaliganden, ist aber auch photochemisch für die Synthese empfindlicher Komplexe einsetzbar.[171,172,173,174] Des weiteren ist die Aktivierung des Molybdäncarbonyls durch Zugabe von Alkylamin-*N*-oxiden möglich, die aus inerten Carbonylliganden *in situ* labile CO_2-Liganden erzeugen; dieses Konzept wurde auch für die Darstellung von Tricarbonylverbindungen eingesetzt (vgl. unten).[175] Die Synthesestrategien b[176] und c[171a-c,172b,174a,177-179] verwenden ebenfalls Komplexvorläufer mit labil gebundenen Liganden, sodass die Umsetzung zum Produkt meist bereits bei Raumtemperatur oder darunter erfolgen kann. Der Unterschied zwischen den Methoden a bei photochemischer Aktivierung und b ist eher gradueller Natur, zumal die labilen Vorstufen $[Mo(CO)_5L]$ (L = THF o. ä.) üblicherweise auch durch Lichtanregung aus $[Mo(CO)_6]$ erzeugt und *in situ* weiter umgesetzt werden. Für eine Reihe von unterschiedlichen Liganden L wurde die Reaktionskinetik der Bildung von $[Mo(CO)_4(bipy)]$ gemäß c untersucht, wobei ein dissoziativer Mechanismus gefunden und die relative Labilität der Liganden bestimmt wurde (PCl_3 > py > COD > PPh_3 > CO).[180] Im Falle schwach gebundener Coliganden (z. B. Acetonitril) ist auch die Verdrängung aus den vorgebildeten Tricarbonylkomplexen mit Kohlenstoffmonoxid (d)[181] bereits bei gewöhnlichem Druck erfolgreich (vgl. dazu auch Kapitel 5.3.1). Die große Bildungstendenz der Tetracarbonylkomplexe wird durch Methode e verdeutlicht, bei der der gewünschte DAD-Ligand durch Templatsynthese erzeugt wird.[171a-c,182] Eine ähnliche Vorgehensweise ist auch für die entsprechenden Pyridylimin-Derivate erfolgreich untersucht worden und stellt hier inzwischen wohl den bevorzugten Zugangsweg dar.[183]

Tricarbonylkomplexe

Die Einführung eines neutralen oder anionischen Coliganden (L bzw. X^-) kann entweder vor, gleichzeitig mit oder nach der Chelatisierung eines geeigneten Molybdäncarbonylfragmentes mit dem gewünschten Diazaliganden erfolgen. In der überwiegenden Zahl der Fälle entstehen ausschließlich *fac*-konfigurierte Produkte, was auf den ausgeprägten *trans*-Effekt der CO-Liganden[184] zurückzuführen ist. Wichtige Synthesestrategien mit neutralen Coliganden L sind in Schema 61 gezeigt.

a $[Mo(CO)_4(N\text{-}N)] + L \longrightarrow [Mo(CO)_3(N\text{-}N)L] + CO$

b $[Mo(CO)_3L_3] + N\text{-}N \longrightarrow [Mo(CO)_3(N\text{-}N)L] + 2\ L$

c $[Mo(CO)_3(C_7H_8)] + N\text{-}N + L \longrightarrow [Mo(CO)_3(N\text{-}N)L] + C_7H_8$

d $[Mo(CO)_3(N\text{-}N)L] + L' \longrightarrow [Mo(CO)_3(N\text{-}N)L'] + L$

e $[\{Mo(CO)_3(N\text{-}N)\}_2] + 2\ L \longrightarrow 2\ [Mo(CO)_3(N\text{-}N)L]$

Schema 61: Synthesestrategien für Tricarbonylmolybdänkomplexe.

[17] Zur Beschleunigung der Reaktion wurde auch die Verwendung von Mikrowellen empfohlen.[170]

Die meist thermisch angeregte, aber auch photochemisch aktivierbare oder durch Trimethylamin-*N*-Oxid initiierbare Reaktion a wurde vor allem zur Darstellung von Komplexen mit gemäß der Ligandenfeldtheorie stark aufspaltenden Coliganden L (Phosphine, Phosphite, Isonitrile u. a.) verwendet und ist für DAD-,[171d,185] bipy-,[175b,186] phen-[173a,175a,b,186a,c-h,187] und PyCa-Komplexe[174a,b,d,188] bekannt. Die Kinetik dieser Reaktion war Gegenstand mehrerer Untersuchungen.[189] Wenn Vorläufer des Typs $[Mo(CO)_3L_3]$ verfügbar sind, wie z. B. für Acetonitril, Pyridin und andere *N*-Donoren,[173a,190] können diese vorteilhaft zur Darstellung der gewünschten Komplexe herangezogen werden (b).[173a,185a,191] Besonders vielseitig und auch für schwach gebundene Coliganden geeignet ist Methode c, bei der Cycloheptatrien (C_7H_8) als Abgangsgruppe fungiert.[192] Da die Dissoziationsneigung von η^4- oder η^2-gebundenem Cycloheptatrien ausgeprägt ist, werden bereitwillig und in einer Eintopfreaktion auch schwache Liganden wie THF, Aceton oder Diethylether in die Ligandensphäre aufgenommen. Für die Einführung stärker aufspaltender Liganden wiederum stellt d[185a,187a,191a,193] einen eleganten Zugang dar, falls die Stabilitäten der beiden Komplexe sich hinreichend unterscheiden, um einen quantitativen Ablauf dieser Gleichgewichtsreaktion zu ermöglichen. Für bipy und phen wurden schließlich dinukleare Komplexe der Zusammensetzung $[\{Mo(CO)_3(N–N)\}_2]$ beschrieben,[192a] die mit Donorliganden ebenfalls die Zielverbindungen liefern (e).[194] Einen Überblick über die bisher beschriebenen, mononuklearen Tricarbonylkomplexe und die jeweiligen Darstellungsmethoden geben Tabelle 26 und Tabelle 27.

Tabelle 26: Darstellungsmethoden bekannter Tricarbonylkomplexe mit neutralen Coliganden (vgl. Schema 61).

Ligand[a]	DAD	Ref.	bipy	Ref.	phen	Ref.	PyCa	Ref.
PR_3	a, d	171d, 185a	a, e	186b,c,k, 194a,b	a, d, e	175a, 186a,c, 187a, 194b	a, d	174a,b,d, 188a, 191a
$P(OR)_3$	d[b]	193c	a	175b, 186a,c	a	175b, 186a,c, 187a	a	174b,d
NO^+	–	–	a	186e	a	186e	–	–
RNC	a, d	185b, 193c	a	186j	–	–	d	191a, 193c
py	–	–	a, e	186b,c, 194a	a, b	173a, 186c	–	–
MeCN	a, b	185a, 193c	a, c	186a, 192a	a	186a	a, b	191a, 193c
NH_3	–	–	a, e	186d, 194a	a	186d	–	–
HNRR'	–	–	a, e	186f, 194c	a, e	186a,f, 194c	–	–
AsR_3	–	–	a[b]	186l	a	186a	–	–
SbR_3	–	–	a[b]	186l	a	186a	–	–
BiR_3	–	–	–	–	a	186a	–	–
OR_2	–	–	c	192a	c	192a	–	–
SR_2	–	–	a	186b	–	–	–	–
SeR_2	–	–	–	–	a	186a	–	–
ROH	–	–	c	192a	c	192a	–	–
THF	–	–	c	192a	c	192a	b/d?[b]	191b
RC(O)R'	–	–	c	192a	–	–	–	–
$RC(O)NR'_2$	–	–	–	–	a	186a	–	–
$(R_2N)_2CS$	–	–	a	186g	a	186a,g	–	–
SO_2	–	–	d, e	193a, 194a	d	193a,b	–	–
Olefin	a	185c	–	–	–	–	–	–

[a] R = Alkyl, Aryl; R' = H, Alkyl, Aryl. [b] keine Versuchsvorschrift verfügbar.

Es wird deutlich, dass Tricarbonylkomplexe des Molybdäns für bipy und phen Ausgangspunkt umfangreicher Untersuchungen waren, wohingegen für DAD und PyCa kaum über die klassischen Donor-/Akzeptorliganden (Phosphine, Isonitrile) hinausgehende Erkenntnisse vorhanden sind. Dies verwundert auch deshalb, weil DAD-Liganden als bessere π-Akzeptorliganden im Vergleich zu bipy-Derivaten bekannt sind, wodurch der starke Donorcharakter von wenig aufspaltenden Liganden wie z. B. Halogeniden besser ausgeglichen werden sollte. Eine mangelnde Stabilität der bislang nicht beschriebenen DAD-Tricarbonylkomplexe ist demnach zumindest aus elektronischen Gründen kein offensichtliches Ausschlusskriterium.

Tabelle 27: Darstellungsmethoden bekannter Tricarbonylkomplexe mit anionischen Coliganden (vgl. Schema 61).

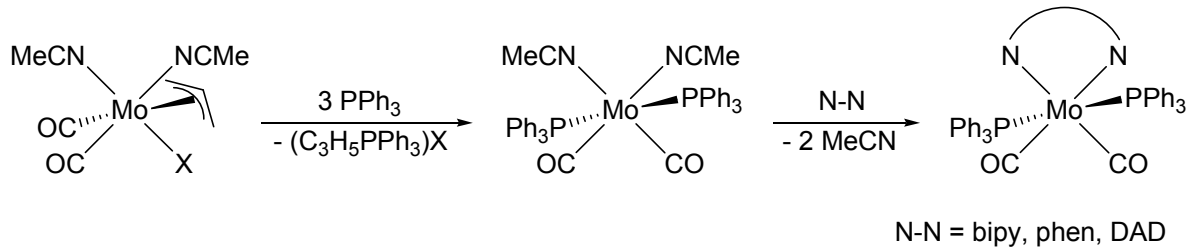
Ligand X^-	bipy	Ref.	phen	Ref.
Cl^-	a, c	186h, 192b	a	186h
Br^-	a, c	186h, 192b	a	186h
I^-	a, c	186h, 192b	a	186h
CN^-	c	192b	c	192b
NCS^-	c	192b	c	192b
N_3^-	a[a], c	186i, 192b	–	–
SH^-	c	192b	–	–

[a] verbrückter Komplex.

Dicarbonylkomplexe

Werden mehr als drei Carbonylliganden des Molybdänhexacarbonyls (formal) durch andere Liganden ersetzt, so kann das Produkt die energetisch günstige Situation, bei der jedes der drei gefüllten t_{2g}-Niveaus mit mindestens einem π*-Orbital eines CO-Liganden überlappt und dadurch stabilisiert wird, nicht mehr erreicht werden. Aus kinetischer Sicht bedeutet dies, dass ausgehend von einem zunächst gebildeten, facial konfigurierten Tricarbonylkomplex der labilisierende *trans*-Effekt, der die Abspaltung der Coliganden begünstigt, nicht mehr die weitere Substitution unterstützt. Nach diesen Überlegungen überrascht es nicht, dass wesentlich weniger Beispiele für Di- als für Tricarbonylkomplexe bekannt sind und diese meist auch als wenig stabil beschrieben wurden.

Die synthetischen Konzepte sind den bereits beschriebenen generell ähnlich und umfassen im Wesentlichen die Substitution von Carbonylliganden durch den gewünschten Coliganden (nur im Falle stark aufspaltender Liganden in irreversiblen Reaktionen) und die Verdrängung zweier monodentater Liganden durch den Diazaliganden.[186a,c] Wegen der begrenzten Stabilität der Produkte sind die Synthesemethoden oft nur für wenige Verbindungen einsetzbar. Eine interessante Alternative stellt die Umsetzung von Allylhalogenidokomplexen mit Triphenylphosphin dar (Schema 62).[195]



Schema 62: Darstellung von Dicarbonylkomplexen durch reduktive Eliminierung.

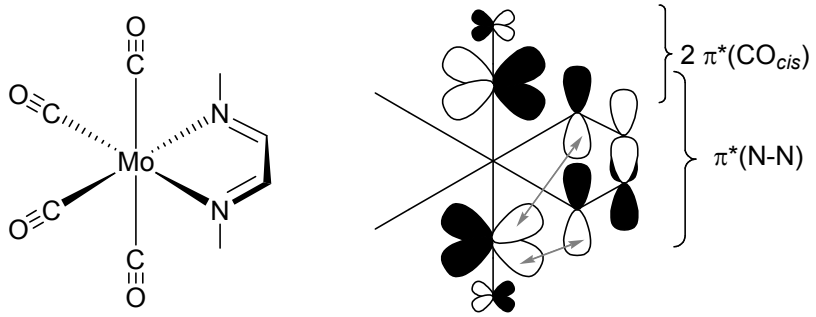
Dabei wird das Phosphin alkyliert, wodurch aus Sicht des Metalls die reduktive Eliminierung des Allylhalogenids bewirkt wird. Gleichzeitig treten zwei weitere Phosphinmoleküle in die Ligandensphäre ein. Durch Verdrängung zweier Äquivalente Acetonitril durch bipy oder phen ist schließlich der gewünschte Komplex zugänglich. Dieses Konzept konnte auf DAD-Komplexe und andere Phosphine ausgeweitet werden und stellt wohl den vielseitigsten Zugang zu dieser Verbindungsklasse dar.

5.1.2 MLCT-Übergänge

Die auffälligste Eigenschaft der Diazaligandkomplexe des Molybdänhexacarbonyls ist ihre starke Farbigkeit. $[Mo(CO)_6]$ selbst ist farblos und Addukte der Art $[Mo(CO)_4L_2]$ zeigen meist gelbe Farben, da der erste spinerlaubte d-d-Übergang ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$) dieser d^6-konfigurierten *low-spin*-Komplexe mit großer Ligandenfeldaufspaltung im UV-Bereich liegt. Die intensive Farbe der α-Diiminkomplexe kann auf Metall-Ligand-Charge-Transfer-Banden (MLCT-Übergänge) der Art $t_{2g} \rightarrow \pi^*(N–N)$ zurückgeführt werden, es findet also eine lichtangeregte, reversible Elektronenübertragung von Metall-d-Elektronen in antibindende Akzeptororbitale statt.[196]

Während in erster Näherung die Elektronendichte nur im Doppelbindungssystem des Diazaliganden lokalisiert ist, zeigten umfangreiche spektroskopische Studien von STUFKENS und Mitarbeitern,[176a,197] dass diese Erklärung den experimentellen Befunden nicht gerecht wird: UV/Vis-Spektren bei tiefen Temperaturen zeigen eine strukturierte MLCT-Bande, die auf eine Überlagerung mehrerer erlaubter Anregungen zurückgeführt wird. Für die Deutung der elektronischen Situation noch wesentlicher sind die Ergebnisse der Resonanz-Raman-Experimente,[18] durch die eine deutliche Beteiligung der π*-Orbitale der zum Diazaliganden *cis*-ständigen Carbonylliganden am ersten angeregten Zustand belegt wird. Eine vereinfachte Darstellung dieser Wechselwirkung zeigt Schema 63.

[18] Bei der Resonanz-Raman-Spektroskopie wird das zu untersuchende Molekül mit Licht bestrahlt, das einer Absorptionsbande entspricht oder dieser zumindest nahekommt. Dadurch verändert sich das erhaltene Ramanspektrum dahingehend, dass an der elektronischen Anregung beteiligte Molekülteile verstärkte Schwingungsintensitäten zeigen.



Schema 63: Orbitalwechselwirkung (grau) von Diazaligand und Carbonylliganden.

Die angedeutete Überlappung $\pi^*(CO_{cis})$-π^*(N–N) manifestiert sich experimentell in einer Intensitätssteigerung von $\nu(CO_{cis})$ im Resonanz-Ramanspektrum, die durch die größere Nähe der Liganden erwartungsgemäß für das kleinere Homologe Chrom größer ausfällt als für Molybdän als Zentralatom. Passend zu dieser Interpretation führt die Anregung in der MLCT-Bande zur Photosubstitution der *cis*-ständigen, nicht aber der *trans*-ständigen Carbonylliganden. Neuere, theoretische Untersuchungen[198] bestätigen für einen verwandten Komplex des Typs $[W(CO)_4(DAD)]$ eine (wenn auch eher geringe) Beteiligung der $\pi^*(CO_{cis})$-Orbitale am LUMO. Interessanterweise besitzen die nächst höher liegenden Molekülorbitale hauptsächlich $\pi^*(CO_{cis})$-Charakter, sodass auch die meist im nahen UV gefundene Absorption als MLCT-Bande zu identifizieren ist. "Echte" d-d-Übergänge (wie oben formuliert) sind nach diesen Berechnungen überhaupt nicht beobachtbar, da alle relevanten, antibindenden Molekülorbitale nicht ausgeprägt am Zentralatom lokalisiert sind.

5.1.3 Solvatochromie

Ursprung der Solvatochromie

Die Komplexe $[Mo(CO)_4(N–N)]$ zeigen starke Solvatochromie,[174a,199] die Lage der im sichtbaren Bereich befindlichen MLCT-Bande wird also von der jeweiligen Lösungsmittelumgebung bestimmt (vgl. Kapitel 1.1.4). Die Ausprägung dieses Effekts ist von der Art des Diazaliganden und seiner Substituenten abhängig, in den allermeisten Fällen wird jedoch negative Solvatochromie beobachtet. Die Ursache dieses Effekts ist in der elektronischen Struktur des Komplexes zu suchen: Bei Vernachlässigung der Rückbindung vom Metall zum α-Diimin liegt ein Metallatom vor, das durch die niedrige Oxidationsstufe und die vom Diazaliganden donierte Elektronendichte sehr elektronenreich ist. Der Chelatligand hingegen ist im Vergleich elektronenarm, sodass aus der Kombination der beiden gedachten Fragmente ein Komplex mit großem Dipolmoment resultiert. Der durch MLCT erzeugte angeregte Zustand hingegen weist eine deutlich gleichmäßigere Elektronenverteilung auf, da Elektronendichte vom Metall an den Liganden zurückgegeben wurde. Durch diese unterschiedliche Dipolcharakteristik des Grund- und angeregten Zustands unterscheidet sich die Wechselwirkung beider Zustände mit der Lösungsmittelumgebung, was wiederum die beobachtete Solvatochromie erklärt.

Da die Elektronenverteilung beider Zustände unterschiedlicher ist, je stärker die beiden beteiligten Molekülorbitale am Metall bzw. am Diazaliganden lokalisiert sind, folgt die Ausprägung der

Bandenverschiebung einem klaren Muster: Je weniger Rückbindungsanteile vom Metall zum α-Diimin vorliegen, desto größer ist die Solvatochromie der Komplexe. Diese Ligandabhängigkeit kann als qualitativer Wechsel der Anregungsart veranschaulicht werden (Abbildung 27).[196b,197]

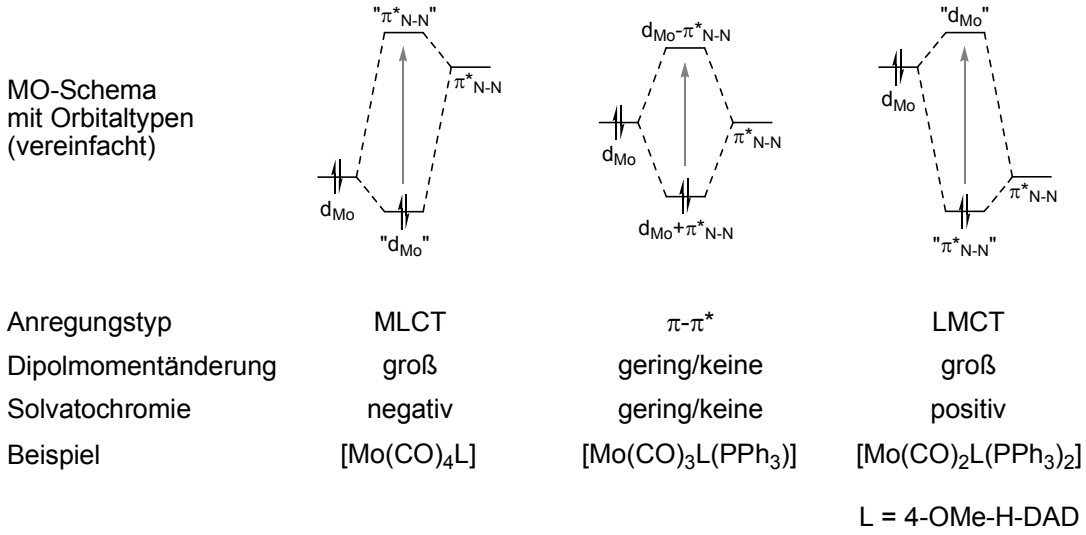


Abbildung 27: Charakterisierung des Anregungstyps in Abhängigkeit der Orbitalenergien.[195c]

Für Liganden mit geringer Rückbindungsfähigkeit (bipy, phen) sind die beteiligten Molekülorbitale fast reine Metall-d- bzw. Ligand-π*-Orbitale. Somit ist die elektronische Anregung mit einer ausgeprägten Elektronenverschiebung vom Metall zum Liganden verbunden, es handelt sich um einen (nahezu) reinen MLCT-Übergang mit starker Solvatochromie (Abbildung 27, links). Im Falle starker Akzeptorliganden (PyCa, vor allem aber DAD) liegt eine stärkere Orbitalmischung vor, sodass – überspitzt formuliert – delokalisierte Molekülorbitale mit π- bzw. π*-Charakter bezüglich der Metall-Ligand-Bindung resultieren (Mitte). In diesem Fall bewirkt eine elektronische Anregung keine ausgeprägte Elektronenumverteilung im Komplexmolekül, weshalb die Solvatochromie schwächer ausfällt, komplett verschwindet oder sich sogar umkehren kann, falls das α-Diimin durch sehr starke Rückbindung im Grundzustand elektronenreicher als das Metallatom ist (rechts). Neben der Anwendung von Resonanz-Raman-Spektroskopie zur Untersuchung dieses Phänomens[197] wird diese Deutung auch durch Vergleiche der Stärke der Solvatochromie an einer Vielzahl verschiedener Komplexe der Typen $[Mo(CO)_4(N–N)]$ und $[Mo(CO)_3(N–N)L]$ gestützt.[171c,200] Die Reihenfolge der Liganden mit abnehmender Solvatochromie deckt sich mit derjenigen steigender π-Akzeptorfähigkeit: phen ≈ bipy > PyCa > DAD. Weiterhin lässt sich verallgemeinern, dass Coliganden mit schwächerem Akzeptorcharakter als CO zu einer stärkeren Rückbindung zum α-Diimin und dadurch zu einer Schwächung oder sogar Umkehrung der Solvatochromie führen.[174b,195c,199a,200a]

Verwendung der Solvatochromie zur Lösungsmittelcharakterisierung

Neben der Verwendung des Solvatochromieeffekts zur Charakterisierung des π-Akzeptorvermögens ist auf der Lösungsmittelseite eine Nutzung als "Polaritätssonde" denkbar. Derartige auf solvatochromen Farbstoffen basierende Quantifizierungen von Lösungsmitteleigenschaften

ermöglichen eine praxisnahe Bestimmung einer "Gesamtpolarität" oder auch einzelner Einflussfaktoren wie Polarität im engeren Sinne, Acidität oder Basizität (vgl. Kapitel 1.1.4). Alle zu diesem Zweck verwendeten Molybdän(0)-α-Diiminkomplexe weisen negative Solvatochromie auf,[19] die eine gute Korrelation sowohl mit REICHARDTs E_T^N-Skala als auch mit dem KAMLET-TAFT-Parameter π* zeigt.[173b,175c,199b,201] Im ersteren Fall ist jedoch anzumerken, dass zwei Klassen von Lösungsmitteln, nämlich protische und aprotische, getrennt korreliert werden müssen, um eine gute Übereinstimmung zu erhalten. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass der von REICHARDT eingeführte Betainfarbstoff auf die Polarität (nach dem KAMLET-TAFT-System als π* bezeichnet) und auf die Acidität (α) des Lösungsmittels anspricht (vgl. Kapitel 1.1.4). Die hier interessierenden Molybdänkomplexe hingegen zeigen ein in erster Näherung ähnliches Ansprechverhalten wie die (nur) für die Bestimmung von π* vorgesehenen *push-pull*-Aromaten. Somit findet keine spezifische Wechselwirkung mit der Lösungsmittelumgebung statt, sondern die bestimmende Komponente der Einflussnahme durch das Solvens ist die Wechselwirkung der Dipolmomente. Dieses Verhalten ist, abgesehen von der unterschiedlichen Ausprägung der Solvatochromie (vgl. oben) und dem punktuell diskutierten Auftreten zusätzlicher sterischer Effekte, für die gesamte Substanzklasse $[Mo(CO)_{4-x}(N–N)(PR_3)_x]$ (x = 0, 1) einheitlich, sodass auch lineare Korrelationen verschiedener Komplexe untereinander möglich sind. Um den bei der Auftragung der beobachteten Absorptionsmaxima gegen π* auftretenden Abweichungen Rechnung zu tragen, wurde zweimal die Einführung eines neuen, speziell auf diese (und verwandte) Komplexklasse(n) zugeschnittenen Polaritätsparameters vorgeschlagen: Die E_K-Skala bezieht sich auf den Pyridyliminkomplex $[Mo(CO)_4(C_5H_4NCH=NCH_2Ph)]$,[201a] während die E^*_{MLCT}-Skala auf $[W(CO)_4(bipy)]$ basiert.[173b] Beide Vorschläge haben im Vergleich zu den weithin gebräuchlichen KAMLET-TAFT-Parametern wenig Verwendung gefunden.
Neben der Solvatochromie in reinen Lösungsmitteln bei Normalbedingungen wurden auch die Temperatur- und Druckabhängigkeit[202] sowie das Verhalten in binären und ternären Lösungsmittelgemischen untersucht.[203]

5.1.4 Festkörperstrukturen

Verfügbarkeit von Kristallstrukturen

Im Vergleich zu den vielfältigen Untersuchungen in diversen Lösungsmitteln ist die Verfügbarkeit von Festkörperstrukturen teilweise recht lückenhaft. Dies ist wohl unter anderem darauf zurückzuführen, dass in der intensivsten Forschungsphase auf diesem Gebiet die Bestimmung von Kristallstrukturen noch wesentlich aufwändiger und komplexer war als in heutiger Zeit.
Gut abgedeckt ist die Klasse der Tetracarbonylkomplexe $[Mo(CO)_4(N–N)]$, eine Recherche in der CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE[204] liefert ca. 60 Datensätze,[20] die das gesuchte Strukturfragment enthalten. Es fällt dabei auf, dass eine große Anzahl dieser Komplexe spezialisierte, teils

[19] Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass nur solche Komplexe positive Solvatochromie zeigen, bei denen mindestens ein weiterer Carbonylligand durch einen schwachen Akzeptor substituiert ist (vgl. oben). Solche Tri- oder Dicarbonylkomplexe sind allerdings auch wenig stabil und wurden nur punktuell verwendet.
[20] Stand: Juli 2011.

hochkomplizierte Diazaliganden enthält. Anscheinend hat sich die Darstellung der diamagnetischen, meist recht stabilen Molybdäntetracarbonylkomplexe als "Testreaktion" für neue Ligandsysteme etabliert, was zu einer großen Anzahl derartiger Kristallstrukturen führt. Für die aus Sicht der Metallumgebung sicherlich noch interessanteren Tricarbonylkomplexe der vier wichtigsten α-Diiminliganden (Derivate von bipy, phen, PyCa und DAD) erschöpft sich hingegen die Recherche in elf unterschiedlichen hinterlegten Kristallstrukturen für nullwertiges Molybdän.[20] Diese umfassen fünf Phosphinaddukte, je zwei Pyridin(derivat)- und Isonitrilkomplexe sowie je eine Verbindung mit SO_2 und THF als Liganden. Bei keiner dieser Strukturen liegt als Diazaligand ein DAD vor, zudem sind (außer THF) keine schwachen Liganden oder Anionen vertreten (vgl. auch Kapitel 5.1.1).

Merkmale der Tetracarbonylkomplexe

In Tabelle 28 sind Strukturparameter von vier repräsentativen Tetracarbonylkomplexen des Typs $[Mo(CO)_4(N–N)]$ angegeben. Die Koordination des Metalls ist jeweils leicht verzerrt oktaedrisch, was hauptsächlich auf den weitgehend starren Bisswinkel der Chelatliganden von 72-74° zurückgeführt werden kann.

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) einiger Komplexe $[Mo(CO)_4(N–N)]$.

Ligand N–N	2,6-*i*Pr$_2$-H-DAD	$C_5H_4NCH=NCH_2Ph$	bipy	phen
Ref.	205	179a	206	207
Messtemperatur/K	283-303[b]	299	100	185
Bindung[a]				
Mo–N	222.8	224.2	224.5	224.3
Mo–C_{trans}	195.4	195.4	195.7	195.9
Mo–C_{cis}	203.6	203.3	203.9	202.5
C_{trans}–O	115.1	115.8	116.4	115.4
C_{cis}–O	113.7	114.5	114.3	114.4
Winkel[a]				
N–Mo–N	72.2	72.5	72.3	73.6
N–Mo–C_{trans}	99.3	98.5	98.8	96.6
N–Mo–C_{cis}	96.4	94.5	94.7	95.0
C_{trans}–Mo–C_{trans}	89.2	90.6	90.1	93.2
C_{trans}–Mo–C_{cis}	84.5	86.1	85.9	85.7

[a] gegebenenfalls Mittelwerte. [b] Raumtemperatur.

Alle weiteren Parameter sind besonders unter Berücksichtigung der unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden sehr ähnlich. Die zum Diazaliganden *trans*-ständigen Carbonylliganden weisen um etwa 8 pm kürzere Bindungen zum Metall auf als die *cis*-ständigen, was den schwächeren Akzeptorcharakter der Diazaliganden im Vergleich zu CO beweist. Folgerichtig sind die C–O-Bindungslängen C_{trans}–O geringfügig länger als C_{cis}–O. Durch den spitzen Winkel N–Mo–N werden die benachbarten Winkel N–Mo–C_{trans} und N–Mo–C_{cis} auf etwa 99° bzw. 95° aufgeweitet.

5.2 Zielsetzung

Im Zusammenhang mit der Immobilisierung von Komplexen in ionischen Flüssigkeiten wurden bereits DAD-Molybdänkomplexe als optische Löslichkeitsindikatoren erwähnt (vgl. Kapitel 2.4). Im Rahmen dieses Projektes sollte vertiefend dazu die bislang nur in konventionellen Lösungsmitteln erprobte Solvatochromie von **68** in ionischen Flüssigkeiten erforscht werden. Neben dieser ersten Anwendung eines α-Diimin-Molybdän(0)-Komplexes als Polaritätsindikator für ILs sollte untersucht werden, ob die entsprechenden Tricarbonylkomplexe von aromatensubstituierten DAD-Liganden für eine größere Klasse von Coliganden als bislang bekannt synthetisch zugänglich sind. In diesem Fall war einerseits die Überprüfung der neuen Komplexe als möglicherweise vom Tetracarbonylkomplex deutlich abweichende solvatochrome Farbstoffe und andererseits die strukturelle Charakterisierung nullwertiger Tricarbonyl-molybdänkomplexe mit Diazaliganden im Allgemeinen vorgesehen.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Da sich die Klasse der DAD-Liganden durch eine baukastenartige Variabilität der Substituenten auszeichnet, ist für eine auf mehrere Coliganden ausgelegte Studie die Beschränkung auf wenige Vertreter des Chelatliganden erforderlich, um die Anzahl der Zielverbindungen auf ein praktikables Maß zu begrenzen. Im vorliegenden Fall wurde lediglich ein DAD-Ligand verwendet, es handelt sich dabei um 2,6-Me_2-Me-DAD (zur Nomenklatur vgl. Abschnitt 9.1.1). Diese zu einem gewissen Grad willkürliche Wahl wurde durch die unmittelbare strukturelle Verwandtschaft zu den in Kapitel 3 untersuchten DAD^S-Liganden nahegelegt, außerdem erscheint es sinnvoll, für Komplexe mit schwach akzeptorfähigen Coliganden zur Stabilisierung DAD-Liganden mit starkem Akzeptorcharakter, d. h. solche mit *N*-Arylsubstituenten, zu verwenden.
Um die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse zu vereinfachen, wird im Folgenden statt der gemäß der gewählten Nomenklatur vollständigen Bezeichnung 2,6-Me_2-Me-DAD lediglich die Kurzform "DAD" verwendet.

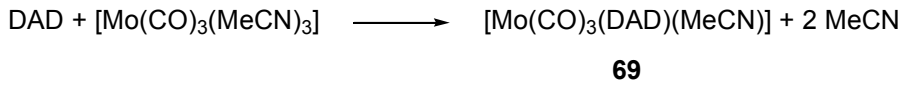
5.3.1 Synthese und chemische Eigenschaften[21]

Synthese der Tricarbonylkomplexe

Die Synthese des Tetracarbonylkomplexes **68** erfolgte nach literaturbekannter Methode (Schema 60, Methode a) durch thermische Umsetzung des DAD-Liganden mit Molybdänhexacarbonyl in Toluol, wie in Abschnitt 3.3.7 bereits erwähnt. Der Versuch, von **68** ausgehend wiederum durch thermische CO-Substitution zu Komplexen des Typs $[Mo(CO)_3(DAD)L]$ zu gelangen, führte für Imidazol und Methylimidazol als Neutralliganden zwar zu teilweisem Umsatz, generell wurde diese Methode (a gemäß Schema 61) aber als zu harsch für die Mehrzahl der wahrscheinlich thermolabilen Zielverbindungen verworfen. Daher wurde für die Darstellung der Tricarbonyl-

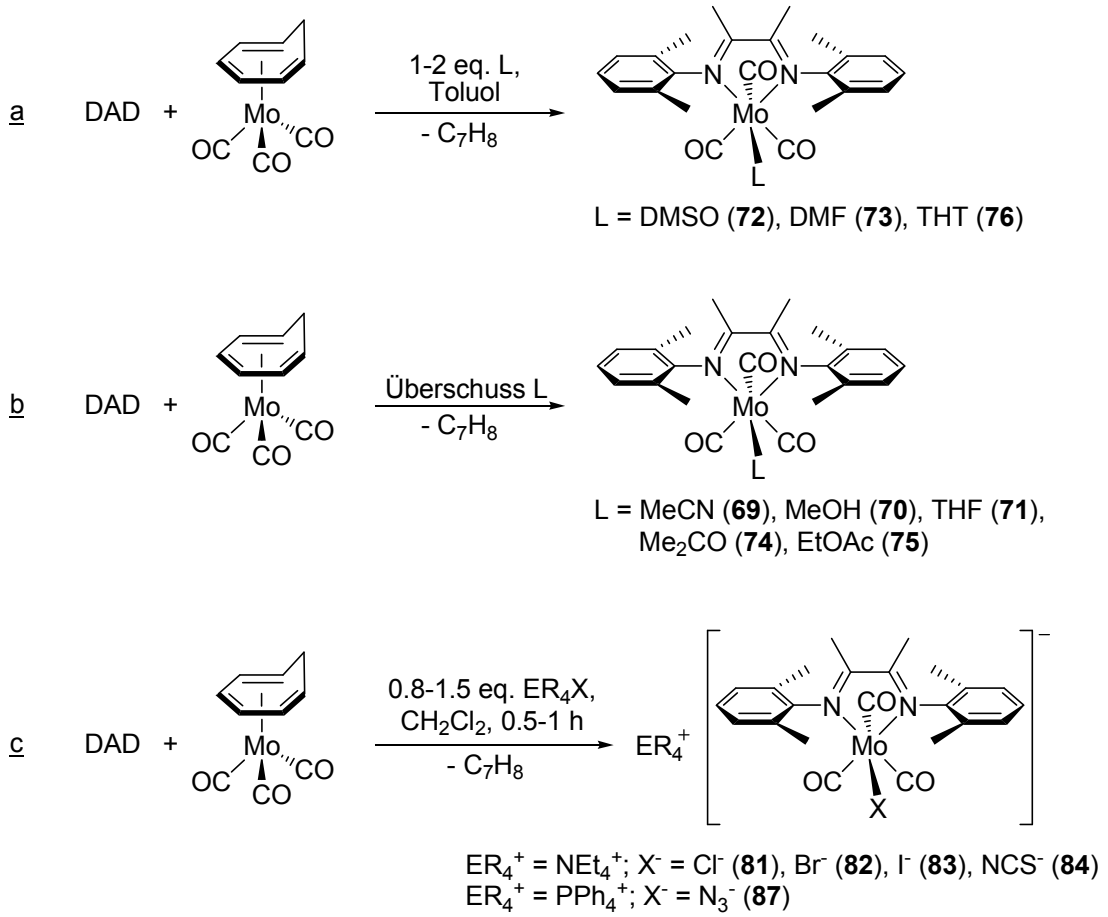
[21] Teile der auf anionische Coliganden bezogenen synthetischen Ergebnisse wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Alexander Venker erarbeitet.[208]

komplexe zunächst von $[Mo(CO)_3(MeCN)_3]$ ausgegangen, das wie erwartet bereits bei Raumtemperatur glatt mit dem Chelatliganden unter Bildung des Tricarbonylkomplexes $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ (**69**) reagiert (Schema 64; vgl. auch Schema 61, Methode b).



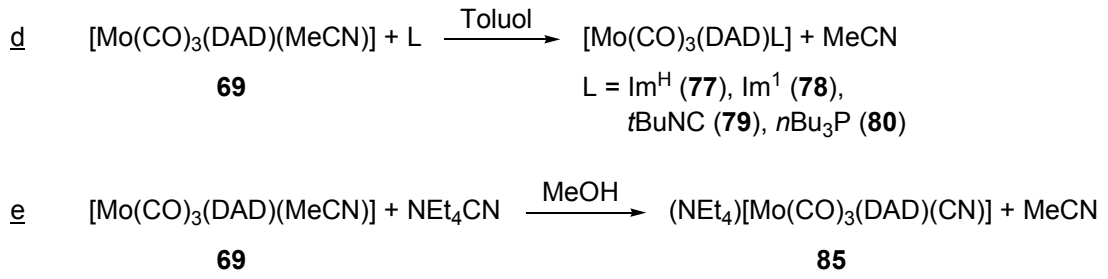
Schema 64: Darstellung von $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ ausgehend von $[Mo(CO)_3(MeCN)_3]$.

Die gemäß Methode d geplante Ligandsubstitution ausgehend von **69** mit Tetraalkylammoniumhalogeniden ist hingegen nicht geeignet, um die Zielverbindungen darzustellen, da (in diesen Fällen, vgl. aber Schema 66!) nur unvollständiger Umsatz erfolgt. Offenbar ist die Labilität dieser anionischen Komplexe zu groß, um Acetonitril aus der Ligandensphäre effektiv verdrängen zu können. Aus diesem Grund wurde in Analogie zu den bekannten bipy- und phen-Komplexen[192] das Cycloheptatrienaddukt $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$ als besonders substitutionslabiles Edukt eingesetzt (Methode c). Diese Strategie ist für die meisten der angestrebten Komplexe erfolgreich, allerdings ist je nach Coligand eine unterschiedliche Reaktionsführung erforderlich (Schema 65). Während mäßig stark koordinierende Coliganden L wie z. B. DMSO in geringem Überschuss in toluolischer Lösung zu den Produkten umgesetzt werden können (Schema 65, a), ist für schwächer koordinierende Donoren die Verwendung in großem Überschuss, d. h. gleichzeitig als Solvens, erforderlich (b). Die Synthese des THF-Komplexes **71** war nur bei –30 °C erfolgreich, da bei Raumtemperatur Zersetzung erfolgt (s. u.). Bei den anionischen Komplexen ergibt sich die Schwierigkeit, dass die meisten für die salzartigen Edukte und Produkte geeigneten Lösungsmittel auch als Liganden fungieren können. Um Konkurrenzreaktionen auszuschließen, wurde daher Dichlormethan verwendet, das alle beteiligten Substanzen ausreichend zu lösen vermag. Da die Stabilität der Produkte in Dichlormethan allerdings begrenzt ist, musste die Reaktionsdauer optimiert werden, es wurde schließlich eine Reaktionszeit von 0.5-1 h als akzeptabler Kompromiss zwischen möglichst vollständiger Reaktion und geringfügiger Produktzersetzung gefunden (c). Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Produkte, falls erforderlich, durch Zugabe von Hexan gefällt. Kein Umsatz, kein rein isolierbares Produkt oder Zersetzung zum Tetracarbonylkomplex (vgl. dazu unten) wurde für schwach koordinierende Anionen wie Hexafluorophosphat und Bis(triflyl)imid sowie für Diethylether beobachtet, das Koordinationsvermögen scheint hier nicht ausreichend zu sein, um die gewünschten Produkte zu stabilisieren.



Schema 65: Reaktionsführungen für die Darstellung der Tricarbonylkomplexe aus [Mo(CO)₃(C₇H₈)].

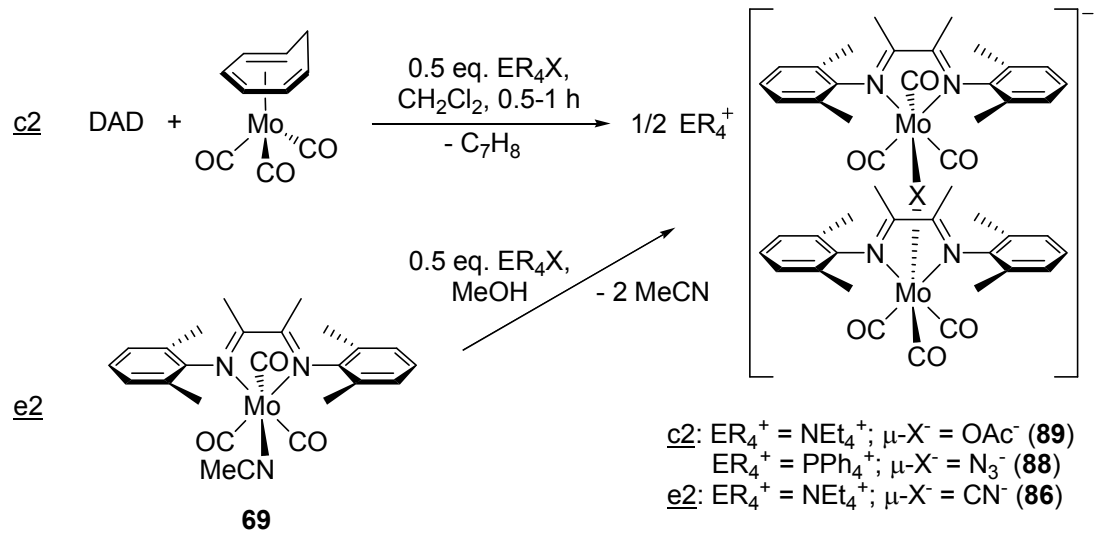
Für die (neutralen und anionischen) Coliganden mit der größten Affinität zu Mo(0), also für Liganden mit deutlichem Akzeptorcharakter, wurden in einigen Fällen bei Reaktionen nach obigem Schema Produkte erhalten, die nur schwach farbig waren und laut ^{1}H-NMR-Spektroskopie keinen DAD-Liganden enthielten. Es handelt sich dabei um Komplexe der Art $[Mo(CO)_3L_3]$, die entstehen können, wenn die Stabilisierung des elektronenreichen Metalls durch einen DAD-Liganden von zwei Liganden L überkompensiert wird. Um diese Konkurrenzreaktion zu umgehen, wurde (gemäß Methode d, Schema 61) das Acetonitriladdukt **69** mit einem Äquivalent des jeweiligen Coliganden umgesetzt, was zur selektiven Bildung der gewünschten Produkte führte (Schema 66).



*Schema 66: Darstellung von Tricarbonylkomplexen aus [Mo(CO)₃(DAD)(MeCN)] (**69**).*

Interessanterweise wurden bei der Darstellung der Pseudohalogenidokomplexe bei einem Überschuss des Molybdänvorläufers je zwei gemäß NMR- und IR-Spektroskopie unterschied-

liche Komplexe erhalten, die allerdings ähnliche Farben zeigten. Es handelt sich bei dem jeweils zweiten Produkt um einen dinuklearen Komplex, der bei Berücksichtigung der erforderlichen Stöchiometrie der Edukte in drei Fällen als Reinstoff dargestellt werden konnte. Die Reaktionsbedingungen (Schema 67) entsprechen denen der mononuklearen Komplexe.

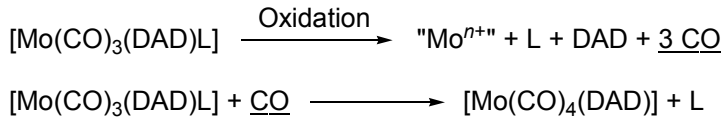


Schema 67: Darstellung dinuklearer Komplexe.

Während die Halogenidokomplexe keine Tendenz zur Bildung dinuklearer Spezies zeigen, was höchstwahrscheinlich auf sterische Faktoren zurückzuführen ist, ist für Acetat als Coliganden der verbrückende Koordinationsmodus offenbar elektronisch sehr günstig, sodass in diesem Fall kein mononukleares Produkt isoliert werden konnte. Die leichte Zugänglichkeit dieser Komplexe überrascht dahingehend, dass für die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen erhaltenen analogen Verbindungen mit phen und bipy als Chelatliganden keine dinuklearen Spezies beschrieben wurden.[192b] Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass diese zwar (evtl. anteilig) erhalten, nicht aber als solche erkannt wurden, da ausschließlich Elementaranalytik und IR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung herangezogen wurden. Die einzige direkt verwandte literaturbekannte Verbindung ist $(NEt_4)[\{Mo(CO)_3(bipy)\}_2(\mu\text{-}N_3)]$, das durch thermische CO-Substitution gewonnen wurde.[186i]

Chemisches Verhalten

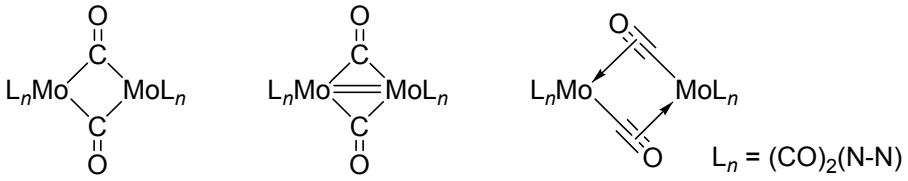
Allen dargestellten Tricarbonylkomplexen gemein ist eine intensiv blaue Farbe der Lösungen, die für die stärksten Liganden *t*-Butylisonitril und Tri-*n*-butylphosphin merklich violette Anteile hat und sich somit der Farbe des Tetracarbonylkomplexes **68** annähert. Die Verbindungen sind als Feststoffe ebenfalls blau-violett, wobei je nach Kristallinität nahezu schwarz erscheinende oder auch grünlich-metallisch glänzende Produkte erhalten werden. Bei Zutritt von Sauerstoff oder langsam in Dichlormethanlösung tritt Zersetzung ein, wobei als charakteristisches Abbauprodukt immer der Tetracarbonylkomplex **68** gefunden wird. Ein möglicher Ablauf dieser Reaktion ist in Schema 68 gezeigt.



Schema 68: Abbau der Tricarbonylkomplexe durch Oxidation.

Zunächst wird durch Reaktion eines Komplexmoleküls mit Sauerstoff oder chlorierten Lösungsmitteln das Molybdän oxidiert. Obwohl die Natur des Produkts nicht bekannt ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Erhöhung der Oxidationsstufe eine Schwächung der Metall-Carbonylbindungen zur Folge hat. Idealisiert betrachtet werden somit bis zu drei Äquivalente CO freigesetzt, die leicht mit weiteren Komplexmolekülen zum beobachteten Tetracarbonylkomplex abreagieren. Die Geschwindigkeit, mit der die Zersetzung abläuft, ist erwartungsgemäß im Festkörper geringer als in Lösung, außerdem zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Stabilität vom Coliganden: Stark aufspaltende Liganden ergeben Komplexe, die nur noch mäßig luftempfindlich und in Dichlormethan mehrere Tage stabil sind, während Komplexe mit schwachen Liganden bereits nach wenigen Stunden merkliche Zersetzung in diesem Lösungsmittel zeigen und bei Luftkontakt innerhalb von Sekunden zerstört werden.

Gemäß dem HSAB-Prinzip sollte nullwertiges Molybdän weiche Liganden bevorzugen.[209] Tatsächlich wird für die besonders harten Liganden Methanol und THF eine zusätzliche Abbau- bzw. Konkurrenzreaktion beobachtet, die die geringe Stabilität dieser Komplexe unterstreicht. Wird der Methanolkomplex **70** längere Zeit im Vakuum gelagert, so wird ein Teil des Methanols freigesetzt, was deutliche Veränderungen im IR-Spektrum nach sich zieht. Mit dem sterisch anspruchsvolleren Isopropanol kann analog eine Verbindung gewonnen werden, die laut ^{1}H-NMR-Spektrum fast kein Isopropanol mehr enthält. Ein spektroskopisch identisches Produkt wird auch aus der Reaktion von THF nach Methode b (Schema 65) bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung zeigt keine nennenswerte Löslichkeit in unpolaren Medien, in Donorsolventien tritt quantitativ die Bildung des entsprechenden Adduktes $[Mo(CO)_3(DAD)L]$ ein. Ein analoges Produkt mit bipy bzw. phen als Chelatliganden wurde bereits von BEHRENS *et al.* beschrieben,[192a] es zeigt ähnliche Eigenschaften und wurde als dimerer Komplex der Art $[\{Mo(CO)_2(N\text{-}N)\}_2(\mu\text{-}CO)_2]$ gedeutet. Obwohl die Folgereaktionen dieser Verbindungen keinen Zweifel an der Richtigkeit der summarischen Zusammensetzung lassen,[194] existieren bislang keine endgültigen Erkenntnisse bezüglich der genauen Konfiguration der Dimere. IR-spektroskopische Untersuchungen legen die Existenz verbrückender CO-Liganden nahe, sodass drei Verknüpfungsmuster der beiden Metallatome diskutiert werden können (Schema 69).



CO-Koordinationsmodus	1κ*C*:2κ*C*	1κ*C*:2κ*C*	1κ*C*:2κ^2*C*,*O*
VE(Mo)	16	18	18

Schema 69: Denkbare Strukturmotive CO-verbrückter Dimerkomplexe.

Die ursprünglich von BEHRENS *et al.* verwendete Formulierung mit μ-CO-Liganden, jedoch ohne Metall-Metall-Bindung (Schema 69, links),[192a] erscheint aus Sicht der Elektronenbilanz unwahrscheinlich, zumal nur 16 Valenzelektronen pro Molybdänatom zur Verfügung stehen. Um diesen Elektronenmangel auszugleichen, wurde später eine analoge Verknüpfung mit zusätzlicher Mo-Mo-Doppelbindung vorgeschlagen (Mitte).[194a] Bemerkenswert bei Vorliegen dieser Struktur wäre die Tatsache, dass die Spaltung des Dimers außerordentlich leicht erfolgt, was eine sehr geringe Bindungsenergie bedeuten würde. Als dritte Alternative ist die Verbrückung durch Carbonylliganden im Koordinationsmodus 1κ*C*:2κ^2*C*,*O*, also eine *end on-side on*-Verbrückung denkbar, bei der die CO-Liganden als Vierelektronendonoren fungieren (links). Diese Formulierung scheint als Erklärung der leichten Spaltbarkeit des Dimers besonders geeignet, ist jedoch als spekulativ zu bezeichnen, da bislang mit keinem der drei α-Diiminliganden Röntgenstrukturanalysen erhalten werden konnten.

5.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektroskopie

Auf Grund der charakteristischen CO-Valenzbanden ist die IR-Spektroskopie ein entscheidendes Hilfsmittel zur Identifizierung und Charakterisierung von Carbonylkomplexen. Im vorliegenden Fall wird für den Tetracarbonylkomplex **68** C_{2v}-Symmetrie erwartet, weshalb vier IR-aktive CO-Banden (2 A_1, B_1, B_2) vorhergesagt werden,[210] die auch beobachtet werden. Als charakteristisches Signal ist vor allem die hochenergetische Bande bei 1993 cm^{-1} interessant, da die Tricarbonylkomplexe in diesem Bereich keine Signale zeigen.

Für Carbonylverbindungen der Art *fac*-[M(CO)$_3$L$_2$L'] wird C_s-Symmetrie erwartet, was sich in drei IR-aktiven Streckschwingungen (2 A', A'') äußert.[211] Eine andere Beschreibung geht von einer lokalen Pseudosymmetrie der Punktgruppe C_{3v} aus, wie sie für Komplexe der Art *fac*-[M(CO)$_3$L$_3$] vorliegt, in diesem Fall sind nur zwei IR-aktive Banden (A_1, E_1) zu erwarten.[192a] Tatsächlich werden drei intensive Absorptionsmaxima im Carbonylbereich gefunden, von denen die beiden niedrigerer Energie zum Teil nur wenig separiert sind und in einigen Fällen zusammenfallen. Die Energiedifferenz dieser Banden kann als grobes Maß dafür gesehen werden, wie gut die obengenannte Näherung zutrifft. Für die Reinheitsbestimmung der Produkte kann die hochenergetische Bande bei etwa 1900 cm^{-1} verwendet werden, die sich klar von dem entsprechenden Signal von **68**, der durch Zersetzung entstehenden üblichen Hauptverunreinigung, unterscheidet.

In einigen Fällen wurden weitere Carbonylschwingungen gefunden, dies ist vermutlich auf Packungseffekte in den als Reinstoffe vermessenen Proben zurückzuführen. Auf eine detailliertere Diskussion der Spektren wird hier verzichtet, da die relativen Unterschiede zwischen den Verbindungen verglichen mit der NMR-Spektroskopie kleiner und weniger konsistent ausfallen.

NMR-Spektroskopie

Alle Komplexe zeigen Diamagnetismus, wie für d^6-*low spin*-Spezies erwartet, außerdem bestätigt sich die bereits durch IR-Spektroskopie gefundene, für *fac*-Tricarbonylkomplexe charakteristische C_s-Symmetrie. Als Lösungsmittel wurde ebenso wie für die Reaktionen Dichlormethan verwendet, das ein ausreichendes Lösungsvermögen für die meisten der untersuchten Verbindungen zeigt. Lediglich die labilsten Komplexe konnten wegen der obengenannten Zersetzungsreaktion nicht in CD_2Cl_2 charakterisiert werden, in diesen Fällen wurden Spektren in Acetonitril aufgenommen, dabei findet für diese schwachen Liganden (MeOH, THF, EtOAc, Aceton) ein Ligandenaustausch gegen das Lösungsmittel statt (vgl. aber Schema 66!) und der freie Coligand wird im 1:1-Gemisch mit dem Acetonitriladdukt **69** im Spektrum aufgefunden.
Die Signale der DAD-Aromaten treten in den Protonenspektren meist als wenig aussagekräftiges Multiplett auf. Im Bereich von 1.5-2.7 ppm werden die Signale der sechs Methylgruppen als zwei oder drei Singuletts gefunden. Das Signal der zentralen Methylgruppen zeigt dabei relativ wenig Variabilität und erscheint zwischen 1.9 ppm und 2.1 ppm, wobei kein einheitlicher Trend erkennbar ist.
Für die aromatischen Methylgruppen werden gemäß der Molekülsymmetrie zwei Singuletts erwartet, die in den meisten Fällen bei tieferem Feld als die Imin-Methylgruppen beobachtet werden. Aus der Reihe fallen die beiden Komplexe mit Imidazol bzw. Methylimidazol als Coliganden (**77** bzw. **78**), bei denen eine der entsprechenden Resonanzen bei 1.63 ppm bzw. 1.66 ppm auftritt, diese deutliche Abweichung ist höchstwahrscheinlich auf einen Ringstromeffekt der aromatischen Coliganden auf die benachbarten Methylgruppen zurückzuführen. Besonders bei den Komplexen mit Neutralliganden fallen ansonsten häufig zwei der maximal drei unterschiedlichen Signale zusammen, für Komplexe mit anionischen Coliganden hingegen sind in der Regel alle Signale getrennt sichtbar sind (Abbildung 28).
Die Position und Linienbreite der fraglichen Signale ist stark vom Coliganden X^- abhängig, wobei schwächere Liganden eine größere Aufspaltung und breitere Signale zur Folge haben. Die unterschiedliche Aufspaltung der beiden Methylgruppen ist vermutlich auf den unterschiedlichen Raumbedarf der (Pseudo)halogenide zurückzuführen, der gegensinnig zur Ligandenstärke ansteigt und eine größere Nähe zu einer der beiden aromatischen Methylgruppen zur Folge hat. Da sich die Linienbreite der Imin-Methylgruppe kaum verändert, liegt es nahe, einen dynamischen Prozess, der zum Austausch der aromatischen Methylgruppen führt, als Grund für das zweite genannte Phänomen anzunehmen. Die einfachste Möglichkeit für eine derartige Dynamik ist die Rotation des Aromaten um die C–N-Einfachbindungsachse, die wahrscheinlich auch für die bei den Neutralliganden zum Teil isochronen Signale verantwortlich ist. Dass eine solche Rotation

beim Iodidokomplex **83** bereits bei Raumtemperatur merklich abläuft, beim analogen Chloridokomplex **81** hingegen nicht, könnte ein Hinweis auf ein unterschiedliches Assoziations-Dissoziationsgleichgewicht sein, das bei schwächeren Liganden weiter auf der Seite des dissoziierten Komplexes liegen sollte. Auffallend ist das Protonenspektrum des Cyanido-komplexes **85**, der ein einzelnes, stark verbreitertes Signal zeigt. Es ist denkbar, dass hier die Koaleszenztemperatur bei 300 K gerade überschritten ist. Temperaturabhängige Messungen wurden auf Grund der begrenzten Löslichkeit der Komplexe und der geringen Stabilität der Lösungen nicht vorgenommen.

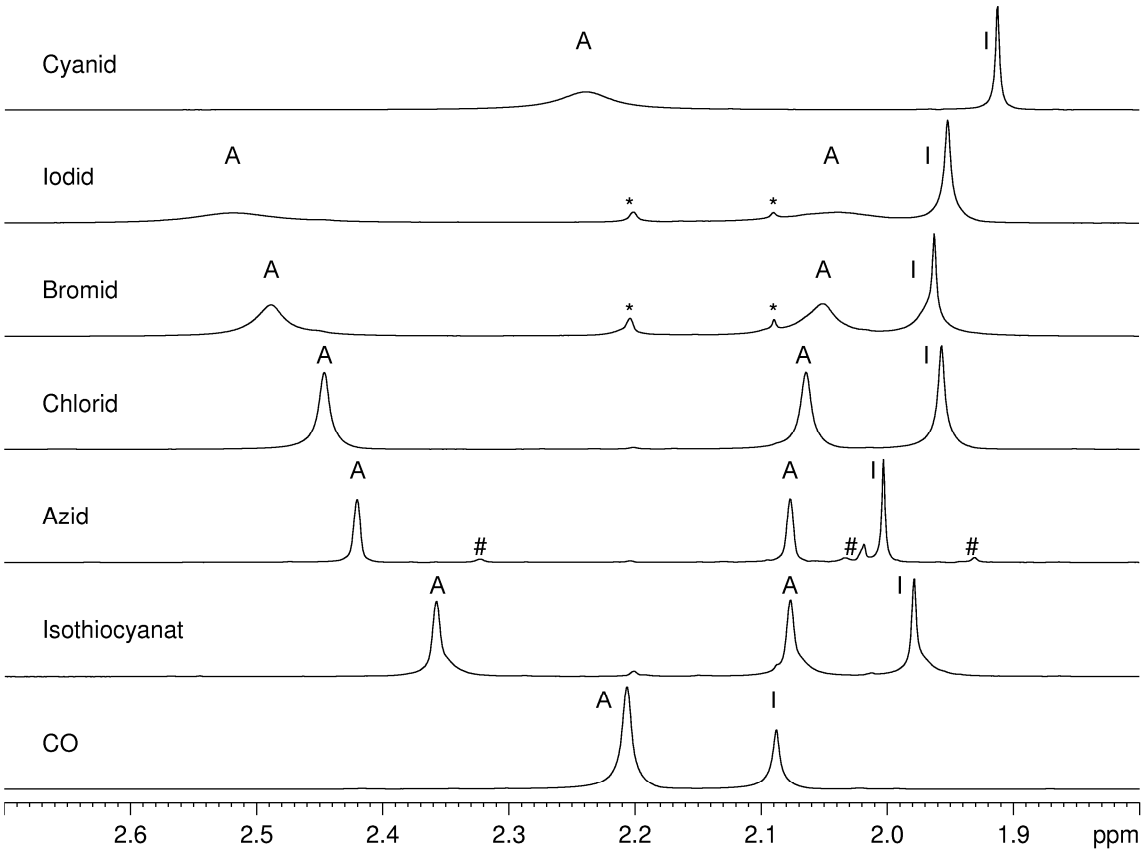


Abbildung 28: Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (CD_2Cl_2, 300 K) der Komplexe $[Mo(CO)_3(DAD)X]^-$ im Vergleich zu $[Mo(CO)_4(DAD)]$. Gekennzeichnet sind die Methylgruppen des Diiminrückgrates (I), die aromatischen Methylgruppen (A) sowie die Verunreinigungen $[Mo(CO)_4(DAD)]$ (*) und $[\{Mo(CO)_3(DAD)\}_2(\mu\text{-}N_3)]$ (#).

Von den drei dinuklearen Komplexen zeigen erwartungsgemäß der azidverbrückte und der acetatverbrückte Komplex (**88** bzw. **89**), die jeweils identische Metallumgebungen haben sollten, nur einen Signalsatz im ^{1}H-NMR-Spektrum, wohingegen der cyanidverbrückte Komplex **86** zwei den beiden unterschiedlichen Koordinationsumgebungen entsprechende Signalsätze aufweist, die aromatischen Methylgruppen sind hier zum Teil so stark verbreitert, dass sie bei Raumtemperatur kaum noch detektiert werden können.

Analog zu den Protonenspektren zeigen die ^{13}C-NMR-Spektren für die aromatischen C-Atome mit Ausnahme des *ipso*-Kohlenstoffatoms kaum differierende und aussagekräftige Signale. Es werden meist nicht alle der maximal erwarteten sechs aromatischen Resonanzen gefunden, was auf die bereits angesprochene Rotation des Aromaten und die geringe Differenz der chemischen

Umgebungen der beiden *meta*-Kohlenstoffatome zurückzuführen sein dürfte. Die drei Signale der Methylgruppen sind fast immer getrennt sichtbar, wobei die Signale, die zu den im Protonenspektrum stark verbreiterten Resonanzen gehören, ebenfalls verbreitert sind und nicht immer mit Sicherheit aufgelöst werden konnten. Diese gleichlaufende Verbreiterung der Signale im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum ist ein weiteres Indiz für einen zugrundeliegenden dynamischen Prozess.
Diagnostisch von großem Wert sind die Resonanzen der Imin- und *ipso*-Kohlenstoffatome, da beide direkt mit den metallgebundenen Stickstoffatomen verknüpft sind und somit elektronische Effekte der Metallkoordination große Auswirkungen haben sollten.

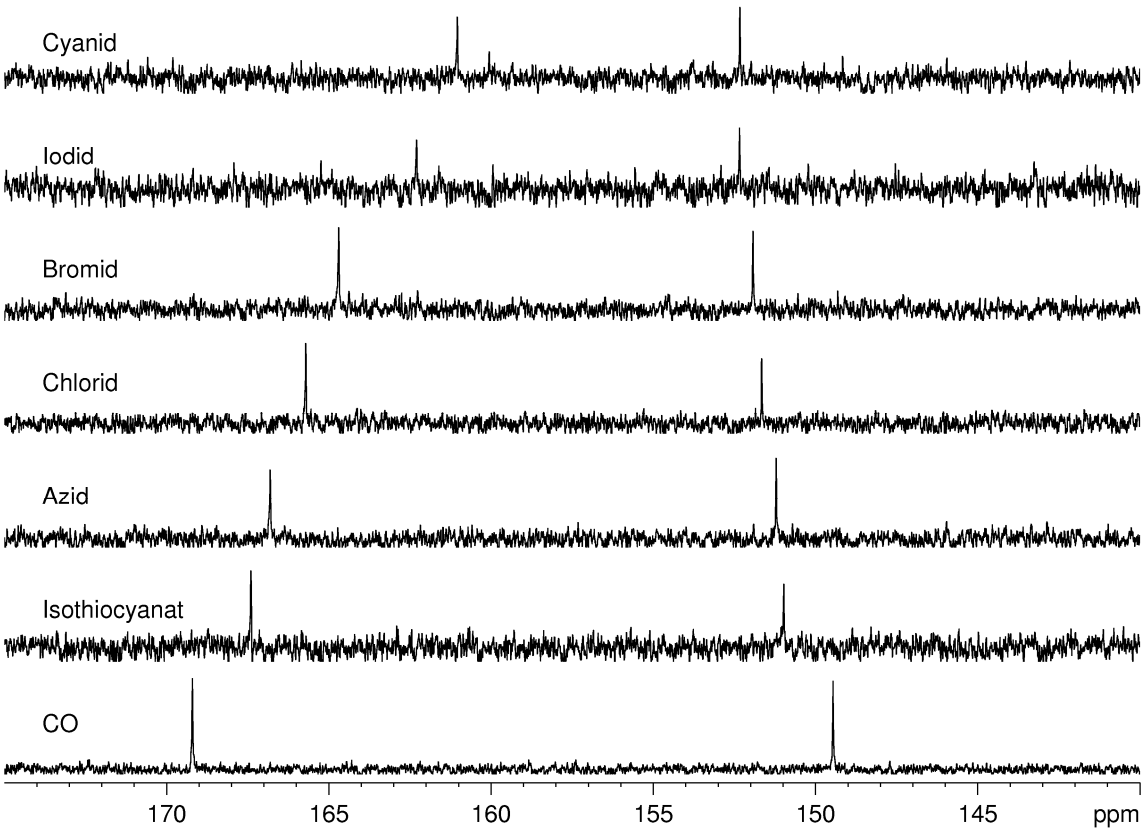


Abbildung 29: Ausschnitt aus den ^{13}C-NMR-Spektren (CD_2Cl_2, 300 K) der Komplexe $[Mo(CO)_3(DAD)X]^-$ im Vergleich zu $[Mo(CO)_4(DAD)]$.

Ein Vergleich der (Pseudo)halogenidokomplexe (Abbildung 29) zeigt, dass schwächere Coliganden (π-Donoren, z. B. I^-) eine deutliche Hochfeldverschiebung des Iminsignals im Vergleich zu stärkeren Coliganden (π-Akzeptoren, z. B. NCS^-) bewirken, was auf Grund der größeren Elektronendichte am Metall der Erwartung entspricht. Neben diesem mesomeren Effekt (+M) wird ein schwächerer, gegenläufiger induktiver Effekt (–I) an Hand der *ipso*-Kohlenstoffatome deutlich: Da bei den schwachen Coliganden eine besonders starke DAD-Metall-Bindung vorliegt, wird mehr Elektronendichte entlang des σ-Bindungsgerüstes an das Metall doniert als im Fall starker Coliganden. Dieser synergistische Effekt bewirkt bezüglich der mit dem α-Diimin nicht konjugierten Aromaten einen Elektronenentzug und dadurch eine Entschirmung der *ipso*-Kohlenstoffatome. Die Differenz Δδ der beiden angesprochenen, sich gegenläufig verhaltenden

Signale stellt eine gute Kenngröße für die elektronische Situation im Chelatliganden dar, alle erhaltenen Werte sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta = \delta(C_{1min}) - \delta(C_{ipso})$ der Komplexe.

Nr.	Coligand	Δδ/ppm	Nr.	Coligand	Δδ/ppm	Nr.	Coligand	Δδ/ppm
85	CN^-	8.69	**81**	Cl^-	14.05	**69**	MeCN	17.19
86	μ-CN^-	8.90	**77**	Im^H	14.22	**89**	μ-OAc^-	17.77
83	I^-	9.99	**78**	Im^1	14.30	**73**	DMF	19.12
80	*n*Bu_3P	10.17	**88**	μ-N_3^-	15.28	**68**	CO	19.74
82	Br^-	12.76	**87**	N_3^-	15.60	**72**	DMSO	19.93
86	μ-NC^-	13.24	**76**	THT	15.98			
79	*t*BuNC	13.89	**84**	NCS^-	16.42			

Auffallend ist wiederum das der Erwartung widersprechende Verhalten des Cyanidokomplexes **85**, der gemäß der elektronischen Situation einen sehr schwach aufspaltenden Coliganden tragen sollte. Allerdings greift die gegebene Deutung auch bezüglich anderer Komplexe zu kurz, so zeigen die Verbindungen mit *t*BuNC und *n*Bu_3P eher kleine Werte für Δδ, während die schwach aufspaltenden Donorsolventien DMF und DMSO unerwartet große Werte zeigen. Offenbar sind die erwähnten Ligandenfeldargumente, die ein Verhalten gemäß der spektrochemischen Reihe vorhersagen, für Coliganden mit π-Akzeptorcharakter in diesem Fall nicht oder nur begrenzt anwendbar, Hinweise auf eine mögliche Erklärung liefern erst die erhaltenen Kristallstrukturen (vgl. Abschnitt 5.3.4).

5.3.3 Solvatochromes Verhalten

Um die solvatochromen Eigenschaften der dargestellten Komplexe zu untersuchen, wurden einerseits die Komplexe [$Mo(CO)_4$(DAD)] (**68**) und [$Mo(CO)_3$(DAD)(MeCN)] (**69**) in einer Reihe unterschiedlicher Lösungsmittel mit bekannten Polaritätsparametern vermessen und andererseits die Spektren verschiedener Synthons für das Komplexfragment [$Mo(CO)_3$(DAD)] im gleichen Lösungsmittel verglichen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt.

Messungen mit 68 und 69

In Abbildung 30 sind beispielhaft einige der erhaltenen Elektronenspektren gezeigt, eine Übersicht über alle verwendeten Lösungsmittel gibt Tabelle 30, wobei auch die jeweils literaturbekannten Polaritätsparameter[22] mit angegeben sind. Alle untersuchten Komplexe zeigen ein breites Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich, das der MLCT-Bande zuzuordnen ist. Während der Tetracarbonylkomplex **68** etwa zwischen 510 nm und 570 nm am stärksten absorbiert, was einer purpurnen bis violetten Farbe der Lösungen entspricht, findet sich das Absorptionsmaximum beim Acetonitrilkomplex [$Mo(CO)_3$(DAD)(MeCN)] (**69**) etwa zwischen

[22] Diese beziehen sich alle auf den in Abschnitt 1.1.4 vorgestellten Satz von drei Indikatorfarbstoffen (REICHARDTs Betain, *N*,*N*-Diethyl-4-nitroanilin, 4-Nitroanilin).

610 nm und 660 nm, wodurch die Lösungen durchweg intensiv blau erscheinen. Diese bathochrome Verschiebung der Maxima beim gedachten Austausch eines Carbonylliganden gegen einen schwächeren Akzeptor ist ein für diese Komplexklasse typisches Phänomen:[195c] Da im Tricarbonylkomplex die Elektronendichte am Molybdän auf Grund des schwächeren Akzeptorcharakters des Coliganden höher ist als im Tetracarbonylkomplex, werden die Metall-d-Orbitale destabilisiert. Dadurch sinkt der energetische d-π*-Abstand und die MLCT-Bande erscheint bei kleineren Energien, d. h. größeren Wellenlängen (vgl. Abbildung 27).

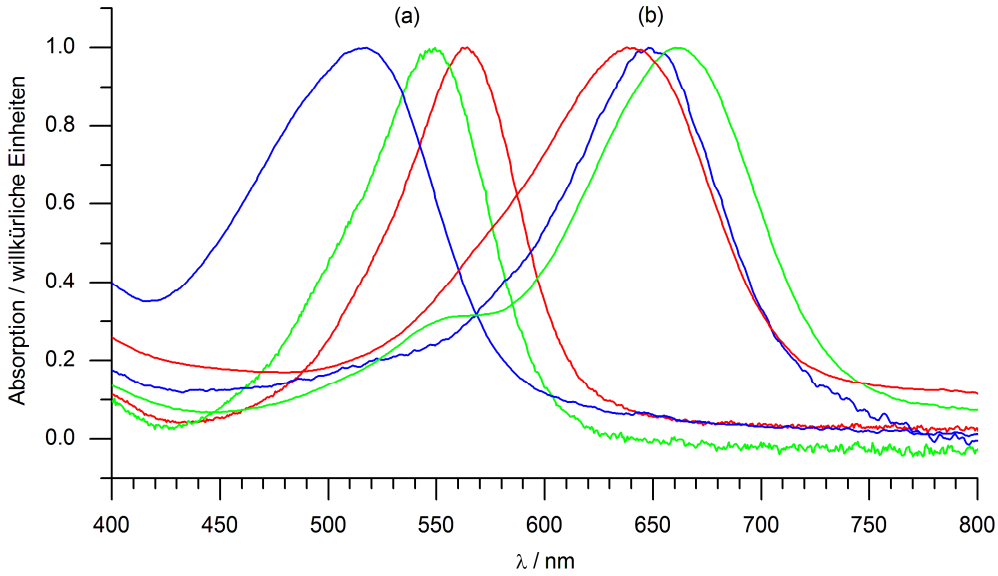


*Abbildung 30: UV/Vis-Spektren von **68** (a) und **69** (b) in Toluol (rot), THF (grün) und DMF (blau).*

Der Tetracarbonylkomplex **68** zeigt wie erwartet negative Solvatochromie, wobei die beobachteten Absorptionsmaxima jeweils im Vergleich zu [Mo(CO)$_4$(H-Me-DAD)],[200b] dem analogen Komplex ohne aromatische Methylgruppen, um etwa 10-12 nm bathochrom verschoben sind. Dieser Effekt, der zunächst der Erwartung widerspricht, zumal der elektronenärmere DAD-Substituent zu einem abgesenkten π*-Orbital und somit zu kleineren Anregungsenergien führen sollte, wurde in der Literatur auf sterische Einflüsse zurückgeführt.[171c] Gemäß Abschnitt 5.1.3 sollte die Position der MLCT-Bande mit E_T^N (für Solventien mit ähnlicher Acidität α) und mit π* (für beliebige Lösungsmittel) korrelieren, dieses Verhalten wird auch experimentell gefunden, wie Abbildung 31 zeigt.

*Tabelle 30: Absorptionsmaxima von **68** und **69** sowie Polaritätsparameter verschiedener Lösungsmittel.*

Solvens	λ_{max}(**68**)/nm	λ_{max}(**69**)/nm	E_T^N	α	β	π*
MeOH	538	651	0.762[a]	1.05[b]	0.61[b]	0.73[b]
EtOH	549	653	0.654[a]	0.88[c]	0.80[c]	0.64[c]
DMSO	512	643	0.444[a]	0.17[c]	0.79[c]	1.01[c]
DMF	517	648	0.386[a]	0.13[c]	0.75[c]	0.90[c]
MeCN	525	621	0.460[a]	0.35[b]	0.37[b]	0.80[b]
Me_2CO	531	648	0.355[a]	0.20[b]	0.54[b]	0.70[b]
CH_2Cl_2	551	632	0.309[a]	0.04[b]	-0.01[b]	0.79[b]
EtOAc	545	638	0.228[a]	0.09[c]	0.51[c]	0.56[c]
PhCl	558	641	0.188[a]	-0.13[c]	0.06[c]	0.67[c]
$CHCl_3$	560	Zersetzung	0.259[a]	-0.03[c]	-0.03[c]	0.74[c]
Et_2O	562	638	0.117[a]	-0.02[c]	0.52[c]	0.31[c]
C_6H_6	562	–	0.111[a]	-0.24[c]	0.05[c]	0.60[c]
PhMe	563	639	0.099[a]	-0.21[b]	0.08[b]	0.53[b]
Hexan	574	unlöslich	0.009[a]	0.02[c]	0[c]	-0.06[c]
THF	549	661	0.207[a]	-0.03[c]	0.58[c]	0.60[c]
$[BMIM]BF_4$	507	639	0.670[b]	0.63[b]	0.38[b]	1.05[b]
$[BMIM]PF_6$	517	618	0.669[b]	0.63[b]	0.21[b]	1.03[b]
[BMIM]OTf	521	625	0.656[b]	0.63[b]	0.46[b]	1.01[b]
$[BMIM]NTf_2$	526	614	0.644[b]	0.62[b]	0.24[b]	0.98[b]
$[BMMIM]NTf_2$	526	616	0.541[b]	0.38[b]	0.24[b]	1.01[b]
$[BMpyr]NTf_2$	524	625	0.544[b]	0.43[b]	0.25[b]	0.95[b]
[HMIM]OTf	524	–	0.673[d]	0.67[d]	0.52[d]	0.98[d]

[a] aus Ref. [50]. [b] aus Ref. [56]. [c] neu berechnet aus Ref. [212] und Ref. [213]. [d] aus Ref. [214].

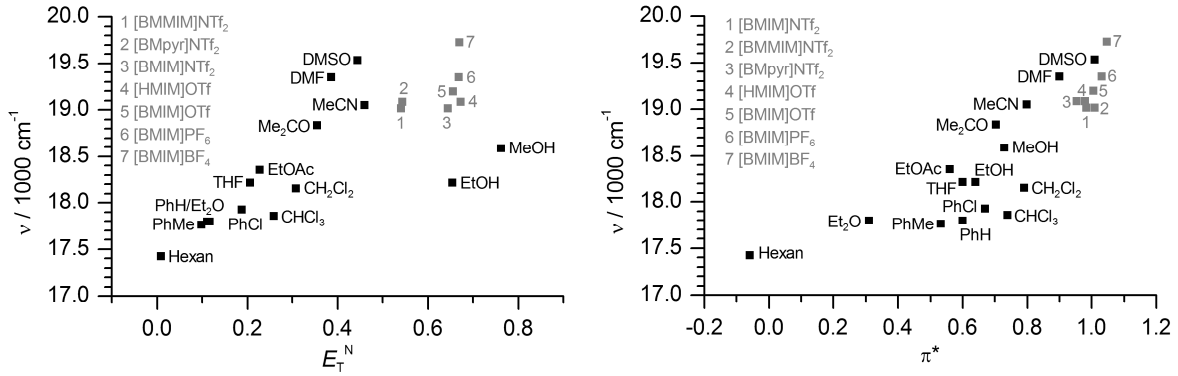


*Abbildung 31: Korrelation von ν(**68**) mit E_T^N (links) und π* (rechts). Konventionelle Lösungsmittel sind in schwarz, ionische Flüssigkeiten in grau gezeigt.*

Es ist klar zu erkennen, wie die beiden Alkohole und die 2*H*-Imidazolium-ILs (rechte Gruppe grauer Markierungen) aus der ansonsten recht linearen Korrelation von ν(**68**) gegen E_T^N herausfallen, da sie eine hohe Acidität besitzen, was einen zusätzlichen Beitrag zu E_T^N liefert. Bei der Auftragung der Absorptionsmaxima gegen π* hingegen sind keine Ausreißer offensichtlich, die merkliche Streuung bei mittleren Polaritäten ist auf die im Detail leicht unterschiedliche

Wechselwirkung der beiden Chromophore mit dem Solvens zurückzuführen. Es wird weiterhin deutlich, dass die untersuchten ionischen Flüssigkeiten sich wie Lösungsmittel mit zwar hoher Polarität, nicht aber qualitativ anderen Solvatationseigenschaften als konventionelle Lösungsmittel verhalten. Diese Schlussfolgerung stimmt mit einer Vielzahl anderer Ergebnisse mit gängigen solvatochromen Farbstoffen überein (vgl. Abschnitt 1.1.4).

Bereits Abbildung 30 belegt, dass für den Tricarbonylkomplex **69** eine andere Situation vorliegt: Die MLCT-Bande zeigt hier folgende Reihenfolge steigender Energie: THF < DMF < Toluol. Dieses Verhalten lässt sich weder mit einer rein positiven, noch mit einer rein negativen Solvatochromie erklären, dieser Eindruck verstärkt sich beim Vergleich weiterer Solvenspaare. Insgesamt fällt die maximale Differenz zwischen den Absorptionsmaxima (in Energien bzw. Wellenzahlen gerechnet) um etwa ein Drittel kleiner aus als beim Tetracarbonylkomplex **68**, was mit der bei **69** stärkeren π-Rückbindung zum DAD und dem damit einhergehenden geringeren Dipolmoment des Komplexes erklärt werden kann (vgl. Abbildung 27). Um das verglichen mit dem sich "normal" verhaltenden Tetracarbonylkomplex kompliziertere solvatochrome Verhalten näher zu untersuchen, werden im Folgenden zwei Fragestellungen erörtert: Einerseits ist eine Quantifizierung der insgesamt vorliegenden Korrelationen nötig, um eine statistisch gesicherte Aussage über das Komplexverhalten im Allgemeinen zu ermöglichen. Andererseits stellt sich die Frage, welche Spezies in den gemessenen Lösungen von **69** tatsächlich vorhanden waren.

Quantifizierung der Parameterkorrelation

Eine statistische Methode, die eine Quantifizierung von Parameterkorrelationen erlaubt, ist die (lineare) Regression. Wird das Modell von KAMLET und TAFT zu Grunde gelegt, so sind drei solvensabhängige Faktoren, nämlich die Polaritätsparameter α, β und π*, notwendig, um das gesamte Polaritätsverhalten des Lösungsmittels zu beschreiben (vgl. Abschnitt 1.1.4). Diese werden mit jeweils nicht solvens-, dafür aber systemabhängigen Koeffizienten *a*, *b* und *s* multipliziert, um die Stärke der Abhängigkeit der betrachteten Eigenschaft vom jeweiligen Parameter zu ermitteln. Für den vorliegenden Fall eines Absorptionsmaximums ν(**X**) ergibt sich daher folgende LSER (engl. *linear solvation energy relationship*, lineare Solvatation-Energie-Beziehung):

$$\nu(\mathbf{X}) = \nu_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*$$

Die Ergebnisse der linearen Regression der Messdaten aus Tabelle 30 mit dieser Gleichung sind in Tabelle 31 aufgeführt.

*Tabelle 31: Ergebnisse der linearen Regression für **68** und **69**.*

	[Mo(CO)$_4$(DAD)] (**68**) (n = 22; R^2 = 0.813)				[Mo(CO)$_3$(DAD)(MeCN)] (**69**) (n = 18; R^2 = 0.567)			
	ν_0	*a*	*b*	*s*	ν_0	*a*	*b*	*s*
Koeffizient	16918	187	656	1856	15514	153	–799	619
Fehler	222	237	286	293	281	205	259	329
|Koeffizient/Fehler|	76.3	0.8	2.3	6.3	55.3	0.7	3.1	1.9

Vor allem der Quotient von berechnetem Koeffizient und dessen Fehler erlaubt eine Aussage über die Stärke der einzelnen Abhängigkeiten. Bei **68** wird ein akzeptables Bestimmtheitsmaß (81.3%) erreicht, die Regression beschreibt die Messpunkte also in erster Näherung gut. Der (relative) Koeffizient ist bei *s* mit Abstand am größten, d. h. es besteht eine ausgeprägte Korrelation zwischen π^* und ν(**68**), wie bereits an Hand von Abbildung 31 grafisch gezeigt. Die Abhängigkeit von α und β (also die Größe der Koeffizienten *a* und *b*) ist hingegen vergleichsweise klein, sodass das solvatochrome Verhalten von $[Mo(CO)_4(DAD)]$ als primär von π^*, der Polarität und Polarisierbarkeit, abhängig beschrieben werden kann.
Bei **69** stellt sich die Situation dagegen anders dar: Sowohl das geringe Bestimmtheitsmaß (56.7%) als auch die kleinen relativen Koeffizienten der Korrelation führen zu dem Schluss, dass die KAMLET-TAFT-Gleichung die Solvatochromie dieses Komplexes nicht hinreichend beschreiben kann. Die oben angedeutete Umkehrung des solvatochromen Verhaltens bezüglich einiger Lösungsmittelpaarungen wird als negativer Koeffizient *b* sichtbar, der auch am ehesten als bestimmend für das Gesamtverhalten gelten kann. Als Sonde zur Bestimmung gängiger Polaritätsparameter ist $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ demnach nicht geeignet.

Messungen mit anderen Molybdänvorläufern: Bestimmung der vorliegenden Spezies

Um die in den Lösungen von **69** in koordinierenden Solventien vorliegenden Spezies zu charakterisieren, wurden andere Vorläufer des Komplexfragmentes $[Mo(CO)_3(DAD)]$ verwendet.

Tabelle 32: Absorptionsmaxima verschiedener Komplexfragmente in koordinierenden Lösungsmitteln.

	Absorptionsmaximum λ_{max}(Komplex(fragment))/nm			
Solvens (L)	$[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ (**69**)	$[Mo(CO)_3(DAD)L]$ (Nr.)	$[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$ +DAD[a]	$[\{Mo(CO)_3(DAD)\}_2]$[b]
MeOH	651	650 (**70**)	651	650
DMSO	643	642 (**72**)	641	643
Me_2CO	648	650 (**74**)	649	649
EtOAc	638	637 (**75**)	637	639

[a] Es wurden etwa gleiche Mengen beider Edukte verwendet. [b] Vorläufiger Strukturvorschlag, vgl. Abschnitt 5.3.1.

Wie Tabelle 32 zeigt, wird unabhängig von der Art des eingesetzten Vorläufers dasselbe optische Verhalten beobachtet. Dies legt den Schluss nahe, dass ein Ligandenaustauschgleichgewicht in allen gezeigten Fällen dazu führt, dass in den stark verdünnten Lösungen quantitativ das Solvensaddukt $[Mo(CO)_3(DAD)L]$ mit dem jeweiligen Lösungsmittel als Coliganden entsteht. Diese Folgerung wird von den NMR-Messungen gestützt, bei denen im Falle koordinierender Lösungsmittel (CD_3CN) ebenfalls ausgeprägte Gleichgewichtsreaktionen festgestellt wurden (vgl. oben). Das zugrundeliegende Konzept, die direkte Koordination des zu charakterisierenden Solvens an das Metallzentrum zu nutzen, ist demnach erfolgreich umgesetzt worden, ohne dass jedoch diese direkte Wechselwirkung einen einfach interpretierbaren Einfluss auf die beobachtete Solvatochromie hat. Vielmehr überlagern sich die – nicht notwendigerweise gleichläufigen! –

Effekte des wechselnden Coliganden und der wechselnden Lösungsmittelumgebung zu einem komplizierten Gesamtbild.

5.3.4 Festkörperstrukturen

Nachdem die NMR-Spektroskopie zum Teil der spektrochemischen Reihe entsprechende, zum Teil aber auch unerwartete Ergebnisse lieferte, bestand die Hoffnung, mit Hilfe der Kristallstrukturanalytik eine Erklärung für dieses interessante Verhalten zu finden. Es wird dabei vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die Molekülstrukturen in Lösung und im Festkörper wenn nicht gleich, so doch ähnlich verhalten werden. Es konnte eine größere Anzahl von Kristallstrukturen gewonnen werden, die vielfach die ersten strukturell charakterisierten Beispiele für eine Koordination der entsprechenden Coliganden an nullwertiges Molybdän darstellen. Da außerdem keine Festkörperstrukturen von Komplexen des Typs $[Mo(CO)_3(DAD)(L/X)]^{0/-}$ bekannt sind (vgl. Abschnitt 5.1.4), wurde die Gelegenheit genutzt, eine möglichst große Gruppe strukturell sehr ähnlicher Komplexe mittels Röntgenbeugung zu charakterisieren, was den im ersten Teil der folgenden Diskussion angestellten direkten Vergleich zwischen ihnen erlaubt. Im Anschluss werden dann einige besondere Merkmale einzelner Verbindungen herausgegriffen, um abschließend wiederum gemeinsam für alle Strukturen ein Erklärungsmodell für die beobachteten elektronischen Eigenschaften vorzustellen.

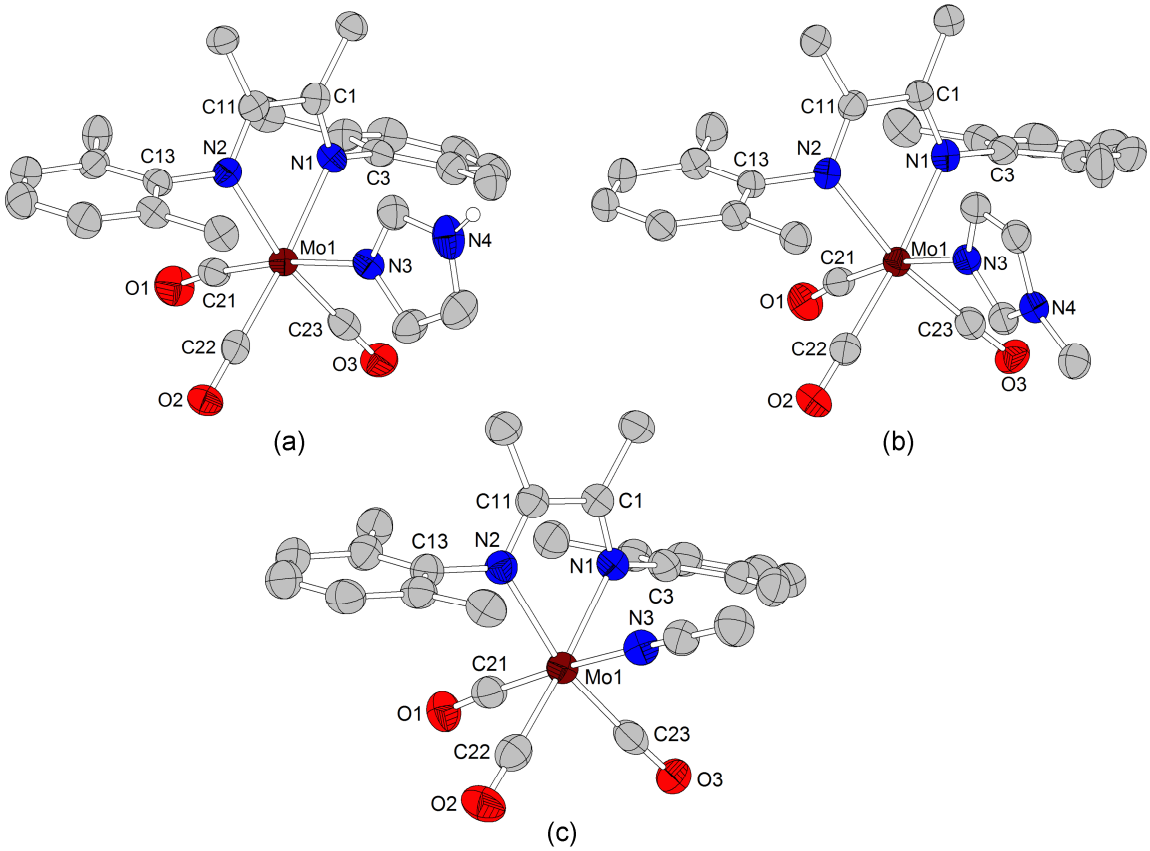


*Abbildung 32: Molekülstrukturen von Tricarbonylkomplexen mit N-gebundenem Coliganden. (a) $[Mo(CO)_3(DAD)(Im^{11})]\cdot 2CH_2Cl_2$ (**77**·$2CH_2Cl_2$), (b) $[Mo(CO)_3(DAD)(Im^{1})]\cdot 1½CH_2Cl_2$ (**78**·$1½CH_2Cl_2$), (c) $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]\cdot MeCN$ (**69**·MeCN).*

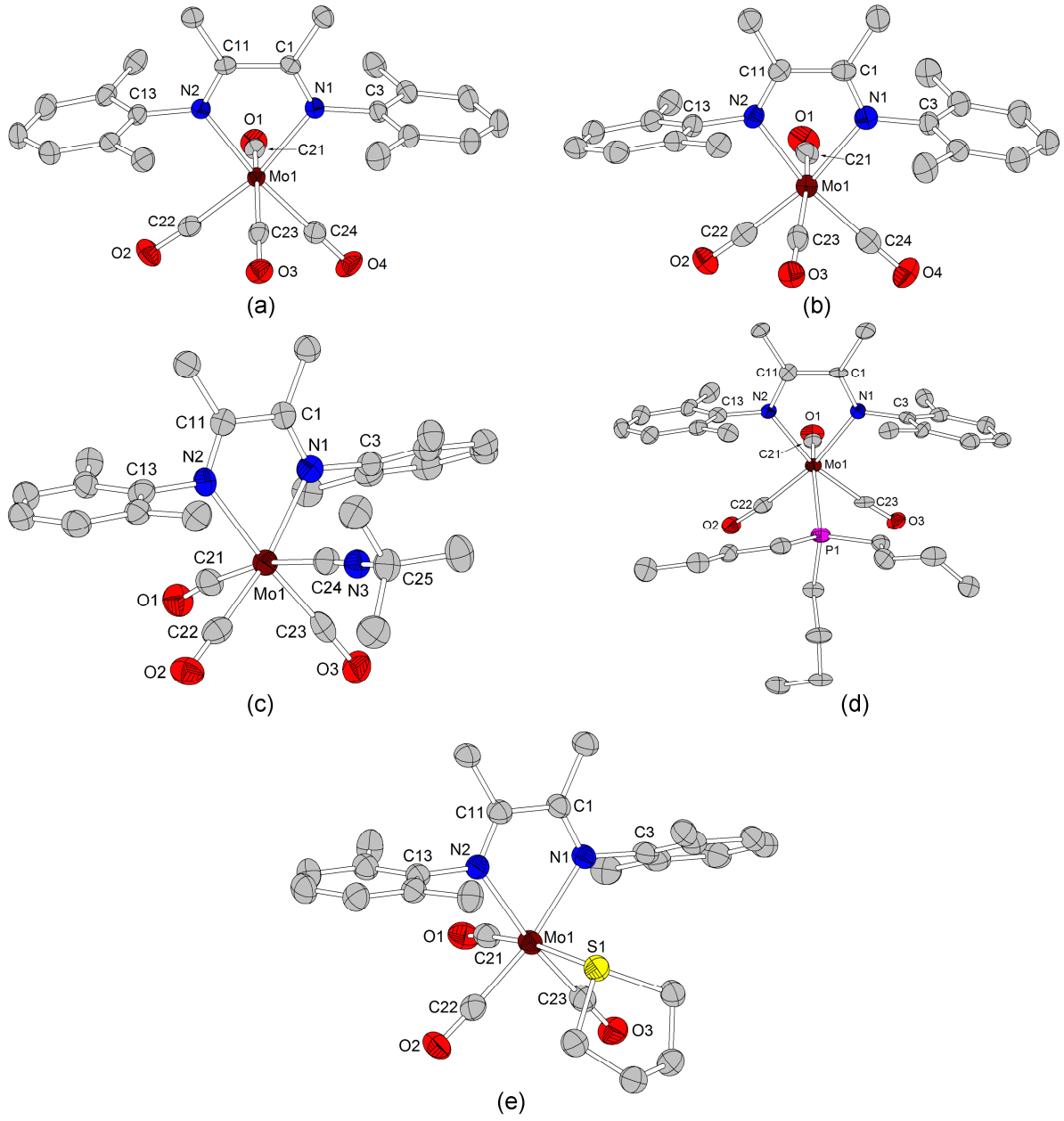


*Abbildung 33: Molekülstrukturen von Tricarbonylkomplexen mit C-, P- und S-gebundenem Coliganden. (a) [Mo(CO)₄(DAD)] (**68**), (b) [Mo(CO)₄(DAD)]·½PhMe (**68**·½PhMe), (c) [Mo(CO)₃(DAD)(tBuNC)] (**79**), (d) [Mo(CO)₃(DAD)(nBu₃P)] (**80**), (e) [Mo(CO)₃(DAD)(THT)] (**76**).*

Die Molekülstrukturen der Komplexe bzw. Komplexanionen sind in Abbildung 32 bis Abbildung 36 gezeigt, dabei wurden alle weiteren zum Teil in den Strukturen vorhandenen Teilchen (Solvensmoleküle, Kationen) aus Gründen der Übersicht weggelassen.

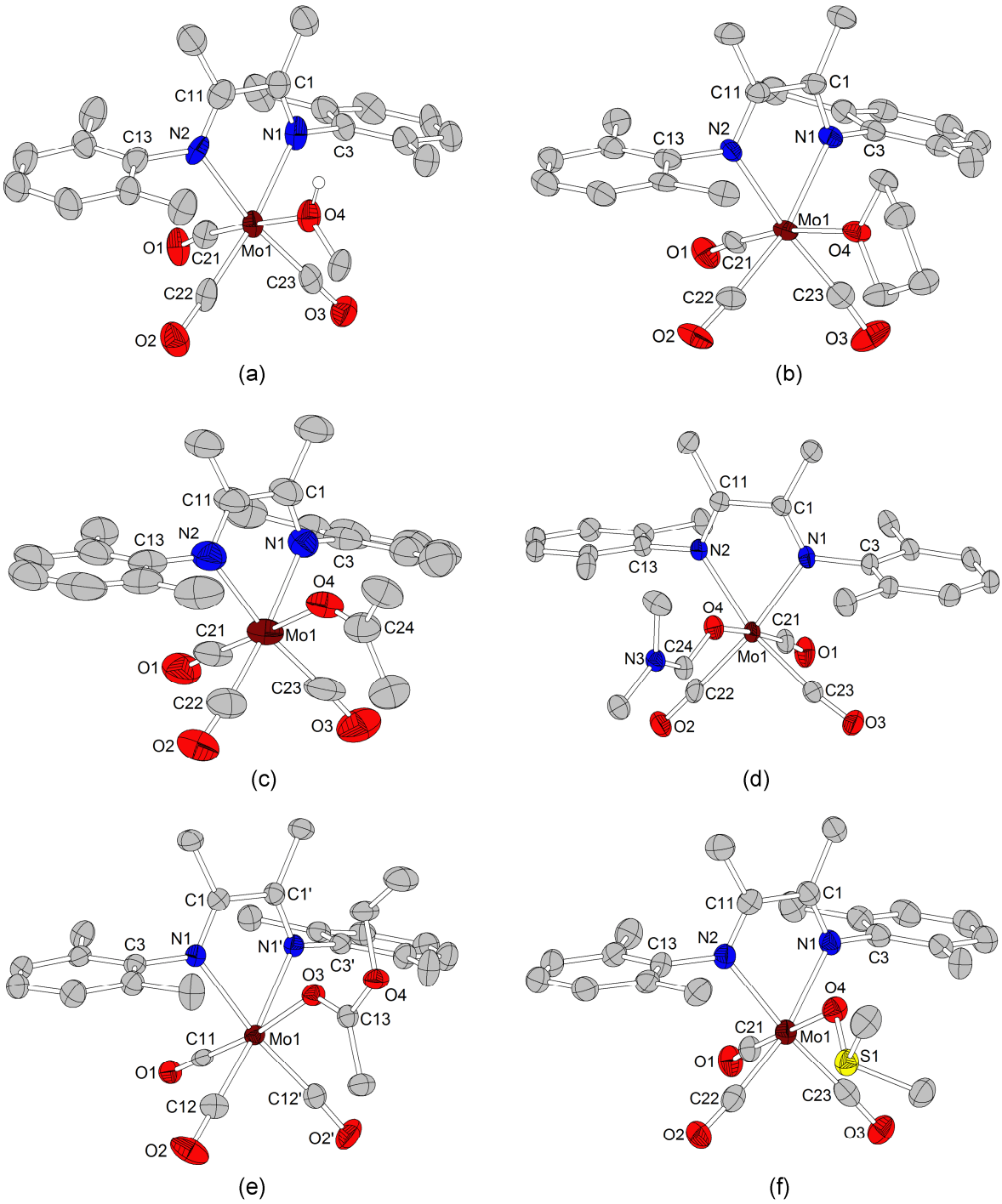


*Abbildung 34: Molekülstrukturen von Tricarbonylkomplexen mit O-gebundenem Coliganden. (a) [Mo(CO)₃(DAD)(MeOH)]·3MeOH (**70**·3MeOH), (b) [Mo(CO)₃(DAD)(THF)]·THF (**71**·THF), (c) [Mo(CO)₃(DAD)(Me₂CO)]·Me₂CO (**74**·Me₂CO), (d) [Mo(CO)₃(DAD)(DMF)] (**73**), (e) [Mo(CO)₃(DAD)(EtOAc)] (**75**), (f) [Mo(CO)₃(DAD)(DMSO)] (**72**).*

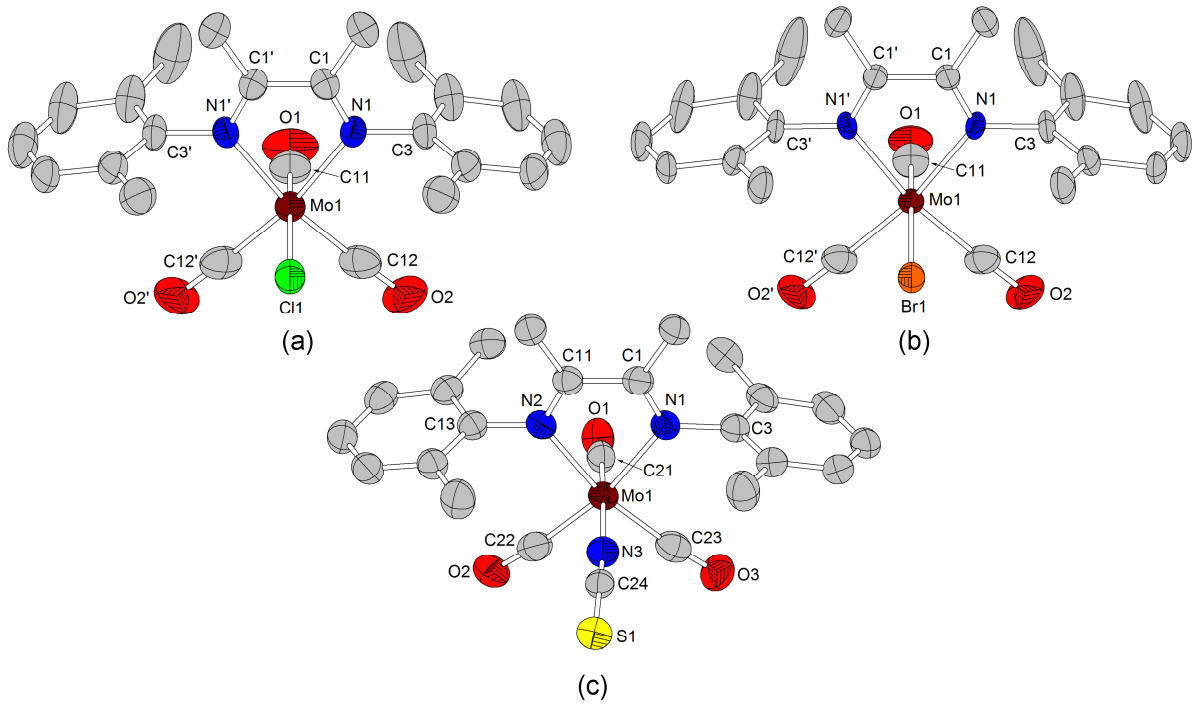


Abbildung 35: Molekülstrukturen von mononuklearen, anionischen Tricarbonylkomplexen.
*(a) $(NEt_4)[Mo(CO)_3(DAD)Cl]$ (**81**), (b) $(NEt_4)[Mo(CO)_3(DAD)Br]$ (**82**), (c) $(NEt_4)[Mo(CO)_3(DAD)(NCS)]$ (**84**).*

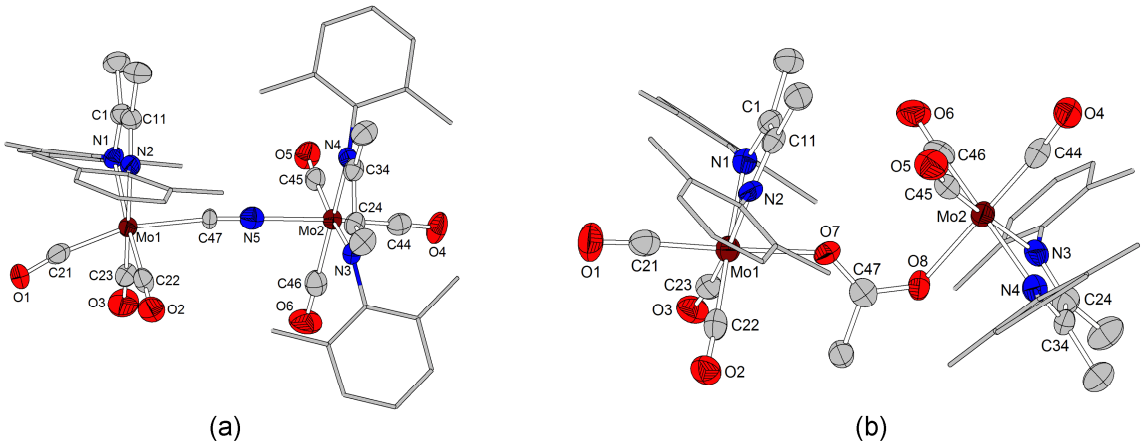


Abbildung 36: Molekülstrukturen von dinuklearen, anionischen Tricarbonylkomplexen.
*(a) $(NEt_4)[\{Mo(CO)_3(DAD)\}_2(\mu\text{-}CN)]\cdot CH_2Cl_2$ (**86**$\cdot CH_2Cl_2$),*
*(b) $(NEt_4)[\{Mo(CO)_3(DAD)\}_2(\mu\text{-}OAc)]\cdot CH_2Cl_2$ (**89**$\cdot CH_2Cl_2$).*

Vergleich der Strukturen

Wie erwartet zeigen alle Komplexe eine verzerrt oktaedrische Koordination mit facial orientierten Carbonylliganden. Um die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der 19 gezeigten Strukturen vergleichend diskutieren zu können, wurde eine Extremwertbestimmung für die wichtigsten Strukturparameter durchgeführt,[23] die gewonnenen Daten sind in Tabelle 33 aufgeführt.

[23] Zu diesem Zweck wurde eine eigene Strukturdatenbank auf Basis des CCDC-Systems[204] erstellt (PREQUEST), die anschließend mit den üblichen Auswertungsmethoden (CONQUEST, MERCURY) genutzt wurde.

Tabelle 33: Extremwerte wichtiger Strukturparameter.

Bindung[a]	*Min*/pm	*Max*/pm	rel. Diff.[b]/%	L_{Min}[c] (Nr.)	L_{Max}[c] (Nr.)
Mo–N	216.0(2)	224.2(2)	3.8	μ-C̲N⁻ (**86**)	CO[d] (**68**)
Mo–L	201.8(2)	273.0(2)	35.3	CO[d] (**68**)	Br⁻ (**82**)
Mo–C_{trans}	190.6(9)	198.0(3)	3.9	MeOH (**70**)	μ-C̲N⁻ (**86**)
Mo–C_{cis}	189.2(6)	204.4(2)	8.1	μ-OAc⁻ (**89**)	CO[d] (**68**)
C_{trans}–O	115.0(8)	121.4(6)	5.5	Br⁻ (**82**)	μ-OAc⁻ (**89**)
C_{cis}–O	110.3(1)	121.4(5)	10.1	Br⁻ (**82**)	μ-OAc⁻ (**89**)
N–C_{Imin}	128.7(6)	132.6(7)	2.8	μ-OAc⁻ (**89**)	μ-OAc⁻ (**89**)
C_{Imin}–C_{Imin}	144.0(7)	149.0(3)	3.4	*n*Bu_3P (**80**)	EtOAc (**75**)
C_{Imin}–CH_3	148.5(11)	151.8(7)	2.2	MeOH (**70**)	μ-OAc⁻ (**89**)
N–C_{ipso}	143.4(8)	146.5(11)	2.2	*n*Bu_3P (**80**)	MeOH (**70**)
Winkel	*Min*/°	*Max*/°	rel. Diff.[b]/%	L_{Min}[c] (Nr.)	L_{Max}[c] (Nr.)
N–Mo–N	71.0(1)	72.4(1)	2.0	CO[e] (**68**)	EtOAc (**75**)
N–Mo–L	76.7(1)	110.2(2)	43.7	EtOAc (**75**)	*n*Bu_3P (**80**)
N–Mo–C_{trans}	93.6(2)	103.2(1)	10.3	THF (**71**)	MeCN (**69**)
N–Mo–C_{cis}	91.7(1)	102.1(1)	11.4	CO[e] (**68**)	μ-C̲N⁻ (**86**)
L–Mo–C_{trans}	78.2(2)	99.8(1)	27.5	*n*Bu_3P (**80**)	EtOAc (**75**)
L–Mo–C_{cis}	150.2(1)	179.2(2)	19.3	*n*Bu_3P (**80**)	μ-OAc⁻ (**89**)
C_{trans}–Mo–C_{trans}	87.0(1)	94.8(1)	8.6	EtOAc (**75**)	μ-C̲N⁻ (**86**)
C_{trans}–Mo–C_{cis}	79.0(2)	88.1(1)	11.6	*n*Bu_3P (**80**)	CO[e] (**68**)
Mo–N–C_{Imin}	116.2(2)	120.2(2)	3.4	DMSO (**72**)	*t*BuNC (**79**)
Mo–N–C_{ipso}	119.9(1)	125.8(4)	4.9	CO[d] (**68**)	Me_2CO (**74**)
C_{Imin}–N–C_{ipso}	116.4(6)	121.1(3)	4.1	Me_2CO (**74**)	NSC⁻ (**84**)
N–C_{Imin}–C_{Imin}	113.8(8)	116.6(5)	2.5	MeOH (**70**)	μ-OAc⁻ (**89**)
N–C_{Imin}–CH_3	123.3(3)	127.0(8)	3.1	μ-C̲N⁻ (**86**)	MeOH (**70**)
C_{Imin}–C_{Imin}–CH_3	116.9(5)	121.8(5)	4.1	μ-OAc⁻ (**89**)	μ-OAc⁻ (**89**)

[a] N: Iminstickstoffatom, L: Coligand (unabhängig von der Ladung), C_{cis}/C_{trans}: Carbonylkohlenstoffatom in *cis*/*trans*-Position zum DAD. [b] berechnet als (*Max*–*Min*)/*Min*. [c] Coligand, in dessen Struktur der jeweilige Extremwert auftritt. [d] erste Modifikation. [e] zweite Modifikation.

Der optische Abgleich der vorgestellten Strukturen und die in Tabelle 33 zusammengestellten Strukturdaten zeigen deutlich, dass viele Gemeinsamkeiten zwischen den Molekülgeometrien bestehen. So verändert sich die Bindungslänge zwischen Molybdän und DAD-Stickstoff lediglich um 8 pm beim Gang durch die Vielzahl unterschiedlicher Liganden. Entsprechend wenig flexibel ist auch der Bisswinkel des Chelatliganden (N–Mo–N), der um weniger als zwei Grad variiert, beides lässt auf ein starres Bindungsgerüst schließen, das die Bindungsgeometrie stark determiniert. Auf Grund der unterschiedlichen Ligatoratome schwankt die Bindungslänge zum Coliganden stark, diese zum Teil nicht literaturbekannten Bindungslängen Mo(0)–L/X⁻ sind zusammen mit zwei anderen entscheidenden Strukturparametern in Tabelle 34 für alle untersuchten Komplexe explizit angegeben und den Literaturwerten gegenübergestellt, falls möglich.

Tabelle 34: Wesentliche Strukturparameter der untersuchten Komplexe.

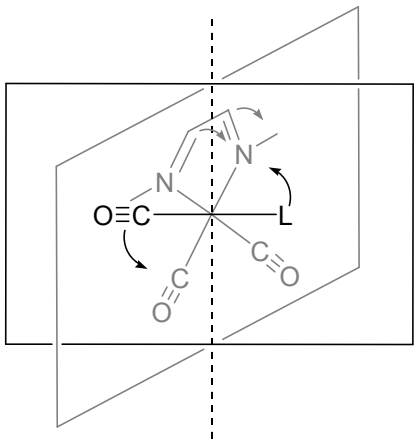
Nr.	Coligand	Mo–L/pm	Literaturwerte Mo–L[a]/pm	N–Mo–L/°	MoN_2C_2–DAD[b]/°
80	*n*Bu_3P	257.5(2)	255.2(2) [215]	106.7(2)	9.3(4)
68	CO	201.8(2)	203.6, 203.3(3), 203.9(4), 202.5(2)[c]	99.1(1)	3.3(1)
		204.4(2)		96.9(1)	6.1(2)
		204.0(4)		95.4(1)	
		203.6(4)		96.5(1)	
76	THT	261.7(1)	(254.3(4))[216][d]	92.0(1)	5.5(2)
82	Br^-	273.0(2)	259.2(1), 265.9(1)[217]	91.8(1)	4.4(4)
79	*t*BuNC	214.8(5)	216.6(3),[191b] 205(2), 214.8(4), 215.4(3)[218]	91.1(1)	5.3(2)
81	Cl^-	259.6(2)	265.4(2), 248.8(1), 257.4(3), 254.5(2)[219]	90.9(1)	3.7(2)
86	μ-$\underline{C}N^-$	218.8(3)	223, 224, 225[220][e]	90.3(1)	11.4(2)
78	Im[1]	228.7(2)	(226.4(3))[221][f]	89.2(1)	10.7(2)
71	THF	231.9(3)	228.9(3),[191b] 219.8(4)[222]	88.7(1)	12.8(3)
86	μ-$\underline{N}C^-$	220.8(3)	223, 224, 225[220][e]	88.4(1)	11.4(2)
77	Im^H	227.0(4)	(226.4(3))[221][f]	88.1(2)	10.3(3)
84	NCS^-	220.8(3)	218.0(5)[217b]	87.7(1)	3.0(2)
69	MeCN	223.3(3)	223.0[g]	84.7(1)	15.6(2)
89	μ-OAc^-	221.8(4)	(221.1(7)), (212.4(20))[223][h]	83.4(1)	12.8(3)
		224.2(3)		80.6(1)	6.7(3)
73	DMF	224.9(2)	235(1), 226.6(2)[224]	82.6(1)	11.0(2)
70	MeOH	226.8(6)	(222.1(8))[225][i]	82.3(2)	10.9(5)
72	DMSO	226.6(2)	213.4(5)[217a]	80.5(1)	17.2(2)
74	Me_2CO	226.6(5)	(216.8(6))[226][j]	80.0(2)	17.1(4)
75	EtOAc	228.5(2)	–[k]	76.7(1)	15.1(1)

[a] Alle Vergleichswerte beziehen sich auf sechsfach koordinierte Mo(0)-Komplexe. Werte in Klammern () gelten für strukturell ähnliche Liganden, gegebenenfalls sind Durchschnittswerte einer Struktur angegeben. [b] Bezeichnet den Winkel zwischen den Ebenen E1, definiert durch Mo, N, N' und die *trans*-ständigen CO-Liganden, und E2, definiert durch das DAD-Fragment N=C–C=N. [c] Durchschnittswerte der Komplexe aus Tabelle 28. [d] Wert für einen Thiophenkomplex, ansonsten keine Mo(0)-Komplexe mit nicht-chelatisierendem R_2S-Liganden verfügbar, für Chelatkomplexe meist *d*(Mo–S) = 255±5 pm. [e] Es sind nur verbrückende, orientierungsfehlgeordnete Cyanidoliganden literaturbekannt. [f] Wert für $[Mo(CO)_5(Im^{B(iPr)2})]$, ansonsten nur chelatisierende Imidazolliganden verfügbar. [g] Durchschnittswert aus 15 Kristallstrukturen. [h] Werte beziehen sich auf nichtchelatisierende Acetatliganden. [i] Wert für einen chelatisierenden Phenolliganden. [j] Wert für einen Cyclopentadienon-Komplex. [k] Es werden in der Literatur keine Mo(0)-Esterkomplexe beschrieben.

Die Bindungslängen Mo–C_{trans} und Mo–C_{cis} verändern sich wie erwartungsgemäß in Abhängigkeit vom Coliganden, wobei beide für starke Coliganden (gute π-Akzeptoren) größere und für schwache Coliganden kleinere Werte annehmen. Diese für Carbonylkomplexe typische Rückbindungsabhängigkeit wird durch den *trans*-Effekt besonders für das zum Coliganden *trans*-ständige CO wirksam, das mit 15 pm eine doppelt so große Variationsbreite zeigt wie das *cis*-ständige CO. Prinzipiell unterliegen auch die C–O-Bindungen diesem Effekt – sie werden bei stärkerer Rückbindung zum Carbonylliganden geschwächt und damit verlängert. Es ist allerdings

bekannt, dass sich diese Bindungslängen weniger gut als Maßstab für die elektronische Situation verwenden lassen, da die absoluten Differenzen relativ klein sind und Polarisationseffekte eine wesentliche Rolle spielen können.[227] Die Bindungslängen des DAD-Liganden sind mit maximalen Differenzen von 5 pm weitgehend konstant und entsprechen den Literaturwerten (vgl. Abschnitt 5.1.4).

Außer dem oben genannten Winkel N–Mo–N sind alle anderen Winkel am Metallatom deutlich variabel, was den Hauptunterschied zwischen den verschiedenen Komplexstrukturen ausmacht. Dabei ist die Position der *trans*-ständigen CO-Liganden nur vergleichsweise wenig flexibel: Die Winkel N–Mo–C_{trans} liegen um 4° bis 13° über dem idealen Oktaederwinkel, was durch den leicht spitzen Winkel N–Mo–N und den nahezu idealen Winkel C_{trans}–Mo–C_{trans} (87° bis 94°) wieder kompensiert wird, sodass für alle untersuchten Komplexe die DAD-Stickstoffatome mit dem Molybdänatom und den Carbonylkohlenstoffatomen in meist guter Näherung eine Ebene bilden. Somit entfällt der Großteil der Verzerrungen des Koordinationspolyeders auf den *cis*-ständigen Carbonylliganden und den jeweiligen Coliganden. Wird eine auf der vom DAD-Liganden bestimmten Oktaederkante senkrecht stehende Ebene durch das Metallatom gedacht, so liegen die Haftatome der beiden fraglichen Liganden meist in guter Näherung auf dieser Ebene, d. h. es liegt eine (lokale) C_s-Symmetrie vor. Die Hauptabweichung von der Oktaedersymmetrie besteht nun darin, dass der Coligand sehr unterschiedliche Winkel N–Mo–L mit den DAD-Stickstoffatomen einschließt, sich also einer Kantenmitte des Oktaeders nähert. Es werden dabei sowohl spitze Winkel gemessen, die einer Annäherung an den DAD-Liganden entsprechen (Schema 70), als auch stumpfe Winkel, die einem Zurückweichen vor dem Chelatliganden gleichkommen (vgl. Tabelle 34).



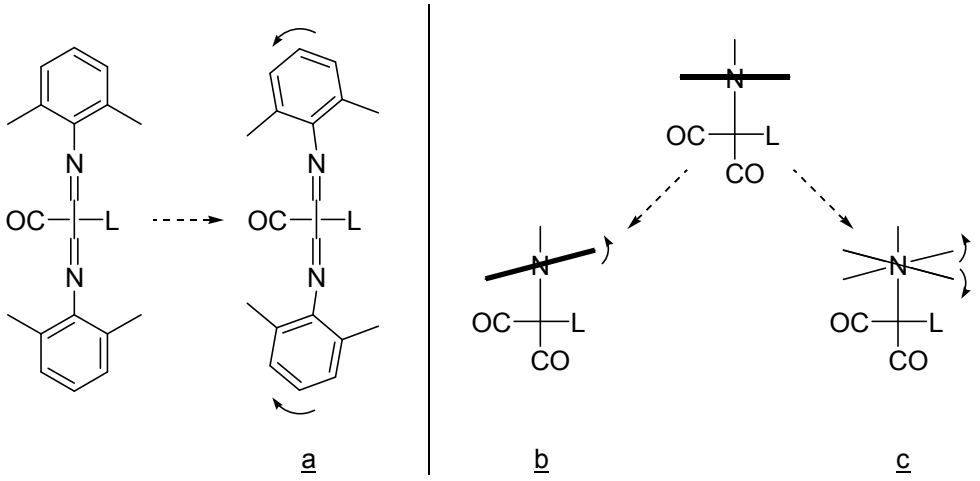
Schema 70: Hauptverzerrung in den untersuchten Komplexen.

Der (zum DAD) *cis*-ständige Carbonylligand zeigt meist gegenläufiges Verhalten, sodass eine Gerade L–Mo–C_{cis} resultiert, allerdings werden auch Abwinkelungen von bis zu 30° beobachtet, da der CO-Ligand immer leicht stumpfe Winkel mit den DAD-Stickstoffatomen einschließt und allgemein weniger starken Winkeländerungen unterworfen ist als der Coligand. Ein Erklärungsmodell für dieses Verhalten wird im übernächsten Unterabschnitt erarbeitet.

Im Gegensatz zur Koordinationsumgebung sind innerhalb des DAD-Fragmentes nicht nur die bereits erwähnten Bindungslängen, sondern auch die Bindungswinkel in hohem Maße gleichförmig, es wird sowohl für die Iminstickstoffatome als auch für die Iminkohlenstoffatome eine nahezu ideale Winkelsumme von 360° bestimmt. Die Orientierung des Chelatringes ist dahingehend variabel, dass vielfach der DAD-Ligand aus der Oktaederebene (s. o.) herausgekippt ist und sich dadurch dem Coliganden zusätzlich annähert (vgl. Schema 70, Tabelle 34). Die räumliche Nähe von Coligand und aromatischen DAD-Substituenten sorgt für recht unterschiedliche Abwinkelungen und Verdrillungen der Aromaten bezogen auf freie DAD-Liganden und sterisch unbelastete DAD-Komplexe, bei denen die Aromaten jeweils etwa senkrecht zur Chelatebene stehen. Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesem Verhalten um eine Reaktion der flexiblen DAD-Substituenten auf die sterische Belastung durch das eher starre Koordinationspolyeder handelt. Beispiele für die genaue Ausprägung dieser Ausweichbewegungen werden im kommenden Abschnitt genauer erörtert.

Besonderheiten einzelner Strukturen

Neben der Annäherung von Coligand und DAD durch Abwinkelung des Coliganden und Herauskippen des DAD aus der idealen Ebene (vgl. oben) ist die Position und Orientierung der Aromaten der offensichtlichste Unterschied der Komplexstrukturen. Eine grobe Einteilung der beobachteten Verzerrungen zeigt Schema 71.



Schema 71: Typen der Aromatenanordnung (idealisiert).

Um den durch große Coliganden und spitze Winkel N–Mo–L entstehenden sterischen Druck auf die Aromaten zu verringern, können diese in der Ebene zum gegenüberliegenden CO hin abgewinkelt werden (a), oder sie werden verdrillt, wobei sowohl gleichsinnige Drehung vom Coliganden weg (b) als auch gegensinnige Drehung beider Aromaten (c) beobachtet wird. Einige Strukturen zeigen abweichend eine Verdrillung beider Aromaten auf den Coliganden hin (anti-b), dies tritt meist zusammen mit a auf und kann auf die dadurch steigende Abstoßung CO-DAD begründet werden. Wann welcher Effekt bevorzugt auftritt, wird aus den untersuchten Komplexen nicht ersichtlich, vermutlich sind hier Packungseffekte wesentlich; in Lösung ist von

einer gemittelten, flexiblen Struktur auszugehen. Im Folgenden werden die einzelnen Strukturen etwa in der Reihenfolge der Abbildungen kurz angesprochen (vgl. dazu Tabelle 34).

Beim Vergleich der beiden Tetracarbonylstrukturen **68** und **68**·½PhMe[24] ist auffällig, dass letztere ein deutlich stärker verzerrtes Komplexmolekül aufweist. Sowohl die lokale C_{2v}-Symmetrie am Molybdän als auch die Äquivalenz der beiden aromatischen Substituenten ist merklich durchbrochen. Da die Strukturen sonst keine auffälligen Abweichungen zeigen, sind möglicherweise Packungseffekte für die Unterschiede der beiden Metallumgebungen verantwortlich.

Die Struktur von [Mo(CO)$_3$(DAD)(*t*BuNC)] (**79**) zeigt einen weitgehend linear angeordneten Isonitrilliganden mit unauffälliger Bindungslänge, die Anordnung der Aromaten wird mit Fall c am besten beschrieben. Das THT-Addukt **76** weist eine lange Mo–S–Bindung und einen Winkel Mo–S–C von durchschnittlich 109° auf. Der somit ideal sp^3-hybridisierte Heterozyklus weicht den Aromaten nach unten hin aus, wobei es zu einer Verdrillung nur eines Aromaten kommt, die C_s-Symmetrie ist hier merklich durchbrochen. Komplex **80** mit Tri-*n*-butylphosphin als Coligand zeigt die stärkste Aufweitung des Winkels N–Mo–L aller untersuchten Komplexe, die Bindungslänge Mo–P ist hingegen unauffällig. Als Ursache der großen Abweichung vom Oktaeder sind sterische Gründe wahrscheinlich, was sich auch in einer deutlichen Verzerrung nach b äußert. Diese scheint so groß zu sein, dass eine Ausweichbewegung der Art anti-a nötig wird, um eine zu große Annäherung von DAD und Carbonylliganden zu umgehen.

Im Imidazol-Komplex **77** und im Methylimidazol-Komplex **78** werden ähnliche Charakteristika gefunden, beide Strukturen enthalten Dichlormethan als Kristallsolvens und weisen eine deutliche Abwinkelung der Aromaten gemäß a auf. Ebenfalls gemeinsam ist beiden Strukturen eine jeweils gleichsinnige Verdrillung der beiden DAD-Substituenten, wobei jedoch eine Drehung in Richtung auf die Coliganden erfolgt (anti-b). Die sich daraus ergebende räumliche Nähe von heterozyklischen Aromaten und DAD-Methylgruppen führt im ^{1}H-NMR-Spektrum zu einem deutlichen Ringstromeffekt auf die entsprechenden Signale (vgl. Abschnitt 5.3.2). Es fällt außerdem auf, dass die Orientierung der beiden Coliganden nicht gleich, sondern um etwa 180° verdreht ist. Die NMR-Spektren geben auf derartige Unterschiede keine Hinweise, evtl. handelt es sich jeweils nur um ein geringfügig stabileres Rotamer. Der Acetonitril-Komplex **69** zeigt ebenfalls die Effekte a und anti-b, wobei letzterer wahrscheinlich teilweise auf die starke Verkippung des DAD-Liganden, die naturgemäß eine ebensolche Bewegung der aromatischen Substituenten zur Folge hat, zurückzuführen ist.

Vereinfachend kann gesagt werden, dass alle sauerstoffgebundenen Coliganden eine Komplexstruktur mit deutlicher Annäherung L–DAD und damit auch eine Aromatenanordnung gemäß a+anti-b erzeugen, wobei die Ausprägung der Effekte jeweils unterschiedlich stark ausfällt. Der Methanolkomplex **70** kristallisiert mit drei Molekülen Kristallsolvens in einem komplexen Wasserstoffbrückennetzwerk. Das Proton des metallgebundenen Alkohols befindet sich dabei etwa auf der gedachten Spiegelebene des Moleküls. Das THF-Addukt **71** weist eine längere Bindung Mo–O auf als die anderen untersuchten Komplexe, was bereits auf die geringe

[24] Die zweite Modifikation wurde durch langsame Kristallisation einer verdünnten toluolischen Lösung von **68** nach einem erfolglosen Photolyseversuch bei –30 °C erhalten, während die erste Modifikation durch schnelle Kristallisation unter ansonsten ähnlichen Bedingungen oder bei Raumtemperatur entsteht.

Stabilität der Verbindung hindeutet. Im Gegensatz zum THT-Komplex, aber in Übereinstimmung mit einer Vielzahl an THF-Komplexen beliebiger Übergangsmetalle,[25] wird eine Winkelsumme von 360° gemessen, was einer sp^2-Hybridisierung des Sauerstoffatoms entspricht. Die Annäherung DAD–L fällt hier schwächer aus als bei den übrigen *O*-Donorliganden. Die restlichen vier Komplexe dieser Gruppe zeigen ähnliche Strukturen, die Doppelbindungsebene fällt dabei (näherungsweise) mit der Spiegelebene der Moleküle zusammen.
Die mononuklearen, monoanionischen Komplexe zeigen ebenfalls untereinander relativ ähnliche Strukturen, wobei der Chlorido-Komplex **81** und der Bromido-Komplex **82** sogar isostrukturell sind. Es werden insgesamt wenig verzerrte Strukturen gefunden, bei denen hauptsächlich eine Abwinkelung gemäß a auftritt. Der Isothiocyanato-Ligand in **84** liegt nahezu perfekt linear vor.
Der cyanoverbrückte Komplex **86** zeigt eine lineare Koordination an beiden Haftatomen, die Torsionswinkel N–Mo–Mo–N bzw. C_{trans}–Mo–Mo–C_{trans} betragen zwischen 73° und 76°, es wird also weder eine perfekt gestaffelte noch eine perfekt ekliptische Konformation realisiert. Beide Komplexfragmente zeigen die Aromatenkonformation a und anti-b, dieses Verhalten ist auch für den acetatverbrückten Komplex **89** charakteristisch. Die beiden Metallumgebungen sind hier in erster Näherung ähnlich, das Acetat zeigt außerdem zwei nur geringfügig differierende C–O-Bindungslängen (126.6(7) pm und 127.4(8) pm). Durch die vom Cyanid deutlich verschiedene relative Position und Hybridisierung der Haftatome liegen die beiden DAD-Mo-C_{trans}-Ebenen hier nicht parallel, sondern schließen einen Winkel von 55.8(1)° ein. Die durch das Acetat definierte Ebene liegt, ähnlich wie bei den verwandten Neutralkomplexen mit Carbonylgruppen, etwa coplanar zu den Spiegelebenen der lokal C_s-symmetrischen Komplexfragmente.

Erklärungsmodell der elektronischen Situation

Die obige Betrachtung zeigt, dass sterische Faktoren allein die beobachteten Abweichungen der Komplexe vom idealen Oktaeder nicht erklären können, vielmehr drängt sich die Sichtweise auf, dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen einigen der Coliganden und dem DAD-Rückgrat besteht, nach der sich dann die restliche Molekülgestalt ausrichtet. Falls diese These korrekt ist und sich die Komplexmoleküle in Lösung ähnlich verhalten wie im Festkörper, sollte das unerwartete Auftreten großer bzw. kleiner Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ von auffälligen Molekülstrukturen begleitet werden. Dies ist in der Tat der Fall, wie ein Vergleich von Tabelle 29 und Tabelle 34 zeigt: Diejenigen Komplexe mit starker Verzerrung zeigen deutlich größere Werte für $\Delta\delta$ als die spektrochemische Reihe erwarten ließe (vgl. Abschnitt 5.3.2). Um eine Visualisierung dieses Sachverhalts zu erreichen, können die Winkel N–Mo–L gegen $\Delta\delta$ aufgetragen werden (Abbildung 37), es wurden dabei lediglich mononukleare Tricarbonylkomplexe berücksichtigt. Es ist weiterhin zu beachten, dass der gewählte Winkel nur als ungefähres Maß für die Annäherung von DAD und Coligand gelten kann, zumal die Verkippung des DAD-Liganden dabei nicht erfasst wird.

[25] Eine Suche in der CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE (Stand: November 2011) ergibt 2181 Datensätze mit übergangsmetallgebundenem THF, davon zeigen 540 beide Winkel Metall–O–C zwischen 115° und 125°.

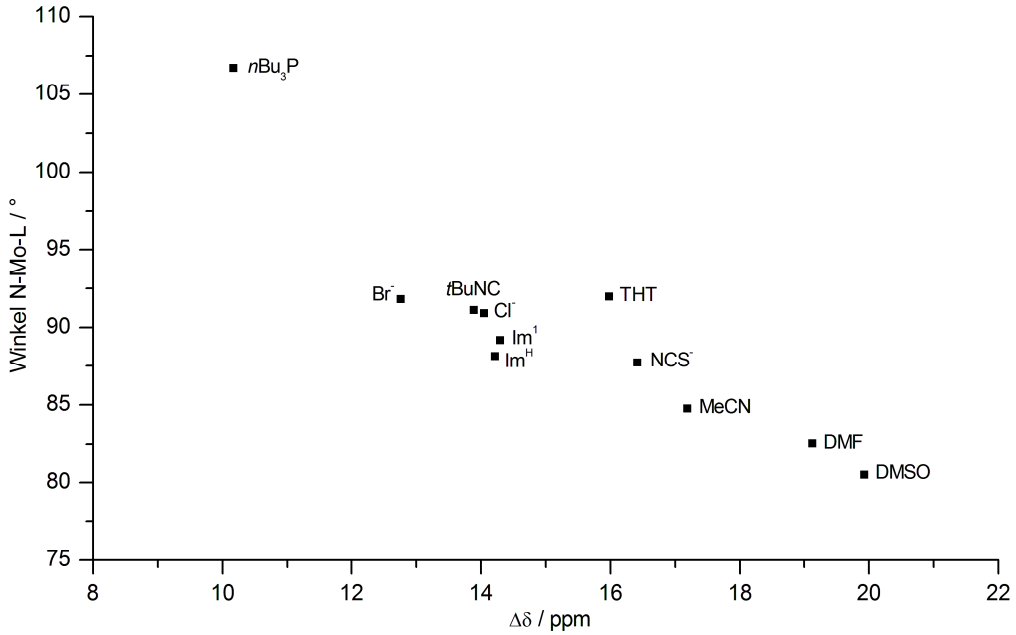
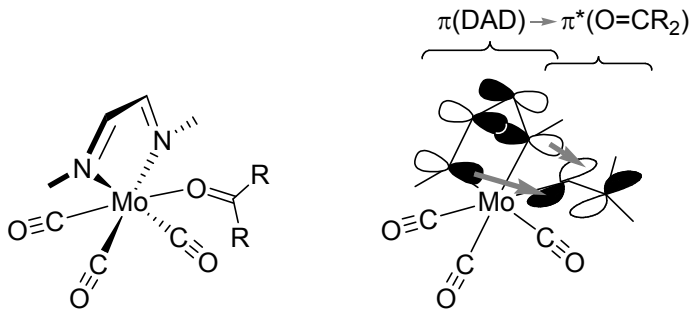


Abbildung 37: Korrelation von Winkel N–Mo–(L/X) und $\Delta\delta$ für Komplexe der Art $[Mo(CO)_3(DAD)(L/X)]^{0/-}$.

Es ist klar zu erkennen, dass eine starke Korrelation der beiden sehr unterschiedlichen Strukturparameter vorliegt. Wird angenommen, dass dieser Korrelation eine Kausalität zugrunde liegt, so ergibt sich folgende Abhängigkeit: Für bestimmte Coliganden (DMSO, DMF) ist eine starke Annäherung von DAD-Doppelbindungen und Coligand elektronisch günstig, sie führt zu einer Entschirmung des Iminkohlenstoffatoms. Andere Coliganden (v. a. nBu$_3$P) zeigen eine Abstoßung von DAD und Coligand, in diesen Fällen wird eine Abschirmung des Iminkohlenstoffatoms beobachtet.

Damit dieses postulierte Verhalten physikalisch sinnvoll sein kann, muss eine geeignete Ligand-Ligand-Wechselwirkung existieren. Tatsächlich zeigt ein Blick auf die Molekülstrukturen eine denkbare Orbitalüberlappung auf, die in Schema 72 vereinfacht gezeigt ist.



Schema 72: Postulierte Orbitalwechselwirkung zwischen DAD und Coligand.

Es handelt sich dabei um eine π-π*-Überlappung zwischen gefüllten π-Orbitalen des DAD-Liganden und leeren π*-Orbitalen der Carbonylverbindung. Durch die nahezu coplanare Orientierung der fraglichen Coliganden (DMF, Me_2CO, EtOAc, DMSO, MeCN) mit der Spiegelebene des DAD-Liganden (im Schema identisch mit der Papierebene) ist diese Wechselwirkung von geeigneter Symmetrie, sie kann weiterhin eine Annäherung von Diazaligand und genau

denjenigen Coliganden erklären, die über ähnliche Akzeptororbitale wie im Schema angedeutet verfügen. Die Verkippung des DAD-Liganden führt zu einer besseren Überlappung der Orbitale, dabei kommt es im Extremfall des Ethylacetat-Komplexes **75** zu einem C_{Imin}–O_{EtOAc}-Abstand von nur 306.0(2) pm, was deutlich unter dem VAN DER WAALS-Abstand von 320 pm[228] liegt und somit eine attraktive Wechselwirkung ebenfalls nahelegt. Die Ähnlichkeit von Schema 72 und Schema 63 (vgl. oben) ist augenfällig, wobei in einem Fall eine Delokalisierung der π-Elektronen im Grundzustand (π-π*-Überlappung) und im anderen Fall eine Delokalisierung im angeregten Zustand (π*-π*-Überlappung) angenommen wird. Für eine alternative Beschreibung der Bindungssituation kann Abbildung 27 herangezogen werden: Elektronenreiche Coliganden führen zu einer Destabilisierung der Metallorbitale, sodass das HOMO stärkeren Ligandcharakter erhält (Übergang links – Mitte). Diese Delokalisierung der Elektronen bewirkt eine partielle Verschiebung der Rückbindungskapazität vom Metall zum Diazaliganden. Der Grenzfall einer solchen Formulierung stellt einen planaren Metallazyklus dar. Da die postulierte Wechselwirkung nur bei Coliganden mit energiearmen Akzeptororbitalen in Frage kommt, verwundert es nicht, dass elektronenreiche Coliganden wie Halogenide und Tri-*n*-butylphosphin keine derartige Verzerrung zeigen, vielmehr ist hier die Sterik entscheidend für die Koordinationsgeometrie, was für den letztgenannten Liganden in einer deutlichen Aufweitung des Winkels N–Mo–P resultiert.
Der hier vorgestellte Effekt wurde in der Literatur bislang nicht beschrieben, was auf die kleine Zahl an strukturell charakterisierten DAD-Tricarbonylkomplexen zurückzuführen sein dürfte. Bei den entsprechenden Komplexen mit PyCa, bipy oder phen als Chelatliganden sollte ein erheblich kleinerer Effekt auftreten, da diese durch die größeren π-Elektronensysteme keine guten π-Donoren darstellen. Für DAD-Liganden sind hingegen zusätzliche π-dative Wechselwirkungen mit weiteren Akzeptoren bekannt, es treten die verbrückenden Koordinationsmodi $1\kappa^2N,N'{:}2\kappa^2N,C$ (6 e⁻-Donor) und $1\kappa^2N,N'{:}2\kappa^2N,C{:}3\kappa^2N',C'$ (8 e⁻-Donor) auf (vgl. Schema 8).[33]
Obwohl die vorgestellten Argumente eine solide Basis für die postulierte elektronische Situation ergeben, sind theoretische Rechnungen erforderlich, um die genauen Orbitalwechselwirkungen zu bestimmen. Über diese interessante Problemstellung hinaus werfen die erhaltenen Ergebnisse die Frage auf, ob die labilen Tricarbonylkomplexe mit Aceton oder ähnlichen Coliganden zur Aktivierung des gebundenen Coliganden geeignet sind und damit evtl. katalytische Umsetzungen möglich werden. Die starke Farbigkeit der Komplexe hätte in diesem Fall den Vorteil, den Verlauf der Komplexkonzentration und damit die (hypothetische) Katalyseaktivität leicht photometrisch verfolgen zu können.

5.4 Zusammenfassung

Die bislang kaum über starke Donor-/Akzeptorliganden hinaus bekannte Klasse der Tricarbonyl-DAD-Molybdänkomplexe $[Mo(CO)_3(DAD)(L/X)]^{0/-}$ konnte durch Übertragung der für die analogen bipy- und phen-Komplexe erfolgreichen Synthesestrategien erschlossen werden. Dabei wurden labile Vorläuferkomplexe – im Besonderen $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$ – eingesetzt, was die Isolierung von 21 Tricarbonylkomplexen ermöglichte, die sowohl neutrale wie auch anionische

Coliganden mit den Ligatoratomen C, N, O, P, S, Cl, Br und I umfassen. Mit den anionischen Liganden Cyanid, Azid und Acetat wurden dinukleare Komplexe synthetisiert, für diese Komplexklasse existiert bislang lediglich eine Nennung in der Literatur.[186i] Alle Verbindungen sind oxidationsempfindlich und in Dichlormethan nur begrenzt stabil, wobei die Empfindlichkeit mit der Härte der Haftatome merklich zunimmt. Ausgehend vom Methanol- und THF-Komplex können durch Ligandabstraktion im Vakuum oder spontane Zersetzung identische Produkte erhalten werden, die zu bereits beschriebenen bipy- und phen-Komplexen analog zu sein scheinen. Für diese Verbindungen wurde eine dimere Struktur vorgeschlagen, die jedoch bislang nicht durch Röntgenbeugungsexperimente verifiziert werden konnte.

Die NMR-Spektren der durchweg C_s-symmetrischen Tricarbonylkomplexe zeigen als diagnostisch wertvolle Signale die Resonanzen der metallnahen Kohlenstoffatome C_{Imin} und C_{ipso}, diese verhalten sich gegenläufig, wobei die (Pseudo)Halogenidokomplexe mit Ausnahme der Cyanidokomplexe sich der Erwartung entsprechend nach der spektrochemischen Reihe anordnen lassen. Es zeigt sich dann eine mit abnehmender Ligandenstärke zunehmende Abschirmung des Iminkohlenstoffs, was durch die stärkere Rückbindung zum DAD-Liganden zwanglos erklärt werden kann. Dieses Verhalten wird jedoch u. a. von einigen üblicherweise als schwache Liganden klassifizierten Donorsolventien (DMSO, DMF) durchbrochen. Für die Komplexe mit schweren Halogenidoliganden wird eine Signalverbreiterung der aromatischen Methylgruppen gefunden, es liegt hier wahrscheinlich eine Moleküldynamik vor. Die Komplexe mit Imidazol und Methylimidazol als Coliganden weisen ungewöhnliche Verschiebungen einer der beiden aromatischen Methylgruppen auf, was auf den Ringstromeffekt dieser aromatischen Coliganden zurückgeführt wird.

Die IR-Spektren der Komplexe zeigen zwei oder drei starke CO-Streckschwingungen, was durch den sukzessiven Übergang der lokalen Pseudosymmetrie von C_{3v} (*fac*-$[Mo(CO)_3L_3]$) nach C_s (*fac*-$[Mo(CO)_3L_2L']$) hervorgerufen wird. Die genaue Lage der in Substanz aufgenommenen Banden eignet sich hingegen nur bedingt für die Charakterisierung der elektronischen Situation, da die CO-Streckschwingungen stark von der jeweiligen Umgebung beeinflusst werden, was der Unterschied von 10 cm^{-1} für die beiden Modifikationen des Tetracarbonylkomplexes zeigt.

Von den genannten Tricarbonylkomplexen wurden 17 Einkristallstrukturanalysen erhalten, was zusammen mit zwei Strukturmodifikationen des Tetracarbonylkomplexes eine bislang auf diesem Gebiet einzigartige, reichhaltige Datengrundlage darstellt. Alle Komplexe zeigen (verzerrt) oktaedrische Koordination mit *fac*-konfigurierten Carbonylliganden. Während die Geometrie des DAD-Rückgrates nur geringen Schwankungen unterliegt, werden erhebliche Unterschiede in den Bindungswinkeln N–Mo–L gefunden, die auch die Hauptverzerrung des Koordinationspolyeders ausmachen. Um die Annäherung von DAD-Ligand und Coligand sterisch auszugleichen, finden unterschiedliche Ausweichbewegungen der aromatischen DAD-Substituenten statt, die vermutlich auch durch Packungseffekte in den Strukturen determiniert werden.

Der Vergleich der stark von der Idealsymmetrie abweichenden Komplexe mit den "Ausreißern" der NMR-Messungen offenbart eine starke Überlappung beider Fälle. Eine direkte Auftragung des Winkels N–Mo–L gegen die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta = \delta(C_{Imin}) - \delta(C_{ipso})$ ergibt folgerichtig

eine starke Korrelation: Eine Annäherung von α-Diimin und Coligand wird demnach zusammen mit einem elektronenarmen DAD-Fragment beobachtet. Dieser bislang nicht literaturbekannte Effekt wird auf eine postulierte π(DAD)-π*(L)-Wechselwirkung zurückgeführt, da besonders Coliganden mit Akzeptororbitalen geeigneter Symmetrie (DMF, DMSO, EtOAc, Me_2CO, MeCN) betroffen sind. Es handelt sich nach dieser Deutung um eine Verschiebung der Rückbindung zum Coliganden von rein metallzentrierten zu delokalisierten, im Extremfall am DAD lokalisierten Orbitallappen. Die starke Aufweitung des Winkels N–Mo–L im Fall des Tri-*n*-butylkomplexes wird mit der Abwesenheit geeigneter Akzeptororbitale und gleichzeitig starker sterischer Belastung des Komplexes begründet.

Die Eignung des Tetracarbonylkomplexes und des Acetonitril-Adduktes als Polaritätsindikatoren wurde anhand von 22 Lösungsmitteln, darunter sieben ionische Flüssigkeiten, getestet. Während der Tetracarbonylkomplex in Übereinstimmung mit Literaturdaten eine starke negative Solvatochromie zeigt und hauptsächlich mit dem KAMLET-TAFT-Parameter π* korreliert ist, wird für den Acetonitrilkomplex eine weniger ausgeprägte Verschiebung der MLCT-Bande gefunden. Dies ist auf die höhere Elektronendichte am Metall und die dadurch reduzierte Änderung des Dipolmomentes bei elektronischer Anregung zurückzuführen. Weiterhin besteht keine überzeugende Korrelation mit einem der gängigen Polaritätsparameter, sodass diese Verbindung als solvatochrome Sonde nicht geeignet ist. Studien mit verschiedenen Vorläufern des Komplexfragmentes $[Mo(CO)_3(DAD)]$ beweisen, dass ausgeprägte Ligandenaustauschgleichgewichte in Donorlösungsmitteln L zur quantitativen Bildung von $[Mo(CO)_3(DAD)L]$ führen. Demnach ist für das Scheitern des Konzeptes, eine direkte Metall-Solvens-Bindung als besonders empfindliche solvatochrome Sonde zu verwenden, nicht das Vorliegen anderer Spezies in den Lösungen, sondern vielmehr die Komplexität und zum Teil gegenläufige Natur der verschiedenen Einflussfaktoren (Donation des Coliganden, unterschiedliche Rückbindung mit direktem Einfluss auf die Komplexgeometrie, Solvensumgebung) verantwortlich.

Die Tricarbonyl-DAD-Komplexe des nullwertigen Molybdäns stellen daher eine synthetisch gut zugängliche, wenn auch labile, Substanzklasse dar, die zwar keine besondere Eignung als solvatochrome Farbstoffe aufweist, dafür aber unerwartete strukturelle Unterschiede zeigt, die Anlass zur genaueren Untersuchung der elektronischen Situation geben. Die labile Koordination organischer Carbonylverbindungen wie Ester oder Ketone könnte darüber hinaus für die Entwicklung katalytisch wirksamer Komplexe interessant sein.

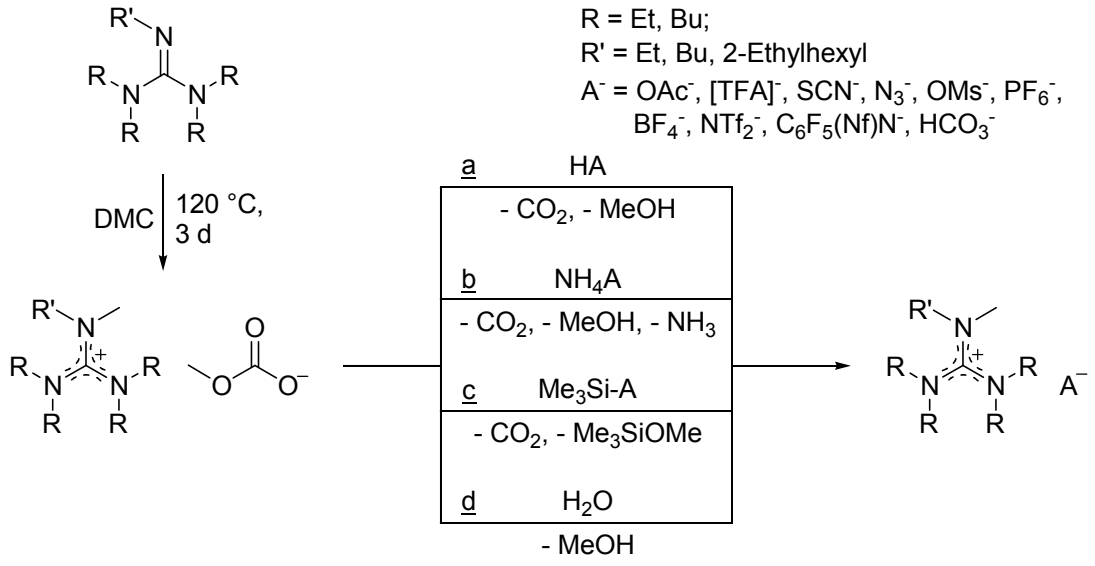
6 Fazit

6.1 Projektübergreifende Zusammenfassung

Das übergeordnete Konzept dieser Arbeit bestand in der Verknüpfung der beiden großen Themengebiete "Ionische Flüssigkeiten" und "Komplexe konjugierter 1,4-Diazaliganden". Dabei wurde der Schwerpunkt auf die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen gelegt, um eine solide Grundlage für vielversprechende Anwendungsfelder zu schaffen.

6.1.1 Halogenidfreie, Guanidinium-basierte ILs

Für Anwendungen mit hohen Reinheitsansprüchen an die verwendeten Lösungsmittel können Halogenid- und Alkalimetallverunreinigungen, die nach der verbreiteten Darstellung durch Salzmetathese häufig zumindest in Spuren in ILs vorliegen, störend sein, dies gilt vor allem für katalytische und elektrochemische Einsatzgebiete. Aus diesem Grund wurden verschiedenartige basische Kationensynthons für die häufigsten IL-Kationen entwickelt, die eine metall- und halogenidfreie Einführung nahezu beliebiger Anionen über eine Säure-Base-Reaktion ermöglichen. Für Guanidinium-basierte ILs (GILs) ist in der Literatur bislang jedoch kein derartiges Verfahren beschrieben worden. In diesem Projekt konnte die Verwendung von Dimethylcarbonat (DMC) als Methylierungsmittel unter gleichzeitiger Bildung basischer Methylcarbonat-Anionen für die Darstellung von GILs erschlossen werden (Schema 73).



Schema 73: Darstellung von GILs über Guanidinium-methylcarbonate.

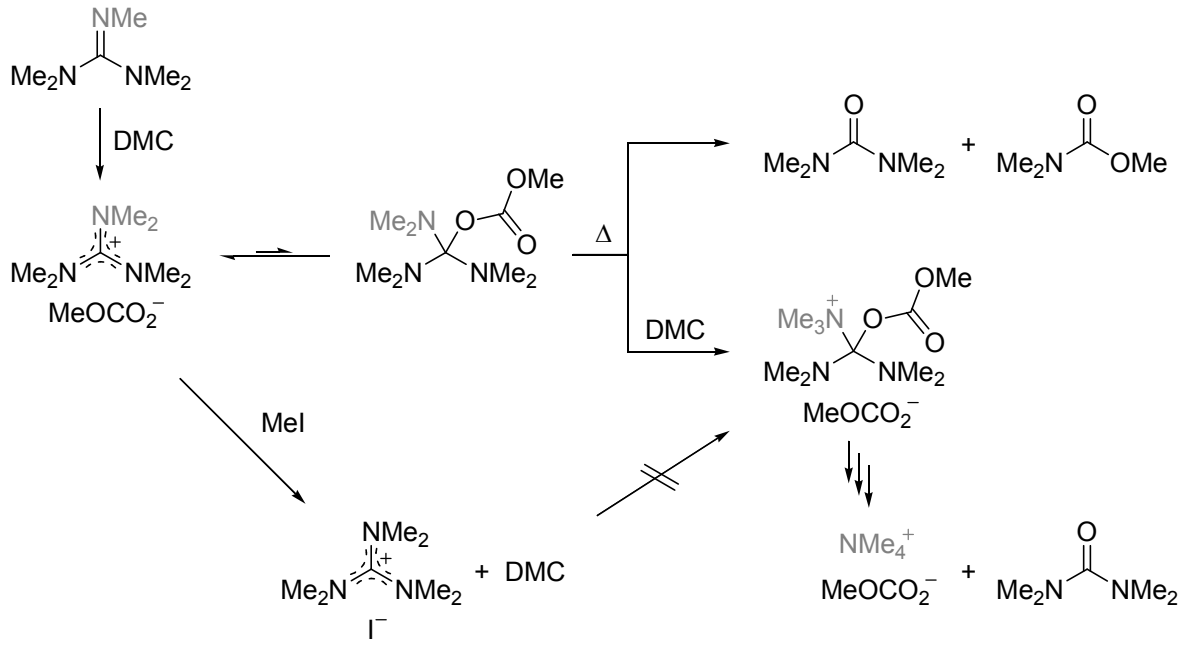
Ausgehend von fünf Pentaalkylguanidinen mit unterschiedlicher Sterik wurden durch Reaktion mit DMC die jeweiligen Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonate in nahezu quantitativen Ausbeuten ohne erkennbare Nebenreaktionen erhalten. Als Lösungsmittel kann vorteilhaft überschüssiges DMC verwendet werden. Die Umsetzung der basischen Guanidinium-Synthons mit zehn unterschiedlichen Säuren oder Säureäquivalenten in Methanol ergab am Beispiel des Kations $[Gua\text{-}4,4\text{-}4,4\text{-}4,1]^+$ die jeweiligen GILs in quantitativer Ausbeute. Dabei konnten Säuren (HA, z. B. $HNTf_2$), Ammoniumsalze (HNR_3A, z. B. NH_4PF_6) und der Methanolyse unterliegende Silylderivate (R_3SiA, z. B. Me_3SiN_3) mit gleichem Erfolg eingesetzt werden. In allen Fällen kann die Reinigung des Produkts durch einfaches Evakuieren erfolgen, zumal alle gebildeten Nebenprodukte flüchtig sind.

Das obengenannte Kation bildet mit den meisten der untersuchten Anionen ILs, die bereits bei Raumtemperatur flüssig sind (RTILs). Für eine genauere Charakterisierung des thermischen Verhaltens wurden TGA-/DSC-Messungen durchgeführt, die einerseits eine gute bis sehr gute Temperaturbeständigkeit der GILs zeigen, die Zersetzungstemperaturen liegen bei bis zu 467 °C. Andererseits lässt sich die Gemeinsamkeit erkennen, dass die meisten der untersuchten Verbindungen Glaspunkte im Bereich von –70 °C bis –50 °C aufweisen, während die (nur für einige der Verbindungen existenten) Schmelzpunkte bei etwa 40 °C liegen.

Da Guanidiniumionen aus sterischen Gründen nicht planar, sondern propellerartig verdrillt vorliegen, existieren bei Raumtemperatur enantiomere Rotamere. Diese sind im Falle der Kationen $[Gua\text{-}i8,1\text{-}2,2\text{-}2,2]^+$ und $[Gua\text{-}i8,1\text{-}4,4\text{-}4,4]^+$ durch den ebenfalls stereogenen 2-Ethylhexyl-Substituenten als Diastereomerenpaare spektroskopisch leicht beobachtbar. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der durch Drehung der NR_2-Substituenten ineinander überführbaren Formen wurde mittels einer Linienformanalyse der temperaturabhängigen ^{13}C-NMR-Spektren bestimmt und ergab Aktivierungsenergien von 80.0 $kJ \cdot mol^{-1}$ bzw. 104.5 $kJ \cdot mol^{-1}$. Für Kationen mit noch etwas größerem sterischem Ballast sind daher vollständig konfigurationsstabile Guanidiniumionen zu erwarten.

Überraschenderweise wurde in der Darstellung des einfachsten peralkylierten Guanidiniumions $[Gua\text{-}1,1\text{-}1,1\text{-}1,1]^+$ eine unerwartete Begrenzung der ansonsten allgemein anwendbaren Methylierung mit DMC gefunden. In diesem Fall wird als ionisches Produkt Tetramethylammoniummethylcarbonat gebildet, was durch eine Kristallstruktur von dessen Hydrolyseprodukt $(NMe_4)(HCO_3) \cdot ½MeCN$ zweifelsfrei bewiesen wurde. Über die Reaktion von $(Me_2N)_3C(OMe)$ mit Kohlenstoffdioxid konnte schließlich eine authentische Probe des Hexamethylguanidiniummethylcarbonats gewonnen werden, das beim Erhitzen ebenfalls quartäre Ammoniumionen bildet. Der daraus abgeleitete Mechanismusvorschlag ist in Schema 74 gezeigt.

Entscheidend für die beobachtete Reaktivität ist demnach die relativ geringe sterische Hinderung des Carbeniumkohlenstoffs im Hexamethylderivat, die im Unterschied zu den höheren Homologen ein Gleichgewicht zwischen ionischer und kovalenter Form zulässt. Durch Folgereaktionen aus der Neutralform können alle beobachteten Verbindungen zwanglos erklärt werden.

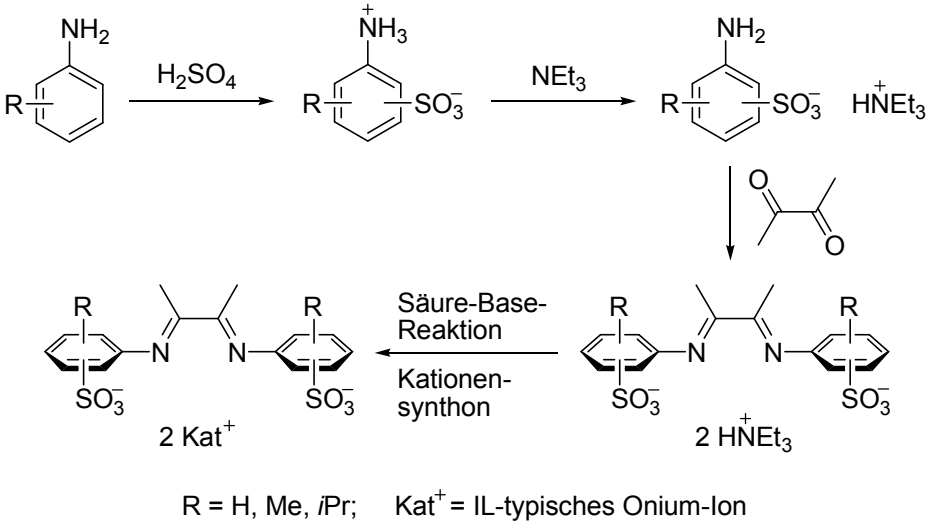


Schema 74: Postulierter Mechanismus der Reaktion von (Gua-1,1-1-1,1) mit DMC.

Die durch die einfache Reaktionsführung auch für kommerzielle Anwendungen interessante Methylcarbonat-Route konnte somit auf Guanidinium-basierte ILs angewendet werden und liefert die Zielverbindungen mit nahezu beliebigen Anionen in metall- und halogenidfreier Qualität.

6.1.2 Sulfonierte DAD-Liganden und ihre Übergangsmetallkomplexe

Wegen ihrer im Vergleich zu Carboxylaten geringeren LEWIS-Basizität sind Sulfonatgruppen besonders geeignete anionische Ankergruppen für Metallkomplexe in Katalyseanwendungen. Die bereits in einer eigenen, früheren Arbeit in Grundzügen erarbeitete Chemie mit sulfonierten Aromaten ausgestatteter DAD-Liganden (hier als DAD^S bezeichnet) wurde in diesem Projekt vertieft und erweitert. Dabei wurde eine Säure-Base-Reaktion für die Einführung IL-typischer Onium-Ionen zu Grunde gelegt, die Verunreinigungen durch Halogenid- und Alkalimetallionen ausschließt (Schema 75).



Schema 75: Synthese von Onium-Salzen der DAD^S-Liganden.

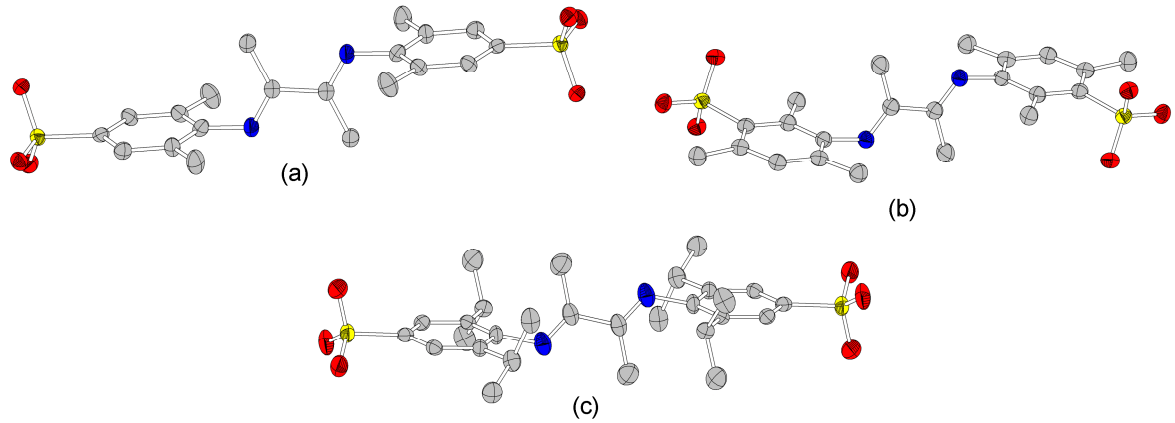
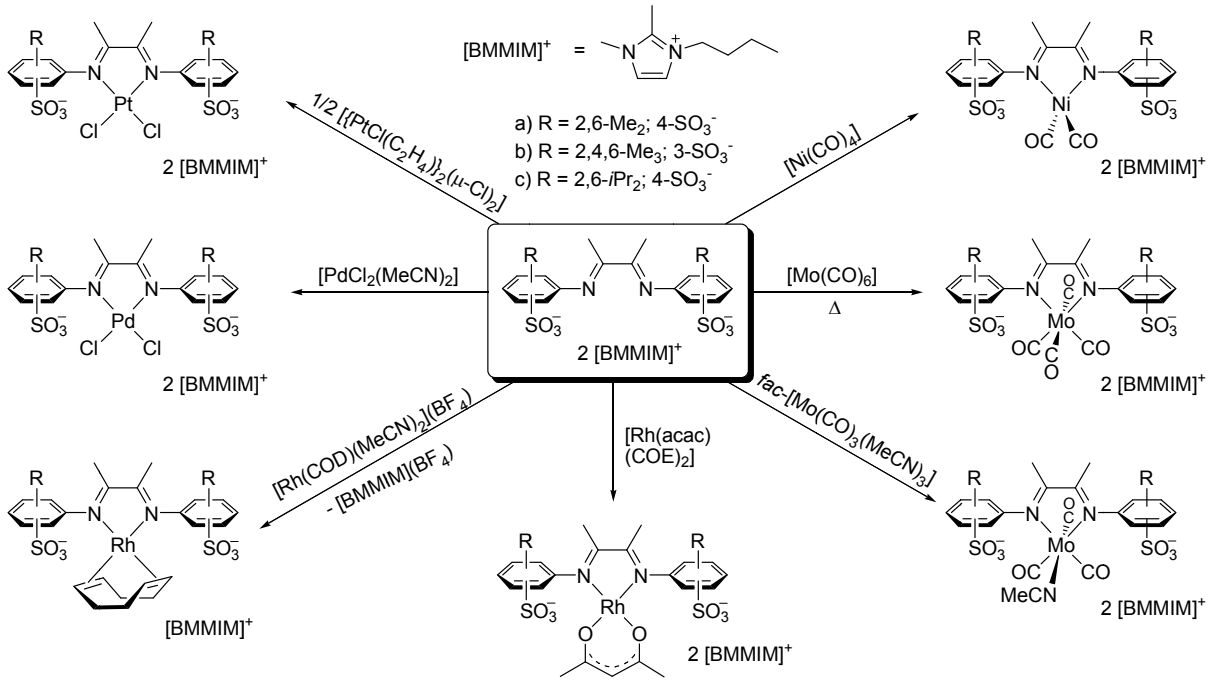


Abbildung 38: Verwendete DAD^S-Anionen. Kationen sind nicht gezeigt, die Ausschnitte entstammen den Kristallstrukturen von [Co(MeOH)$_6$][2,6-Me$_2$-Me-DAD^S]·2MeOH (a), [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S] (b) und [BMMIM]$_2$[2,6-iPr$_2$-Me-DAD^S] (c).

Es konnten die drei in Abbildung 38 gezeigten, unterschiedlich substituierten DAD^S-Liganden-anionen etabliert werden, deren geometrische Parameter sich kaum von denen der DAD-Liganden unterscheiden. Die gezeigte Strategie erlaubte dabei die selektive Einführung aller untersuchten Kationen über gängige basische Synthons, u. a. wurde auch ein Guanidinium-methylcarbonat (vgl. voriger Abschnitt) verwendet.

Das Komplexierungsverhalten der DAD^S-Liganden wurde an verschiedenen wichtigen Edelmetallkomplexen sowie an Molybdän- und Nickelcarbonylkomplexen untersucht, wobei die Zielverbindungen jeweils in Analogie zu den bekannten, nicht funktionalisierten DAD-Komplexen gewonnen werden konnten (Schema 76).



Schema 76: Aus den DAD^S-Liganden dargestellte Komplexe.

Ein deutlicher, wenn auch indirekter, Einfluss der anionischen Ankergruppen auf die Reaktivität zeigte sich hingegen bei den Versuchen, Halogenidokomplexe von Cobalt(II) und Nickel(II)

darzustellen: Da für eine akzeptable Löslichkeit der Liganden und Komplexe Donorsolventien wie Acetonitril, Alkohole oder DMSO erforderlich sind, können substitutionslabile Komplexe Ligandenaustauschgleichgewichten unterliegen. Dabei wurde die bevorzugte Bildung wahrscheinlich durch hohe Gitterenergien stabilisierter Zwitterionen beobachtet, je nach Lösungmittel aber auch vollständige Dekomplexierung. Die geringe Löslichkeit der zwitterionischen Produkte verhinderte eine zweifelsfreie Identifizierung, für Katalysezwecke scheint es angeraten, Komplexe der Art $[MX_2(DAD^S)]^{2-}$ (M = Co, Ni; X = Cl, Br) *in situ*, d. h. erst in der ionischen Flüssigkeit, zu erzeugen, um derartige Phänomene zu umgehen.

Die spektroskopische Charakterisierung der Liganden und Komplexe bietet neben dem Beweis des jeweils erwarteten chelatartigen Koordinationsmodus einige Hinweise bzgl. des möglichen Einflusses der Sulfonatfunktionalisierung auf die elektronischen Eigenschaften des α-Diiminrückgrates (Tabelle 35).

Tabelle 35: Spektroskopische Eigenschaften von DAD- und DAD^S-Verbindungen im Vergleich.

Messgröße[a]	DAD-Verbindung[b]	Wert	DAD^S-Verbindung[c]	Wert
$\delta_H(N{=}CCH_3)$/ppm	DAD	1.95	$[BMMIM]_2[DAD^S]$	1.96
$\delta_C(N{=}CCH_3)$/ppm	DAD	15.5	$[BMMIM]_2[DAD^S]$	15.6
$\delta_C(N{=}CCH_3)$/ppm	DAD	167.6	$[BMMIM]_2[DAD^S]$	167.6
δ_{Pt}/ppm	$[PtCl_2(DAD)]$	–2179	$[BMMIM]_2[PtCl_2(DAD^S)]$	–2193
$\nu_{as}(CO)/cm^{-1}$	$[Ni(CO)_2(DAD)]$	1980	$[BMMIM]_2[Ni(CO)_2(DAD^S)]$	1984
$\nu_s(CO)/cm^{-1}$	$[Ni(CO)_2(DAD)]$	1903	$[BMMIM]_2[Ni(CO)_2(DAD^S)]$	1916

[a] NMR-Spektren in DMSO-d_6, 300 K. [b] DAD = 2,6-Me$_2$-Me-DAD. [c] $[DAD^S]^{2-}$ = $[2,6\text{-Me}_2\text{-Me-DAD}^S]^{2-}$.

Es wird deutlich, dass nur geringe elektronische Unterschiede zwischen analog substituierten DAD- und DAD^S-Verbindungen auftreten, die Carbonylschwingungen zeigen allerdings erwartungsgemäß eine (geringfügig) größere π-Akzeptorfähigkeit der DAD^S-Liganden an.

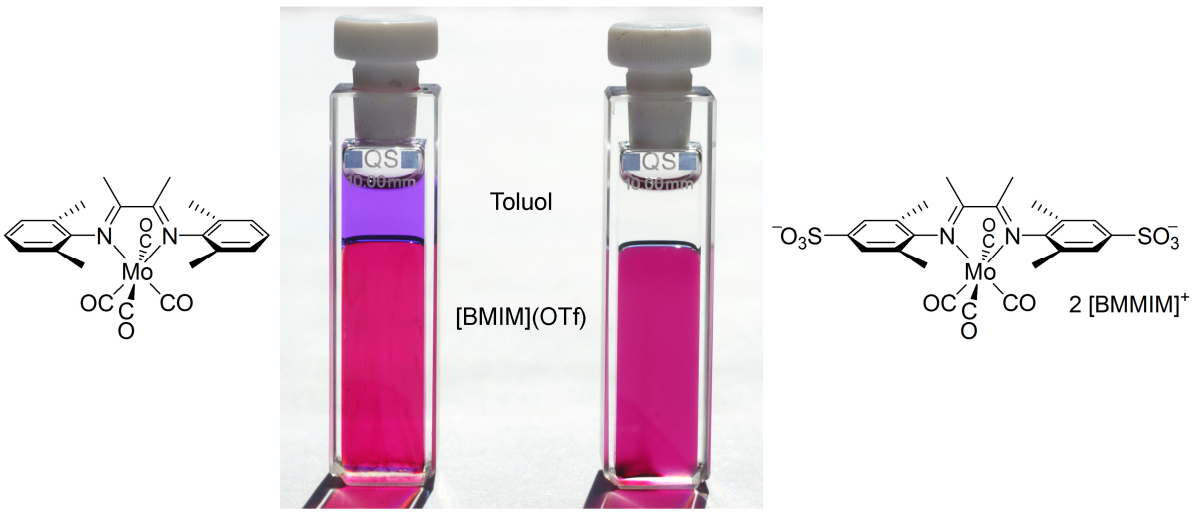


Abbildung 39: Verteilungsverhalten eines DAD- und eines DAD^S-Komplexes in [BMIM](OTf)/Toluol.

Das Konzept der Immobilisierung in ionischen Flüssigkeiten wurde an Hand der durch MLCT-Übergänge intensiv farbigen Mo(0)-Carbonylkomplexe $[Mo(CO)_4(2,6\text{-Me}_2\text{-Me-DAD})]$ und

$[BMMIM]_2[Mo(CO)_4(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$ gezeigt (Abbildung 39). Neben der deutlich besseren Löslichkeit des modifizierten Komplexes in der als Beispiel gewählten IL [BMIM](OTf) zeigt sich eine äußerst effektive Retention bei Kontakt mit Toluol, wohingegen der nicht funktionalisierte Komplex leicht vom unpolaren Lösungsmittel ausgewaschen wird.

Die Chemie der DAD^S-Liganden konnte um zwei neue Substitutionsmuster des Liganden, diverse Onium-Ionen und eine Reihe von Edelmetall- sowie Carbonylkomplexen erweitert werden. Die Reaktivität der sulfonierten Liganden gegenüber Komplexierungsreagenzien ist immer dann derjenigen der nicht funktionalisierten DAD-Liganden ähnlich, wenn Donor-Lösungsmittel ohne Nebenreaktionen eingesetzt werden können. Für in Donorsolventien wenig stabile Komplexe sollte hingegen eine *in situ*-Komplexierung im jeweiligen Anwendungsmedium in Betracht gezogen werden. Die Immobilisierung in ionischen Flüssigkeiten durch Sulfonatanker konnte als leistungsfähiges Konzept betätigt werden.

6.1.3 Rutheniumkomplexe des $dppz^S$-Liganden

Als zweites Beispiel eines Sulfonat-funktionalisierten Diazaliganden wurde der bisher nur als zwitterionische Säure beschriebene Polypyridylligand $dppz^{S-}$ untersucht. Wie bereits im vorigen Projekt wurde eine Säure-Base-Reaktion zur einfachen Einführung von Onium-Ionen gewählt, es wurden exemplarisch die Salze $[BMIM][dppz^S]$, $[BMMIM][dppz^S]$ und $(NBu_4)[dppz^S]$ dargestellt, letzteres konnte kristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 40).

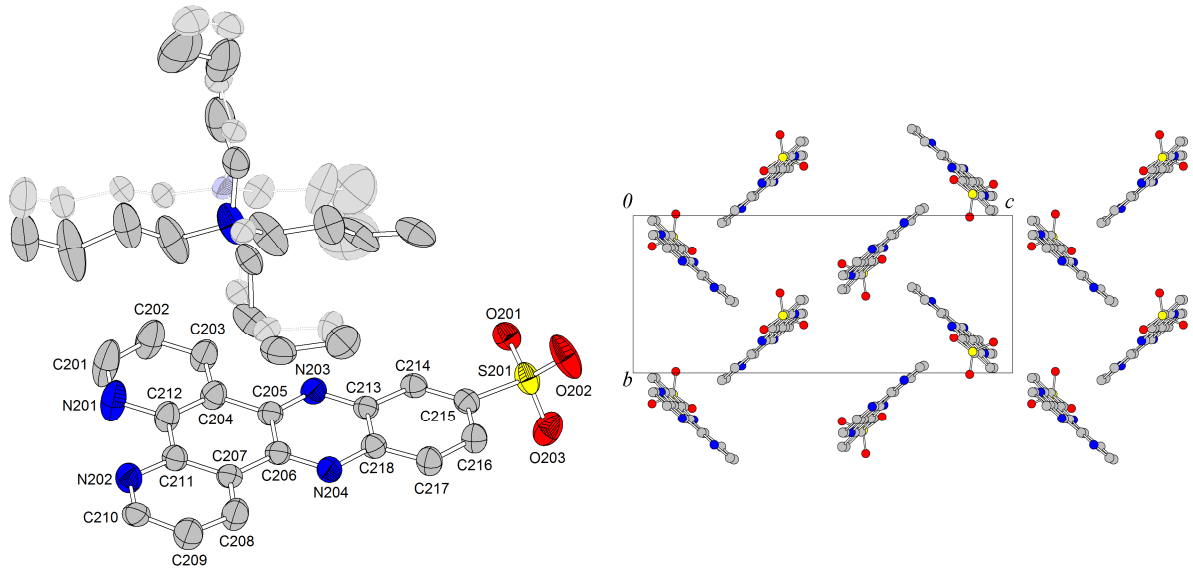
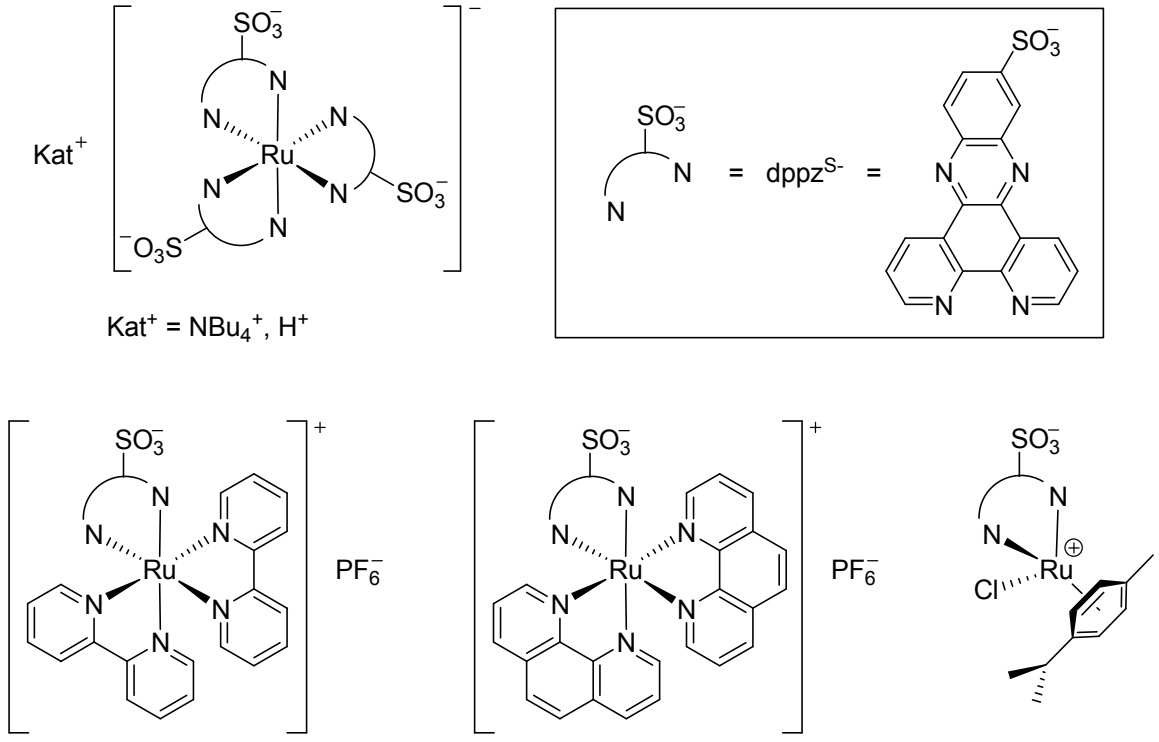


Abbildung 40: Molekülstruktur (links) und Packung der Anionen (rechts) von $(NBu_4)[dppz^S]$.

Neben der Darstellung der Dichloridokomplexe $(NBu_4)[MCl_2(dppz^S)]$ (M = Pd, Pt) wurde schwerpunktmäßig die Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen untersucht, die mit verwandten Substitutionsmustern Anwendung in Farbstoff-Solarzellen finden. Dabei wurden in den meist unter drastischen Bedingungen ablaufenden Komplexierungsreaktionen die gewünschten Produkte zwar gebildet, die Aufreinigung der Rohprodukte gestaltete sich jedoch besonders im Falle des homoleptischen Komplexes $[Ru(dppz^S)_3]^-$ sowie des Dichloridokomplexes

$[RuCl_2(dppz^S)_2]^{2-}$ schwierig, da wesentliche Reinigungsschritte der üblichen Verfahren (säulenchromatographische Reinigung, Fällung als Hexafluorophosphat) nicht oder nur eingeschränkt auf die durch den Sulfonatanker anionisch vorliegenden Komplexe übertragen werden konnten. Dennoch wurden die in Schema 77 gezeigten Verbindungen eindeutig durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert, in einigen Fällen ist eine weitere Syntheseoptimierung für spätere Anwendungen empfehlenswert.



Schema 77: Dargestellte Ruthenium(II)-dppz^S-Komplexe.

Hinsichtlich der NMR-Spektren ist der homoleptische Komplex $[Ru(dppz^S)_3]^-$ dahingehend bemerkenswert, dass die Protonenresonanzen in Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Probe meist stark verbreitert ausfallen. Neben grundsätzlichen Löslichkeitsproblemen sind möglicherweise pH-Effekte oder Aggregatbildung über π-*Stacking* hierfür verantwortlich.

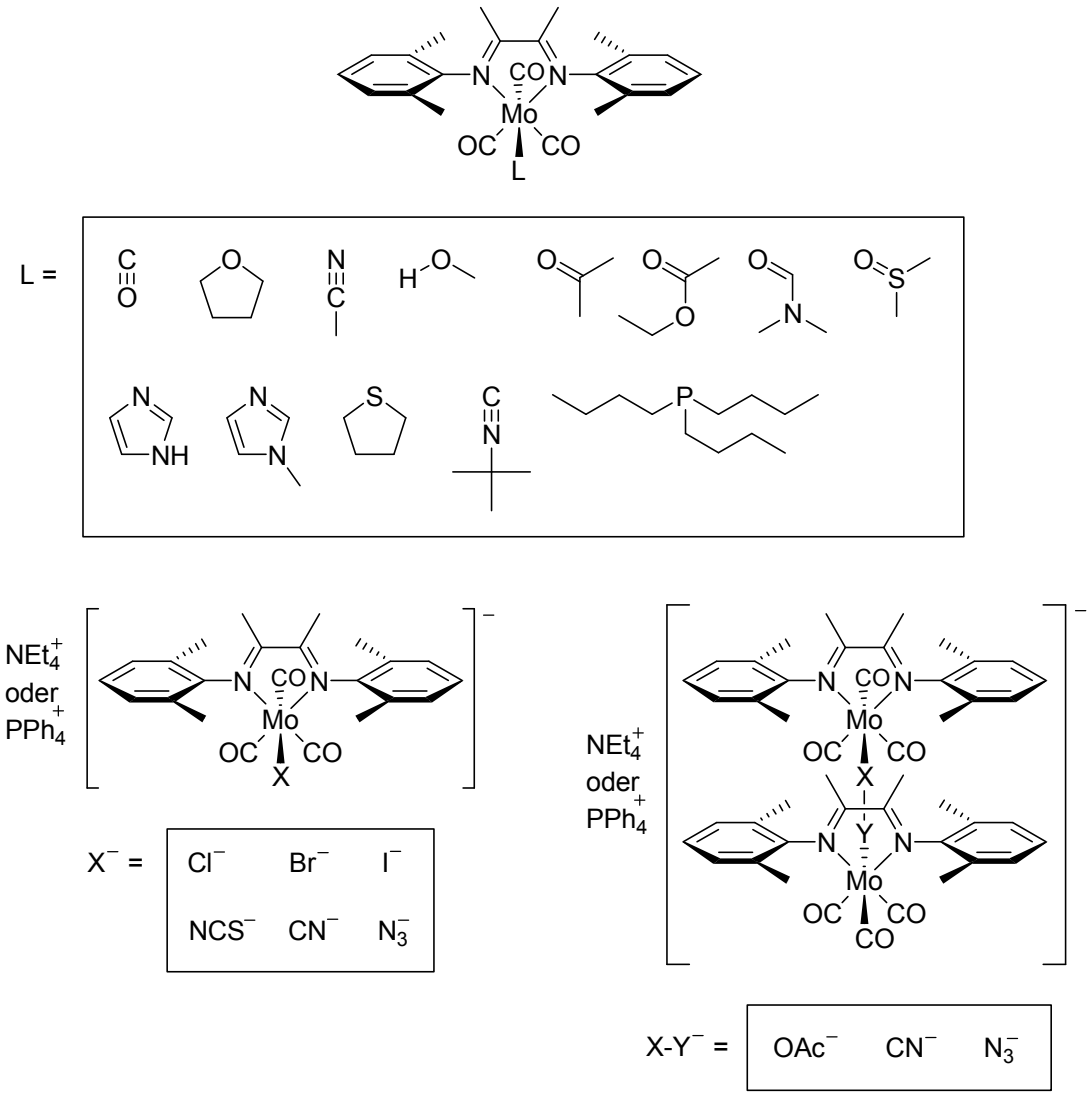
Die Reaktivität von $dppz^{S-}$ kann somit als vergleichbar mit bekannten Diazaliganden wie bipy, phen oder dppz bezeichnet werden, wobei die anionische Funktionalisierung in diesem Fall deutliche präparative Nachteile mit sich bringt. Für vertiefende Studien bleibt daher abzuwägen, ob die zu erwartenden positiven Effekte (Immobilisierung in polaren Phasen oder auf polaren Oberflächen, geringere Nukleophilie als bei Carboxylat-funktionalisierten Liganden) diesen Mehraufwand überkompensieren können.

6.1.4 Mo(0)-Carbonylkomplexe von DAD-Liganden in ILs

Neben Anwendungen in katalytischen Prozessen ist das photochemische Verhalten von DAD-Komplexen, vor allem der nullwertigen Carbonylkomplexe, intensiv untersucht worden. Besonders die Molybdän(0)-Komplexe zeigen eine stark negative Solvatochromie, die auf MLCT-Übergänge zurückzuführen ist. In diesem Projekt wurde untersucht, ob dieser Effekt, der bisher

für die Charakterisierung der Polarität konventioneller, molekularer Lösungsmittel Anwendung gefunden hat, sich auch für ionische Flüssigkeiten bewährt, und ob durch die Wahl geeigneter Coliganden eine solvatochrome Sonde mit spezifischer Empfindlichkeit für einzelne Beiträge zur Gesamtpolarität erzeugt werden kann.

Zu diesem Zweck wurden ausgehend von labilen Vorläuferkomplexen, vor allem $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, Tricarbonylkomplexe der Art $[Mo(CO)_3(DAD)(L/X)]^{0/-}$ durch Ligandenaustausch dargestellt. Diese Komplexklasse ist bisher für DAD-Liganden nur mit starken Donor-/Akzeptorliganden bekannt, wohingegen in dieser Arbeit 21 der zum Teil äußerst oxidationsempfindlichen Komplexe mit den in Schema 78 gezeigten Coliganden charakterisiert werden konnten.



Schema 78: Dargestellte Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexe.

Als NMR-Signale mit diagnostischem Wert für die elektronische Situation konnten die Resonanzen der Imin- und aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatome genutzt werden, wobei eine teilweise Übereinstimmung der Signalverschiebungen mit der spektrochemischen Reihe von einigen unerwarteten Ergebnissen durchbrochen wird.

Zur Klärung dieses Phänomens konnten 17 Kristallstrukturanalysen von Mo(0)-Carbonylkomplexen mit dem DAD-Liganden 2,6-Me_2-Me-DAD gewonnen werden, was gleichzeitig für die meisten Koordinationsumgebungen die erste strukturelle Charakterisierung darstellt. Es wurde als bemerkenswertestes Strukturmerkmal der durchweg facial konfigurierten Komplexe eine zum Teil erhebliche Verzerrung der erwarteten Oktaedersymmetrie gefunden, wie in Abbildung 41 beispielhaft gezeigt.

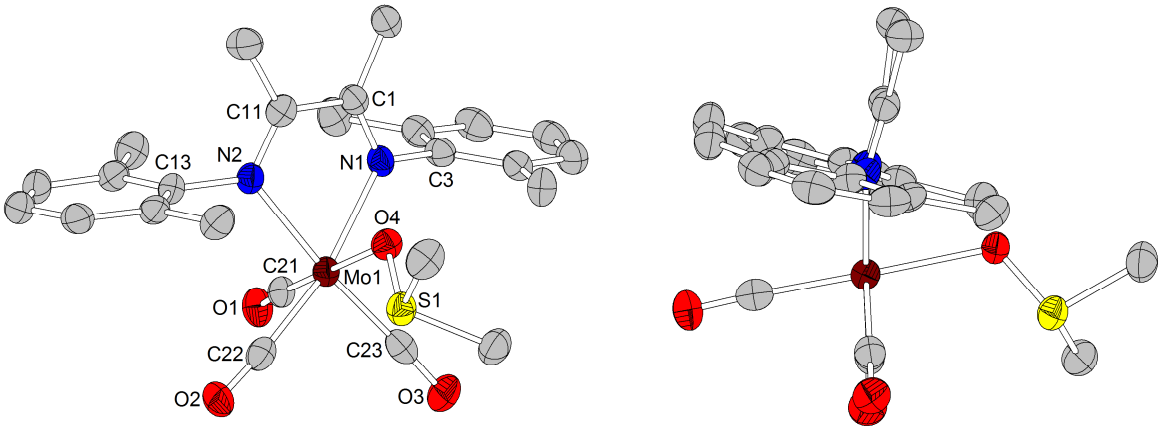


Abbildung 41: Verzerrung des Koordinationspolyeders am Beispiel von [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(DMSO)].

Die der Sterik entgegengesetzte Annäherung von Coligand und DAD-Rückgrat, die für die beobachteten Verzerrungen verantwortlich ist, konnte mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchung korreliert werden, wie in Abbildung 42 (links) veranschaulicht.

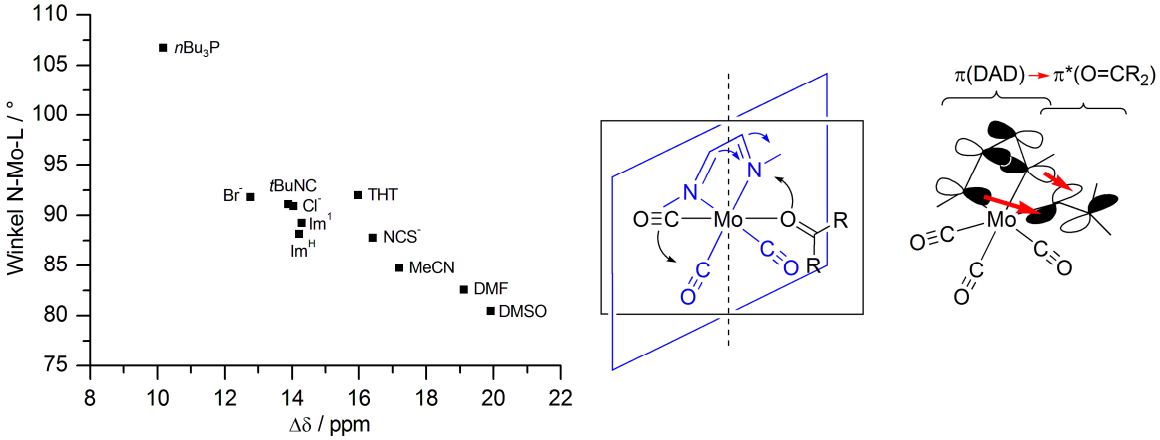


Abbildung 42: Korrelation Winkel N–Mo–L mit $\Delta\delta = \delta(C_{Imin}) - \delta(C_{ipso})$ (links) und postulierte Orbitalüberlappung (rechts).

Die sich daraus ergebende Folgerung, dass eine Annäherung des Coliganden ein elektronenarmes DAD-Rückgrat zur Folge hat, wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben. Als Deutungsversuch wird die in Abbildung 42 (rechts) angedeutete Orbitalüberlappung π(DAD)-π*(L) angenommen, die die bei Coliganden mit Akzeptororbitalen geeigneter Symmetrie (DMF, DMSO, EtOAc, Me_2CO, MeCN) bevorzugt auftretende Verzerrung erklären kann. Es handelt

sich nach dieser Deutung um eine Verschiebung der Rückbindung zum Coliganden von rein metallzentrierten zu delokalisierten, im Extremfall am DAD lokalisierten Orbitallappen.

Zur Untersuchung der Eignung als Polaritätsindikator wurden der Tetracarbonylkomplex [Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)] und das Acetonitriladdukt [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(MeCN)] anhand von 22 Lösungsmitteln, darunter sieben ionische Flüssigkeiten, untersucht. Dabei wurde eine gute Korrelation der MLCT-Bande des Tetracarbonylkomplexes mit dem KAMLET-TAFT-Parameter π^* gefunden, was auch analogen Beobachtungen in der Literatur entspricht (Abbildung 43).

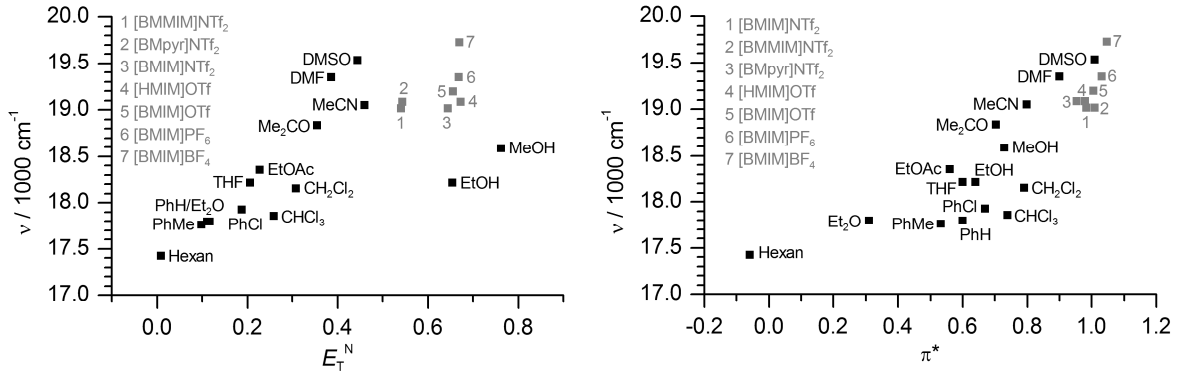


Abbildung 43: Absorptionsbande von [Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)] als Funktion von E_T^N (links) und π^* (rechts) für konventionelle Lösungsmittel (schwarz) und ionische Flüssigkeiten (grau).

Der Acetonitrilkomplex zeigt hingegen eine insgesamt schwächere Solvatochromie und keine nützliche Korrelation mit den KAMLET-TAFT-Parametern. Dies kann auf die höhere Elektronendichte am Metall und die dadurch reduzierte Änderung des Dipolmomentes bei elektronischer Anregung zurückgeführt werden. Durch den Vergleich mit unterschiedlichen Tricarbonyl-DAD-Vorläufern erhaltener UV/Vis-Spektren wird nahegelegt, dass in koordinierenden Lösungsmitteln L quantitativ der Komplex [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)L] vorliegt. Obwohl also eine direkte Bindung des Solvens an die geplante Solvatochromiesonde erzeugt werden kann, bleibt die Eignung als Maß spezifischer Polaritätsparameter, wie z. B. der Basizität, hinter den Erwartungen zurück. Dies ist einerseits auf die zu geringe Empfindlichkeit der MLCT-Bande in den untersuchten Komplexen und andererseits auf die (zum Teil vermutlich gegenläufige) Überlagerung verschiedener Einflussfaktoren (Donation des Coliganden, unterschiedliche Rückbindung mit direktem Einfluss auf die Komplexgeometrie, Solvensumgebung) zurückzuführen.

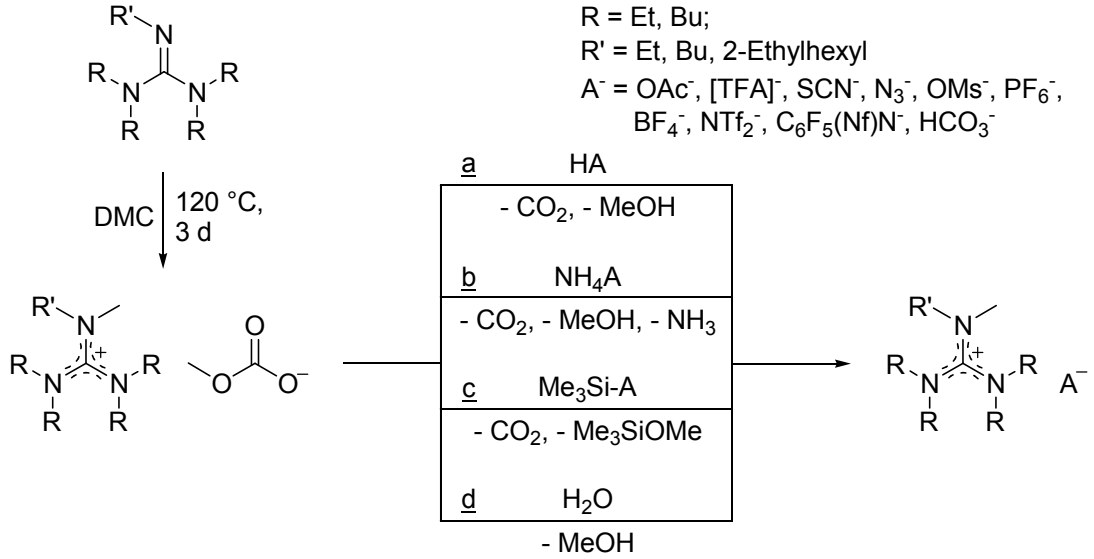
Die labilen Tricarbonylkomplexe des Typs [Mo(CO)$_3$(DAD)(L/X)]$^{0/-}$ sind somit synthetisch gut zugänglich, sie zeigen im Gegensatz zu den Tetracarbonylkomplexen keine ausgeprägte Eignung als solvatochrome Sonde, weisen aber interessante Strukturmerkmale auf, die eine weitergehende Untersuchung wünschenswert erscheinen lassen. Vorstellbar ist auch eine Nutzung der labilen Koordination von Carbonylverbindungen wie z. B. Carbonsäureestern für katalytische Umsetzungen, da die postulierte Rückbindung in antibindende Orbitale die C=O-Doppelbindung schwächen und damit aktivieren sollte.

6.2 General Summary

The main theme of this thesis was to strengthen the connection between the two major topics "ionic liquids" and "complexes of conjugated 1,4-diazaligands". The focus was set on the preparation and characterization of new compounds in order to obtain a good basis for possible future applications.

6.2.1 Halogen-free, Guanidinium-based Ionic Liquids (GILs)

The preparation of ionic liquids is frequently based on salt metathesis protocols which are likely to yield products that are contaminated with at least traces of halide and alkaline metal ions. This is a severe issue concerning applications demanding high purity solvents such as catalytic reactions and electrochemical uses. Due to this fact, various basic cation precursors have been developed covering most of the commonly used IL cations. A completely halide- and metal-free synthesis of ionic liquids with virtually any anion is then possible by applying these in a simple acid-base reaction. However, no such cation precursor has been described in the literature for guanidinium-based ionic liquids (GILs). Within this project, the use of dimethyl carbonate (DMC) as a methylating agent towards pentaalkylguanidines was shown to quantitatively yield pentaalkylmethylguanidinium methylcarbonates (Scheme 79).



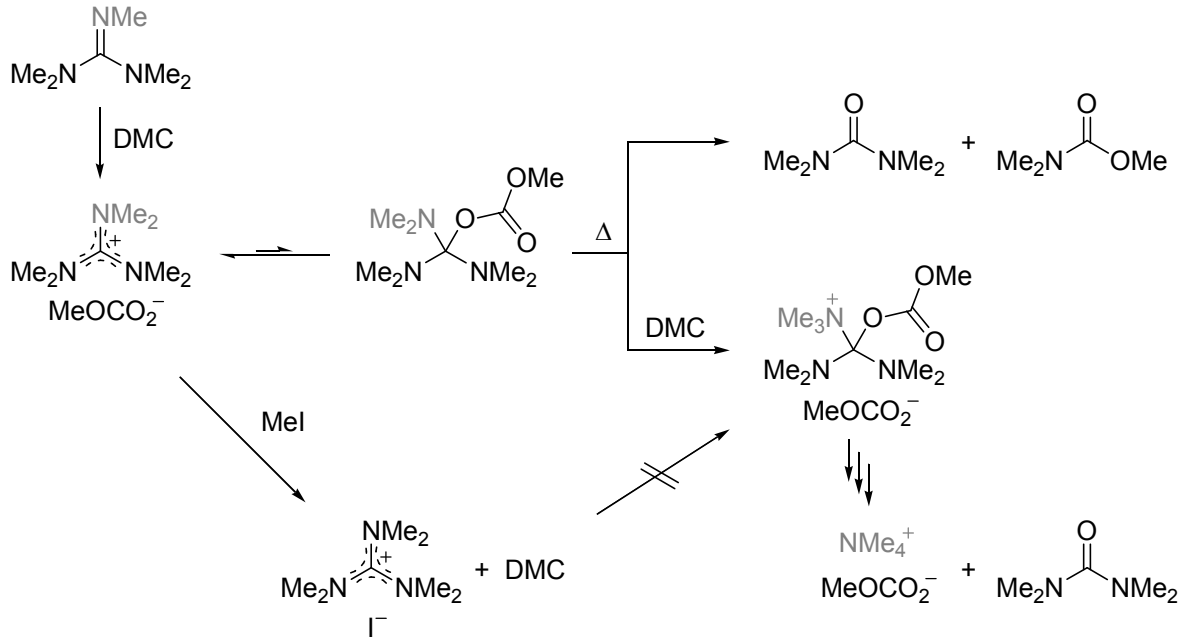
Scheme 79: Synthesis of GILs via guanidinium methylcarbonates.

These basic salts were obtained starting from five different guanidines with alkyl substituents of different steric bulk without any noticable byproducts. Excess DMC can well be used as solvent for the reaction. The treatment of one of the guanidinium synthons, [Gua-4,4-4,4-4,1]($MeOCO_2$), with ten different acids or acid generators in methanol as solvent gave the corresponding GILs in quantitative yields. Acids HA (*e. g.*, $HNTf_2$), ammonium salts HNR_3A (*e. g.*, NH_4PF_6) and silyl derivatives R_3SiA that are subject to methanolysis (*e. g.*, Me_3SiN_3) were all used successfully. The workup procedure simply consists in evaporation of the byproducts and solvents, all of which are volatile compounds.

Most of the ILs formed with the abovementioned cation were found to be liquid at ambient temperature (RTILs). For a detailed analysis of the thermal behaviour DSC and TGA measurements were conducted, showing a very good thermal stability of the GILs with decomposition temperatures of up to 467 °C. Most of the compounds feature glass transitions in the temperature range –70 °C to –50 °C while only some of them have melting points which are found at around 40 °C.

Due to steric reasons guanidinium ions are not planar, but twisted in a propeller-like fashion. The two enantiomeric rotamers formed by this distortion can easily be observed if a second stereogenic center is present in the cation because in this case two diastereomers arise. Using this concept, the thermally activated rotation about the central C–N bonds could be monitored by temperature-dependent carbon NMR spectra for the cations $[Gua\text{-}i8,1\text{-}2,2\text{-}2,2]^+$ and $[Gua\text{-}i8,1\text{-}2,2\text{-}2,2]^+$, both featuring the 2-ethylhexyl substituent as the second stereogenic center. A lineshape analysis on the exchanging signals led to the conclusion that the activation energy for the rotation of the NR_2-substituents amounts to 80.0 $kJ \cdot mol^{-1}$ and 104.5 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectively. It is supposed that substituents with greater steric bulk (*e. g.*, *i*Pr) will lead to chiral guanidinium ions that are configurationally stable even at elevated temperatures and could give rise to chiral ILs based on these cations.

Surprinsingly, the smallest hexaalkylguanidinium methylcarbonate, $[Gua\text{-}1,1\text{-}1,1\text{-}1,1](MeOCO_2)$, could not be obtained *via* methylation with DMC. In this case the only ionic product was found to be tetramethylammonium methylcarbonate, which was definitely proven by a crystal structure of its hydrolysis product, $(NMe_4)(HCO_3) \cdot ½MeCN$. An authentic sample of the desired guanidinium salt was obtained by treatment of $(Me_2N)_3C(OMe)$ with gaseous carbon dioxide. Based on the fact that heating this sample also yielded quarternary ammonium ions, a mechanism for the observed reactions was proposed (Scheme 80).

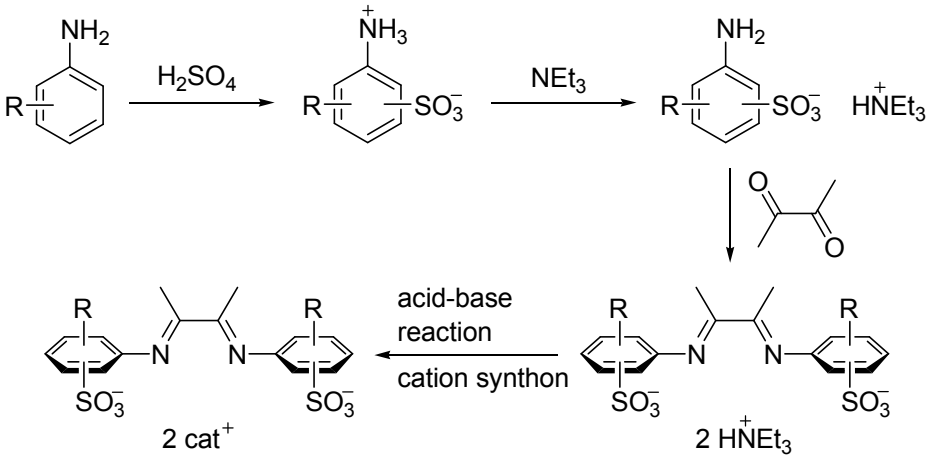


Scheme 80: Postulated mechanism for the reaction of (Gua-1,1-1-1,1) with DMC.

The key feature of the hexamethylguanidinium ion is suggested to be its little steric bulk combined with a higher electrophilicity than for all higher alkyl homologues. This seems to result in an equilibrium of the salt with a covalent isomer which in turn facilitates the observed overreaction with DMC, finally leading to tetramethylammonium ions.
The scope of the "methylcarbonate route" could be extended to the interesting class of guanidinium-based ILs (GILs). Taking the simple reaction procedure based on inexpensive starting materials and the completely halide- and metal-free product quality into account, this finding is supposed to be of interest for industrial uses of GILs.

6.2.2 Sulfonated DAD Ligands and their Transition Metal Complexes

Due to their lower nucleophilicity as compared to carboxylates, sulfonate groups are excellent ionic tags for the immobilization of metal complexes in polar phases. Within this project, the chemistry of sulfonated DAD ligands (herein termed DAD^S) was investigated, thus augmenting earlier findings from the author's diploma thesis. The key step concerning ligand synthesis is an acid-base reaction for the incorporation of IL-typical onium cations that excludes product contamination with halide and alkali metal ions (Scheme 81).



Scheme 81: Synthesis of DAD^S ligands and their onium salts.

Three DAD^S ligand anions showing different substitution patterns at the aromatic substituents were established; Figure 44 depicts structurally characterized examples. Their geometric characteristics are hardly different from those of the neutral parent compounds. The applied synthetic strategy allowed for the selective introduction of all studied cations *via* basic cation precursors, including a pentaalkylmethylguanidinium methylcarbonate (*vide supra*).

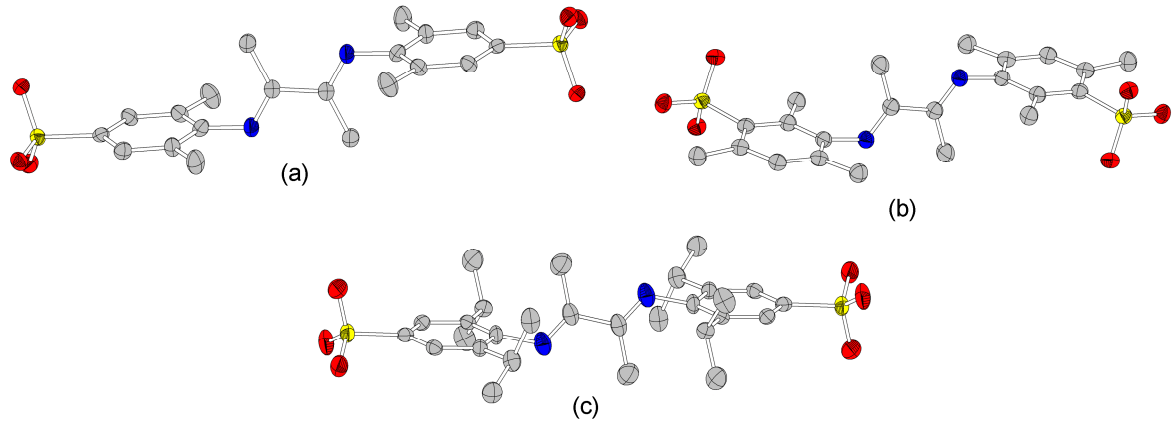
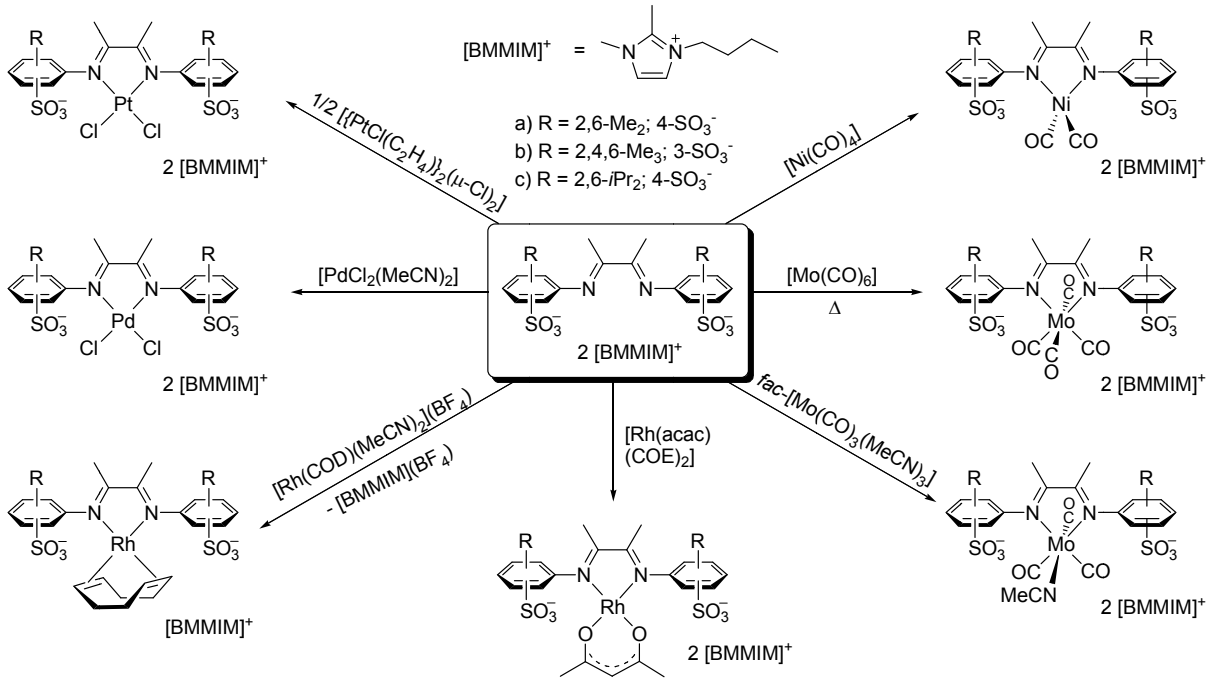


Figure 44: DAD^S anions studied. Cations are omitted, the shown details originate from the solid-state structures of [Co(MeOH)$_6$][2,6-Me$_2$-Me-DAD^S]·2MeOH (a), [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S] (b) and [BMMIM]$_2$[2,6-iPr$_2$-Me-DAD^S] (c).

The DAD^S ligands' complexation behaviour was studied for a variety of important noble metal complexes as well as for molybdenum and nickel carbonyl complexes. The desired compounds could be prepared in analogy to known complexes of the neutral parent DAD ligands (Scheme 82).



Scheme 82: Complexes prepared from DAD^S ligands.

An indirekt but marked influence of the anionic tags on the ligands' reactivity was observed when trying to synthesize halogenido complexes of cobalt(II) and nickel(II): Because donor solvents like acetonitrile, alcohols or DMSO are needed for a suitable solubilization of the salt-like ligands and complexes, labile products take part in ligand substitution equilibria. The formation of zwitterions that are presumably stabilized by high lattice energies was oberved as well as complete decomplexation, depending on the solvent used. Due to their low solubilities, the zwitterionic products could not be definitely identified. For catalytic applications the formation of complexes

of the type $[MX_2(DAD^S)]^{2-}$ (M = Co, Ni; X = Cl, Br) may be best conducted *in situ*, *i. e.* in the ionic liquid, in order to circumvent such phenomena.

The spectroscopic characterization of the DAD^S ligands and complexes not only proves the expected chelating coordination mode, but also indicates whether the ligand functionalization changes the electronic properties of the α-diimine backbone significantly (Table 36).

Table 36: Comparison of spectroscopic properties of DAD and DAD^S compounds.

Measured variable[a]	DAD compound[b]	Value	DAD^S compound[c]	Value
$\delta_H(N{=}CCH_3)$/ppm	DAD	1.95	$[BMMIM]_2[DAD^S]$	1.96
$\delta_C(N{=}CCH_3)$/ppm	DAD	15.5	$[BMMIM]_2[DAD^S]$	15.6
$\delta_C(N{=}CCH_3)$/ppm	DAD	167.6	$[BMMIM]_2[DAD^S]$	167.6
δ_{Pt}/ppm	$[PtCl_2(DAD)]$	–2179	$[BMMIM]_2[PtCl_2(DAD^S)]$	–2193
$\nu_{as}(CO)/cm^{-1}$	$[Ni(CO)_2(DAD)]$	1980	$[BMMIM]_2[Ni(CO)_2(DAD^S)]$	1984
$\nu_s(CO)/cm^{-1}$	$[Ni(CO)_2(DAD)]$	1903	$[BMMIM]_2[Ni(CO)_2(DAD^S)]$	1916

[a] For NMR spectra: DMSO-d_6, 300 K. [b] DAD = 2,6-Me_2-Me-DAD. [c] $[DAD^S]^{2-}$ = [2,6-Me_2-Me-DAD^S]$^{2-}$.

It becomes evident that no substantial difference exists between DAD and DAD^S ligands in terms of electronic properties. Nevertheless, the π-accepting capability of the latter is expectedly found to be a little higher as can be seen from the carbonyl streching frequencies.

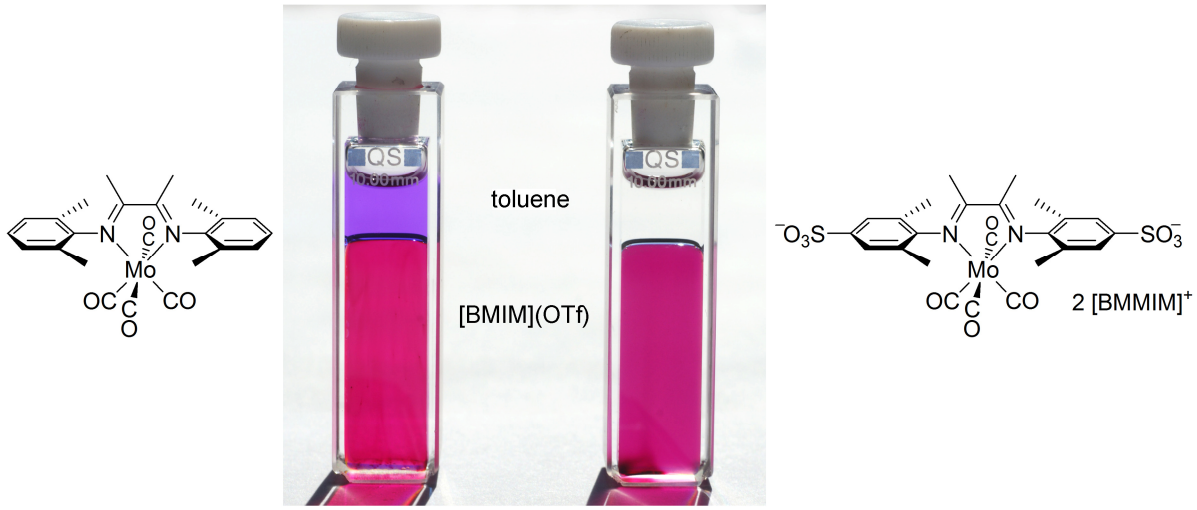


Figure 45: Phase distribution behaviour of a DAD and a DAD^S complex in [BMIM](OTf)/toluene.

The Mo(0) carbonyl complexes $[Mo(CO)_4$(2,6-Me_2-Me-DAD)] and $[BMMIM]_2[Mo(CO)_4$(2,6-Me_2-Me-DAD^S)], which are intensely coloured due to MLCT bands, were chosen as model compounds to test the applied immobilization concept (Figure 45). In addition to a superior solubility in the IL [BMIM](OTf), the modified complex shows very efficient immobilization in the polar phase while the neutral parent compound is subject to strong leaching into the toluene phase.

The chemistry of DAD^S ligands was enhanced by introducing two new substitution patterns as well as by the preparation of various noble metal and carbonyl complexes. The reactivity of the sulfonated ligands is similar to that of the non-functionalized analogues if donor solvents can be

used without side reactions. Labile complexes that are affected by solvolysis are presumably best prepared *in situ* in order to avoid decomplexation. The complex immobilization in ionic liquids by sulfonate tags was proven to be a powerful concept.

6.2.3 Ruthenium Complexes with the Sulfonated Dipyridophenazine Ligand dppz^S

As a second example for sulfonated diazaligands the dipyridophenazine derivative dppz^{S-} which has only been described in its zwitterionic acid form was chosen. The preparation of onium salts of this ligand was accomplished by an acid-base reaction similar to the DAD^S ligand system (*vide supra*). This method was exemplified by the synthesis of [BMIM][dppz^S], [BMMIM][dppz^S] and (NBu_4)[dppz^S]; the latter could be characterized crystallographically (Figure 46).

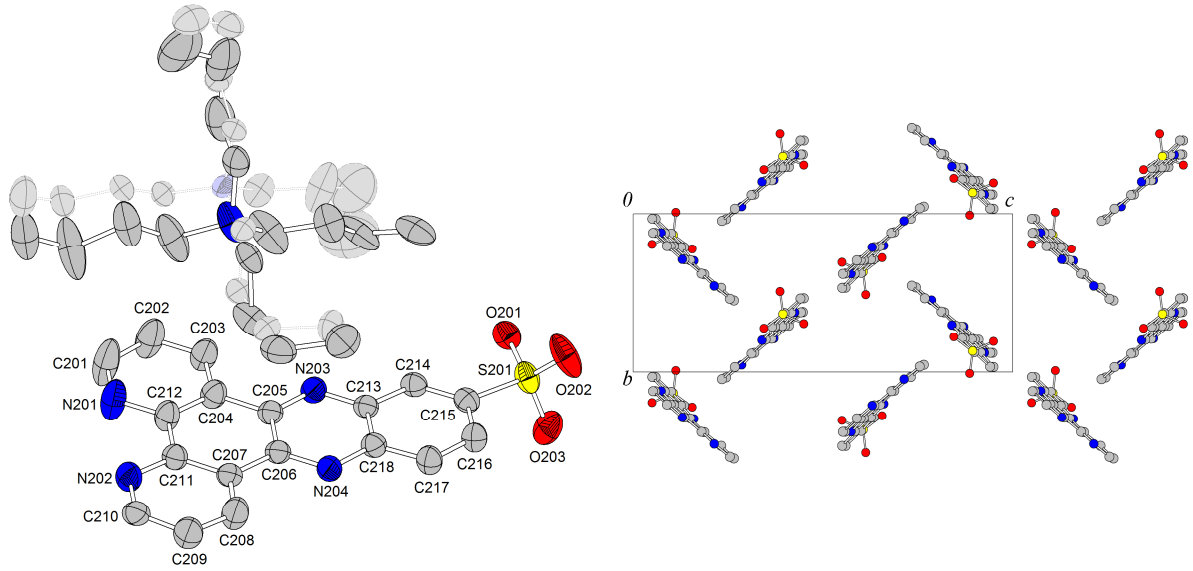
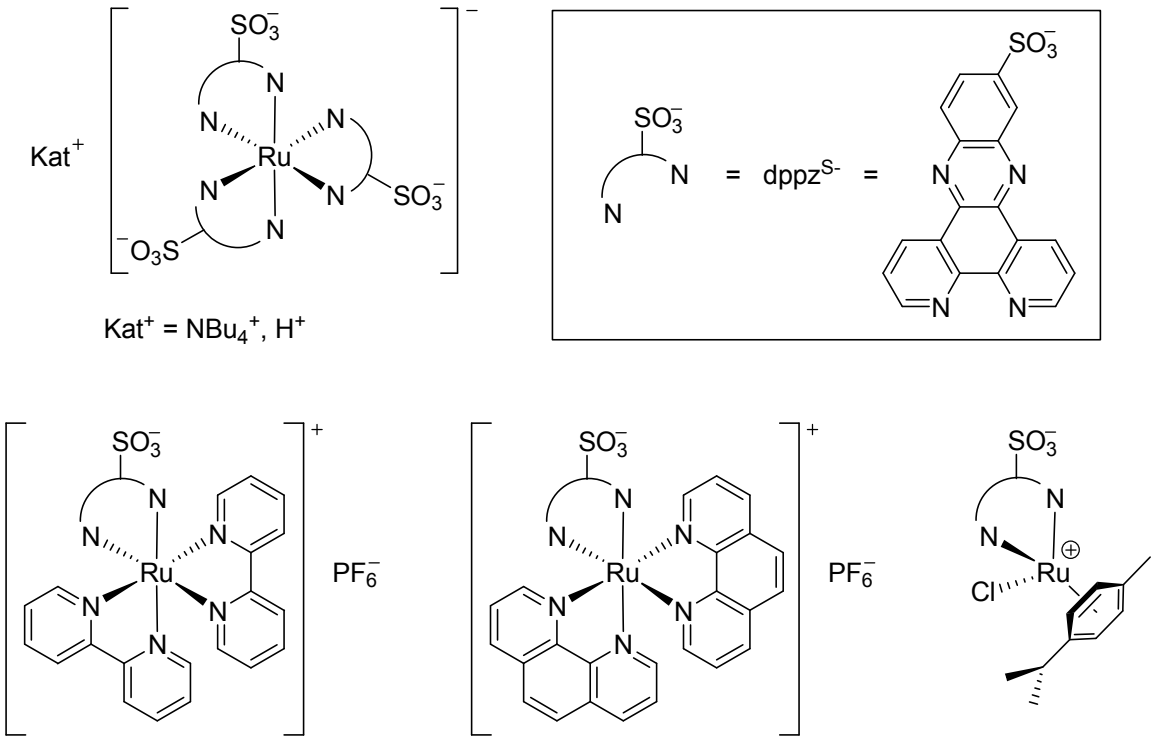


Figure 46: Molecular structure (left) and packing of anions (right) for (NBu_4)[dppz^S].

In addition to the preparation of dichlorido complexes (NBu_4)[MCl_2(dppz^S)] (M = Pd, Pt) the synthesis of ruthenium(II) complexes was addressed because similar polypyripyl complexes are widely applied in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Although the desired compounds were formed in the complexation reactions which are usually conducted under harsh conditions, the workup of the obtained reaction mixtures proved to be difficult especially in the case of the complex anions [Ru(dppz^S)$_3$]$^-$ and [$RuCl_2$(dppz^S)$_2$]$^{2-}$. The main reason for these problems is the limited applicability of usual cleaning procedures (column chromatography, precipitation as hexafluorophosphate salt) to these anionic spezies. Nevertheless, the compounds shown in Scheme 83 could be prepared and definitely identified spectroscopically by NMR and mass spectrometry. In some cases, further optimisation of the synthetic procedures is desirable for future applications.



Scheme 83: Synthesized ruthenium(II)-dppz^S complexes.

The homoleptic complex $[Ru(dppz^S)_3]^-$ is worth mentioning with regard to its NMR spectra as it shows strongly broadened proton resonances that seem to be dependent on the sample pre-treatment. In addition to solubility limitations an pH influence or the formation of aggregates *via* π-stacking could contribute to this phenomenon.

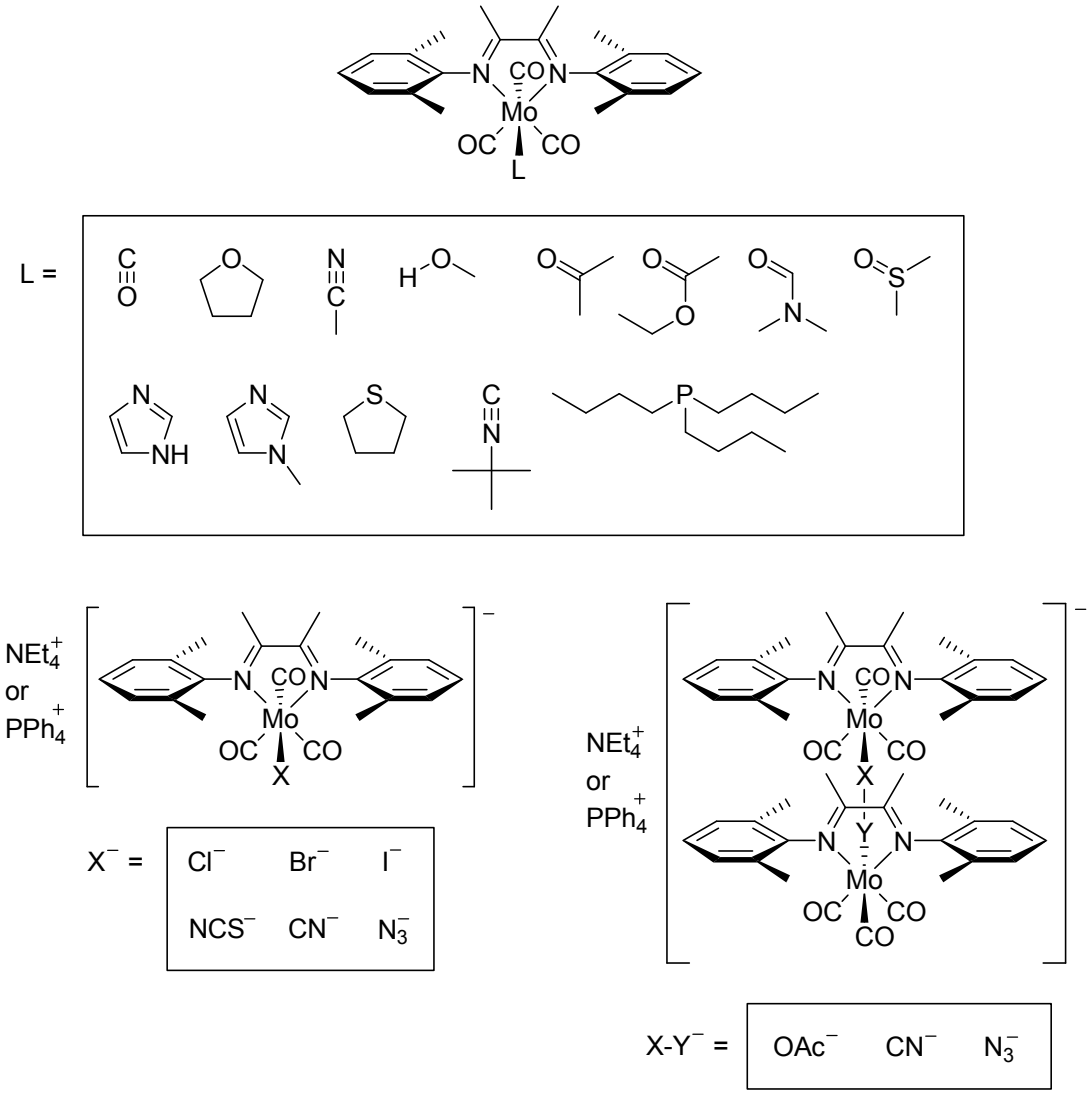
The reactivity of the dppz^S ligand is found to be similar to that of diazaligands such as bipy, phen and dppz. In this particular case, the anionic functionalization is disadvantageous with respect to the preparative handling of the desired complexes. For further studies it should be balanced whether the expected benefits (immobilization in polar phases, adsorption on polar surfaces, smaller nucleophilicity compared to carboxylate-tagged analogues) predominate the additional efforts which will be needed to optimise the workup procedures.

6.2.4 Mo(0) Carbonyl Complexes with DAD Ligands in Ionic Liquids

Apart from catalytic applications, the photochemistry of DAD complexes, especially with zerovalent transition metals, has been extensively studied. Particularly Mo(0) carbonyl complexes show strong negative solvatochromism, which is attributed to MLCT transitions. Within this project it was investigated whether the polarity of ionic liquids can be characterized similarly to known applications of such complexes as solvatochromic probes for molecular solvents. Furthermore, the potential of complexes with direct solvent-solute bonds for the measurement of specific aspects of solvent polarity was examined.

Because of that labile precursor complexes, especially $[Mo(C_7H_8)(CO)_3]$, were used to prepare tricarbonyl complexes of the type $[Mo(CO)_3(DAD)(L/X)]^{0/-}$ *via* ligand exchange reactions. This class of compounds is not known in the literature for DAD ligands apart from strong donor/acceptor coligands such as phosphines and isonitriles. Within this study, 21 partly very

oxygen-sensitive complexes of the given type were prepared, the applied coligands are summarized in Scheme 84.



Scheme 84: Synthesized molybdenum(0) tricarbonyl complexes.

The carbon NMR signals corresponding to C_{imine} and C_{ipso} are found to be useful as probes for the electronic situation at the metal center. While some of the complexes can be ordered according to the spectrochemical series using these values, a number of unexpected deviations occurs.

In order to get insight into the structural features of the complexes, 17 single-crystal structures could be obtained that all have the fragment $[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)]$ in common. Some of the structures also represent the first crystallographic characterisation of the respective coligand bound to zerovalent molybdenum. The most interesting structural feature of the *fac*-configured complexes is an in some cases rather strong distortion of the expected octahedral geometry as shown in Figure 47 for the DMSO adduct.

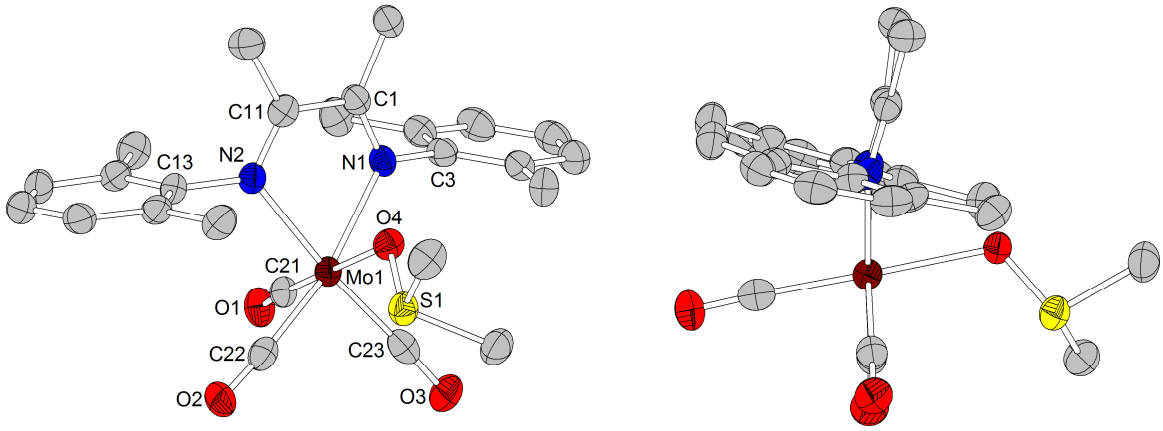


Figure 47: Distortion of the octahedral geometry for [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(DMSO)].

The approach of DAD backbone and coligand accounts for most of the observed deviations from ideal octahedral geometry. This sterically unfavourable effect could be correlated with the results of the NMR measurements (Figure 48, left).

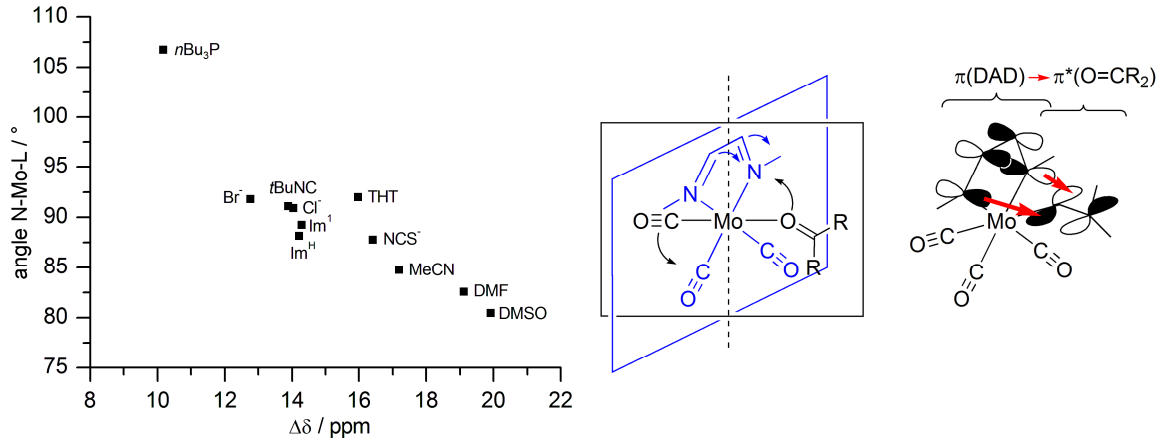


Figure 48: Correlation of angle N-Mo-L with $\Delta\delta = \delta(C_{imine}) - \delta(C_{ipso})$ (left) and postulated orbital overlap (right).

The obvious conclusion that a smaller distance between DAD and coligand leads to an electron-poor α-diimine has not been described in the literature. As a possible explanation an orbital overlap π(DAD)-π*(L) is suggested (Figure 48, right) which corresponds to the observation that those coligands having acceptor orbitals of suitable geometry (DMF, DMSO, EtOAc, Me$_2$CO, MeCN) show the strongest distortions. This proposed attractive ligand-ligand interaction can be described as a shift of the backbonding capacity from metal-centered orbitals to delocalized molecular orbitals with major contributions from both metal and DAD.

In order to test their potential as solvatochromic dyes, the MLCT bands of the tetracarbonyl complex [Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)] and the acetonitrile adduct [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(MeCN)] were characterized in 22 solvents, including a set of seven ionic liquids. The tetracarbonyl complex shows a reasonable correlation with the KAMLET-TAFT parameter π* (Figure 49) which complies with similar results from the literature.

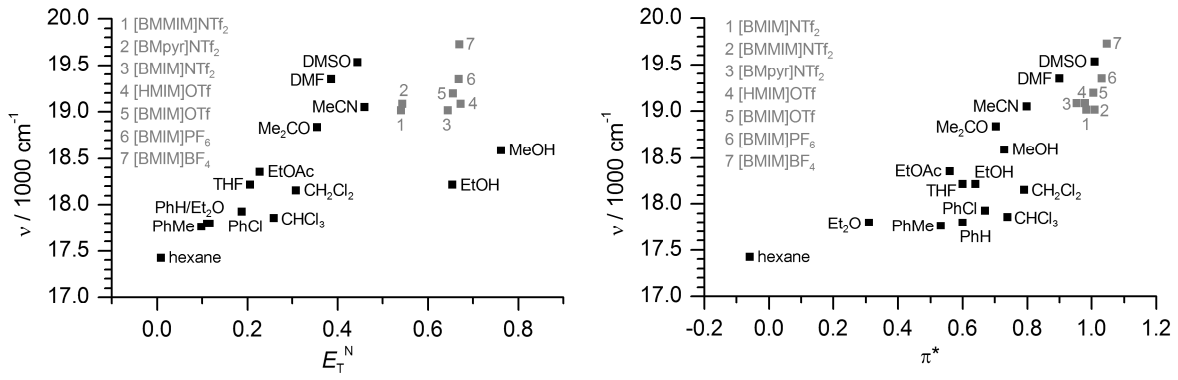


Figure 49: Absorption band of [Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)] as a function of E_T^N (left) and π (right) for molecular solvents (black) and ionic liquids (grey).*

In contrast to that, the acetonitrile complex shows a weaker overall solvatochromism and no useful correlation with the KAMLET-TAFT parameters. This can be attributed to the higher electron density at the metal and thus a stronger backbonding to the DAD which in turn leads to a decreased change in dipole moment upon excitation. A comparison of UV/Vis spectra in a solvent L obtained from different labile tricarbonyl complex precursors suggests that in donor solvents [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)L] is quantitatively formed. Although this direct complexation of the solute is occurring, those complexes fail as solvatochromic dyes for specific aspects of the solvent polarity such as its basicity. This result can be rationalized by the less solvatochromic MLCT band as well as the different effects that contribute to the observed shifts (donation of the coligand, different backbonding leading to distorted complex geometries, solvent cage).

It has been shown that labile tricarbonyl complexes of the type [Mo(CO)$_3$(DAD)(L/X)]$^{0/-}$ are accessible for a wide range of neutral and anionic coligands. Although these complexes are not suitable as solvatochromic dyes, they exhibit interesting structural features that should be investigated in detail by means of theoretical calculations. The labile coordination of interesting organic substrates such as esters and ketones might be useful for the development of catalytic transformations using these complexes.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

7.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte mit luft- oder wasserempfindlichen Substanzen wurden in heiß zusammengesetzten und im Feinvakuum abgekühlten SCHLENK-Apparaturen durchgeführt, die nach dem Abkühlen mit Reinststickstoff befüllt wurden. Der verwendete Stickstoff wurde vor der Verwendung mit P_4O_{10}-Granulat und SOLVONA (DR. BILGER UMWELTCONSULTING) nachgereinigt. Die Vakuum-Schutzgasleitung war mit einer Drehschieberpumpe der Firma PFEIFFER ausgerüstet.

Die Aufbewahrung luftempfindlicher oder hygroskopischer Proben erfolgte in *Gloveboxen* (Typ MB 150 B-G I, Fa. M BRAUN; Lab Master 130, Fa. M BRAUN) unter Stickstoffatmosphäre.

Lösungsmittel und Chemikalien wurden, sofern nicht gesondert erwähnt, von den Firmen FLUKA, ALDRICH, ACROS, MERCK oder IOLITEC bezogen. Edelmetallsalze wurden von den Firmen HERAEUS und UMICORE zur Verfügung gestellt. Die Absolutierung der eingesetzten Lösungsmittel und Reagenzien erfolgte nach den allgemein üblichen Methoden unter Inertgasatmosphäre.[229] Die Lösungsmittel wurden nach erfolgter Trocknung in Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert.

7.1.2 Startmaterialien

Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: Hexamethylguanidiniumchlorid,[57b] Natriummethylcarbonat,[80] 2,2,3,3-Tetramethoxybutan,[92] 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden,[26b] 1-*n*-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden,[26b] 1-*n*-Butyl-2-methyliden-3-methylimidazolin,[26b] Tetrakis(acetonitril)palladium(II)-bis(tetrafluoroborat),[230] Tetrachlorido-bis(ethen)-diplatin(II) (ZEISE-Dimer),[231] Acetylacetonato-bis(cycloocten)rhodium(I),[119] Dibromido-dimethoxyethan-nickel(II),[232] 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion,[162] 3,4-Diaminobenzensulfonsäure,[161] Dichlorido-bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Dihydrat,[147] Dichlorido-bis(1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II),[233] *N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin,[88] Cycloheptatrien-tricarbonyl-molybdän(0).[234]

Folgende Edukte standen im Arbeitskreis zur Verfügung und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet: Bis(trifluormethansulfonyl)imid, *N*-Pentafluorphenyl-nonafluor-*n*-butylsulfonylimid,

2,6-Di-*iso*-propylsulfanilsäure, Tri-*n*-butylmethylidenphosphoran, *fac*-Tricarbonyl-tris(acetonitril)-molybdän(0).

7.2 Analytische und spektroskopische Methoden

Details zur Röntgenkristallographie sind in Kapitel 8 angegeben.

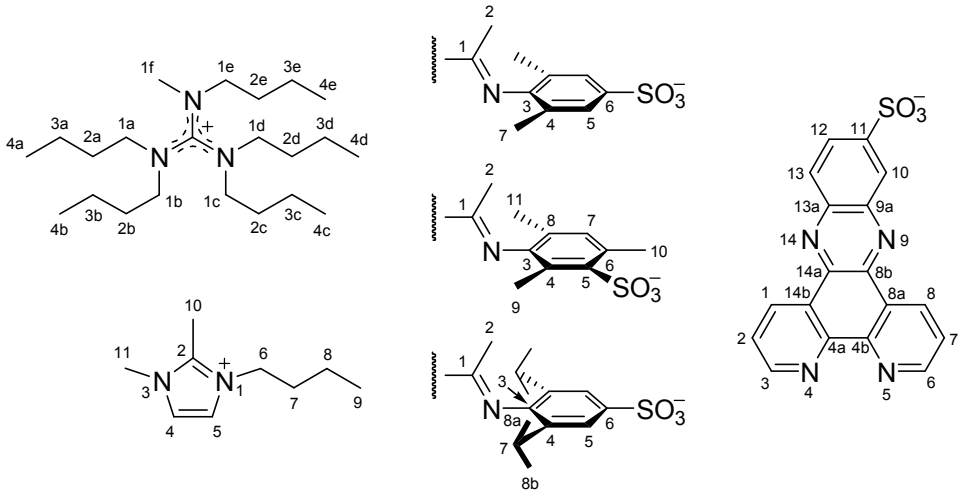
7.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

NMR-Spektren wurden bei 300 K an Spektrometern des folgenden Typs aufgenommen:
BRUKER DPX 250: ^{1}H (250.1 MHz), ^{13}C (62.9 MHz).
BRUKER AC 300: ^{1}H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz), ^{19}F (282.4 MHz) ^{31}P (121.5 MHz).
BRUKER DRX 400: ^{1}H (400.0 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), ^{19}F (376.3 MHz), ^{195}Pt (86.0 MHz).
BRUKER DRX 500: ^{1}H (500.2 MHz), ^{13}C (125.8 MHz).
Alle aufgeführten ^{13}C-, ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Spektren sind ^{1}H-Breitband-entkoppelt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS; ^{1}H, ^{13}C), Trichlorfluormethan (^{19}F), Phosphorsäure (^{31}P) bzw. $Na_2[PtCl_6]$ (aq) (^{195}Pt) angegeben. Die Angabe von Kopplungskonstanten über *n* Bindungen zwischen Kernen A und B erfolgt in der Form $^{n}J_{AB}$ = x Hz. Die Kalibrierung der ^{19}F-, ^{31}P- und ^{195}Pt-NMR-Skala erfolgte extern, zur Kalibrierung der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Skalen werden die Restprotonen- bzw. Lösungsmittelsignale der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel verwendet (Tabelle 37).[235]

Tabelle 37: Verwendete deuterierte Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen (relativ zu TMS).

Lösungsmittel	^{1}H-NMR-Restprotonensignal (Multiplizität)	^{13}C-NMR-Signal(e) (Multiplizität)
$CDCl_3$	7.26 (s)	77.16 (t)
C_6D_6	7.16 (s)	128.06 (t)
CD_2Cl_2	5.32 (t)	53.84 (quint)
CD_3CN	1.94 (quint)	1.32 (sept), 118.26 (s)
DMSO-d_6	2.50 (quint)	39.52 (sept)
D_2O	4.79 (br s)	–
TFA-*d*	11.50 (s)	nicht verwendet

Die Signalmultiplizität wird durch die folgenden Abkürzungen angegeben:
s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, quint: Quintett, sext: Sextett, sept: Septett, m: Multiplett, br: breites Signal, p: pseudo-.
Bei ionischen Verbindungen sind die Resonanzen der Kationen durch "K", diejenigen der Anionen durch "A", jeweils als tiefgestelltes Suffix, kenntlich gemacht. Die Bezeichnung folgt ansonsten der in Schema 85 angegebenen Nummerierung oder verwendet chemische Bezeichner (z. B. C_{arom} für aromatische Kohlenstoffe).



Schema 85: Nummerierungsschema wichtiger Anionen und Kationen.

Linienformanalyse

Die verwendeten ^{13}C-NMR-Spektren wurden in sauerstofffreiem DMSO-d_6 im Temperaturbereich von 300 K bis 370 K in Schritten von 10 K an einem Spektrometer des Typs DRX 400 (BRUKER) aufgenommen, zur Temperaturkontrolle (±1 K) wurde ein BRUKER BVT 3000 verwendet. Nach sorgfältiger Phasen- und Basislinienkorrektur wurde die generelle Temperaturabhängigkeit der Linienverbreiterung an Hand der Lösungsmittel- und Anionensignale abgeschätzt. Diese war im Vergleich zu den Austausch-basierten Verbreiterungen (vgl. Abbildung 7) vernachlässigbar. Die Linienformanalyse wurde mit dem Modul DNMR von Topspin 3.0 (BRUKER) für alle aufgespaltenen Signale des 2-Ethylhexyl-Substituenten sowie der Methylgruppen von **23** und **24** durchgeführt. Dabei wurde jedes Paar austauchender Signale als separates Spinsystem behandelt, die Optimierung erfolgte durch Simplex-Iterationen bzgl. der chemischen Verschiebungen (δ), der Intensitäten (*I*) sowie der Geschwindigkeitskonstanten des Austauschprozesses (*k*). Wenn möglich, wurden mehrere benachbarte Signale gleichzeitig angepasst. Geringe Unterschiede in den Intensitäten der austauschenden Signale wurden vernachlässigt, sodass nur ein gegenseitiger Austausch angenommen wurde. Da bei 300 K keine signifikanten Austauscheffekte vorlagen, wurde die natürliche Linienbreite der Signale für jedes Paar von Kernen mit den aus einer LORENTZ-Entfaltung erhaltenen Tieftemperaturwerten kalibriert. Die erhaltenen *k*-Werte waren für alle untersuchten Kohlenstoffatome vergleichbar (vgl. Abbildung 8 und Abbildung 9), sie wurden daher vor der weiteren Analyse gemittelt. Dabei wurden durch große experimentelle Fehler (sehr kleine Aufspaltung, schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, keine messbare Verbreiterung) verursachte Ausreißer nicht berücksichtigt. Die in Tabelle 8 aufgeführten Aktivierungsparameter wurden schließlich aus linear angepassten EYRING-Plots (Abbildung 10, Abbildung 11) bestimmt.

7.2.2 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Aufnahme aller aufgeführten IR-Spektren erfolgte an einem BRUKER Alpha ATR-IR-Spektrometer. Die Proben wurden in Substanz vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden ist

in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (Einheit cm^{-1}) angegeben. Zur Charakterisierung der Form und Intensität der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet:
w: schwach, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark, br: breite Bande.
Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den zu Grunde liegenden Molekülschwingungen erfolgt nur in ausgewählten Fällen für charakteristische Struktureinheiten.

7.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Absorptionsspektren

Die in Kapitel 5 vorgestellten UV/Vis-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs AVANTES AvaSpec-2048 oder einem SHIMADZU UV-1601 PC-Spektrophotometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei erwies sich besonders für die Aufnahme der Spektren hochempfindlicher Verbindungen die durch den modularen Aufbau des AvaSpec mögliche Messung innerhalb einer *Glovebox* als vorteilhaft gegenüber der Verwendung mittels Parafilm (PECHINEY PLASTIC PACKAGING) weitgehend luftdicht verschlossener Küvetten. Es wurden ausschließlich getrocknete und entgaste Lösungsmittel (10^{-5} mbar für 2-3 h im Falle ionischer Flüssigkeiten) verwendet.
Im Falle des in Lösung wenig stabilen Acetonitril-Tricarbonylkomplexes **69** wurden in einigen Fällen zwei MLCT-Maxima beobachtet, von denen eines jeweils dem Tetracarbonylkomplex **68** zugeordnet werden konnte. Die in Tabelle 30 angegebenen Werte sind im Bereich von ±2 nm reproduzierbar.

Photometrische Bestimmung von Sättigungskonzentrationen

Für die photometrischen Bestimmungen wurde ein NOVASPEC II-Spektrophotometer bei Raumtemperatur verwendet. Von den Komplexen **51** und **68** wurden jeweils sechs Kalibrationsstandards im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 1.0 $mg \cdot mL^{-1}$ unter Inertgasatmosphäre in [BMIM](OTf) (99%, MERCK) angesetzt, die zur vollständigen Homogenisierung jeweils mindestens 24 h lang gerührt wurden. Gesättigte Lösungen der Komplexe wurden auf analoge Weise unter Verwendung eines Überschusses des jeweiligen Komplexes erhalten und vor der Verwendung mittels Spritzenfilter (0.45 µm, PTFE) filtriert. Gewogene Proben dieser Stammlösungen wurden mit [BMIM](OTf) bis zum Erreichen einer ähnlichen Farbintensität wie die der Standards verdünnt und vermessen. Die Konzentrationen wurden anschließend durch Anwendung des LAMBERT-BEERschen Gesetzes bestimmt.

7.2.4 ESI-Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs THERMO FISHER SCIENTIFIC LTQ FT Ultra aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde wie jeweils angegeben Methanol oder Acetonitril verwendet. Die gemessenen m/z-Werte werden mit ihrer relativen Intensität angegeben. Die beobachteten Isotopenmuster stimmen mit der jeweils simulierten natürlichen Isotopenverteilung überein.

7.2.5 Elementaranalyse

Alle Elementaranalysen wurden als Verbrennungsanalysen mit einem CHN-Rapid-Verbrennungsanalysator (HERAEUS) oder einem CHN/S vario MICROcube (ELEMENTAR) durchgeführt, die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. In vielen Fällen konnten keine befriedigenden Analysen erhalten werden, häufig waren alle gemessenen Werte um den Faktor 0.93-0.98 kleiner als berechnet. Diese Abweichungen können vermutlich auf eine unvollständige Verbrennung der schwerflüchtigen, ionisch aufgebauten Verbindungen zurückgeführt werden.

7.2.6 TGA/DSC

TGA-Messungen wurden mit einem TGA/SDTA 851^e (METTLER) im Temperaturbereich 25 °C – 800 °C mit einer Heizrate von 10 K·min^{-1} durchgeführt, DSC-Kurven wurden mit einem DSC 821^e (METTLER) gemessen, hier wurde ebenfalls eine Heizrate von 10 K·min^{-1} angewendet. T_g und T_m sind jeweils als *onset*-Werte des zweiten Heizzyklus angegeben; die beobachteten Werte sind im Diskussionsteil von Kapitel 2 aufgelistet (Tabelle 7). Für alle Messungen wurde eine Stickstoffatmosphäre verwendet.

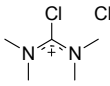
7.3 Beschreibung der durchgeführten Synthesen

7.3.1 Darstellung von Chlorformamidiniumchloriden und Pentaalkylguanidinen

AAV 1 zur Darstellung von Tetraalkylchlorformamidiniumchloriden

Modifizierte Literaturvorschrift:[57b,236] In eine auf –78 °C gekühlte Kühlfalle wird Phosgen (>1.2 eq) einkondensiert. Eine Lösung des Tetraalkylharnstoffs (1.0 eq) im zwei- bis dreifachen Volumen Toluol wird unter Schutzgasatmosphäre in einen Stickstoffkolben mit zweitem Hahn und angesetztem Kolonnenkopf mit Stutz-Ventil gegeben. Sowohl die Reaktionslösung als auch der Rückflusskühler des Kolonnenkopfes werden auf –30 °C gekühlt, vom Überdruckventil werden eventuell entstehende Gase in eine wässrige Methylaminlösung (40% aq) geleitet. Die befüllte Kühlfalle wird mit dem freien Hahn des Reaktionskolbens verbunden und die Kühlung der Kühlfalle aufgehoben, sodass das Phosgen über die Gasphase in den Reaktionskolben gelangt. Wenn die Überführung abgeschlossen ist (evtl. kann dazu die Kühlfalle mit handwarmem Wasser temperiert werden), wird die Kühlung des Reaktionskolbens aufgehoben und das Gemisch bei weiter auf –30 °C gekühltem Rückflusskühler für mindestens 3 h bei Raumtemperatur, anschließend für 1 h bei 50 °C gerührt. Überschüssiges Phosgen und ein Teil des Toluols werden bei dieser Temperatur über den Kolonnenkopf in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage abdestilliert (ca. 20% des Gesamtvolumens, evtl. muss gegen Ende leichter Unterdruck angelegt werden). Der Inhalt der Vorlage wird mit wässriger Dimethylaminlösung behandelt, das nunmehr phosgenfreie Reaktionsgemisch wird im Vakuum vollständig eingeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und abschließend im Vakuum getrocknet.

***N,N,N′,N′*-Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid ([(Me$_2$N)$_2$CCl]Cl)[237]**



Gemäß AAV 1 wurden 57.9 g (0.50 mol, 1.0 eq) Tetramethylharnstoff mit 66 g (0.66 mol, 1.3 eq) Phosgen umgesetzt.

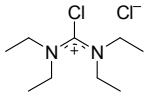
Ausbeute: 83.9 g (98%) weißes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 3.28 (s, 12H, $C1_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 44.9 ($C1_K$), 148.6 ($C_{quart,K}$) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[237]

***N,N,N′,N′*-Tetraethyl-chlorformamidiniumchlorid ([(Et$_2$N)$_2$CCl]Cl)[237]**



Gemäß AAV 1 wurden 34.5 g (0.20 mol, 1.0 eq) Tetraethylharnstoff mit 26 g (0.26 mol, 1.3 eq) Phosgen umgesetzt.

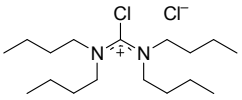
Ausbeute: 43.2 g (98%) schwach bräunlicher Feststoff.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 1.28 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $C2_K$-H), 3.67 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $C1_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 13.0 ($C2_K$), 50.3 ($C1_K$), 160.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[237]

N,N,N′,N′-Tetra-*n*-butyl-chlorformamidiniumchlorid ([(*n*Bu$_2$N)$_2$CCl]Cl)[237]



Gemäß AAV 1 wurden 142.4 g (0.50 mol, 1.0 eq) Tetra-*n*-butylharnstoff mit 80 g (0.81 mol, 1.6 eq) Phosgen umgesetzt.

Ausbeute: 160.4 g (94%) weißes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.90 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C4_K$-H), 1.29 (psext, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C3_K$-H), 1.65 (pquint, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $C2_K$-H), 3.63 (t, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $C1_K$-H) ppm.

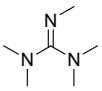
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 13.8 ($C4_K$), 20.4 ($C3_K$), 30.3 ($C2_K$), 55.7 ($C1_K$), 160.3 ($C_{quart,K}$) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[237]

AAV 2 zur Darstellung von Pentaalkylguanidinen aus Chlorformamidiniumchloriden

Modifizierte Literaturvorschrift:[57b] Zu einer Lösung des jeweiligen Tetraalkylchlorformamidiniumchlorids (1.0 eq) in der fünffachen Menge Acetonitril wird über einen Tropftrichter mit Druckausgleich ein Gemisch des primären Amins (1.1 eq) und Triethylamin (1.1 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt oder für mindestens eine Stunde zum Sieden erhitzt, um einen vollständigen Umsatz sicherzustellen. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit einer konzentrierten wässrigen Natriumhydroxidlösung (> 2.5 eq) behandelt. Die nunmehr stark basische Mischung wird zweimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt im Vakuum destilliert.

N,N,N′,N″,N‴-Pentamethylguanidin ((Gua-1,1-1-1,1), 1)[238]



Durch Zutropfen einer Lösung von 28 g (0.50 mol) KOH in 40 mL Wasser zu 40 mL einer 40%igen wässrigen Methylaminlösung (ca. 0.4 mol H_2NMe) wurde Methylamin erzeugt, das zum Trocknen über festes KOH geleitet und anschließend gemäß AAV 2 mit 17.11 g (0.10 mol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′*-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid umgesetzt wurde.

Ausbeute: 4.72 g (37%) farblose Flüssigkeit.

T_b: 65 °C/25 mbar.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 2.54, 2.71 (2×s, 2×6H, C1a,c-H), 2.83 (s, 3H, C1b-H) ppm.

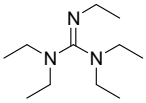
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 37.1 (C1b), 39.4, 39.9 (C1a,c), 161.8 (C_{quart}) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 130.1338 (100, ber. für $C_6H_{16}N_3$: 130.1339, $[M+H]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2996 (m), 2855 (w), 2794 (w), 1618 (vs, C=N), 1493 (m), 1453 (w), 1393 (m), 1359 (s, C–N), 1315 (w), 1232 (w), 1144 (m), 1116 (m), 1094 (w), 1055 (m), 981 (m), 912 (m), 748 (w), 581 (w) cm^{-1}.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[238]

N,*N*,*N'*,*N''*,*N''*-Pentaethylguanidin ((Gua-2,2-2-2,2), 2)[239]



Gemäß AAV 2 wurden 12.89 g (56.7 mmol, 1.0 eq) *N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid mit 5.36 g (65.7 mmol, 1.2 eq) Ethylammoniumchlorid und 20 mL (0.14 mol, 2.4 eq) Triethylamin umgesetzt. Da Tetraethylharnstoff und Pentaethylguanidin ähnliche Siedepunkte besitzen, wurde nach der Destillation ein Gemisch beider Komponenten erhalten. Zur Aufreinigung wurde das Destillat mit halbkonzentrierter Salzsäure bis pH < 3 versetzt und der Harnstoff mit Diethylether extrahiert. Durch Zugabe konzentrierter Natronlauge wurde das Guanidin erneut freigesetzt, mit Diethylether extrahiert, eingeengt und abschließend umkondensiert.

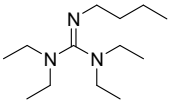
Ausbeute: ca. 4.5 g (40%) farblose Flüssigkeit.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.005, 1.012 (2×t, 2×6H, $^3J_{HH}$ = 7.1, 7.1 Hz, C2a,c-H), 1.11 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, C2b-H), 3.01, 3.10 (2×q, 2×4H, $^3J_{HH}$ = 7.1, 7.1 Hz, C1a,c-H), 3.11 (q, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, C1b-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.1, 13.8 (C2a,c), 18.1 (C2b), 41.8, 42.8 (C1a,c), 44.1 (C1b), 157.9 (C_{quart}) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 200.2119 (100, ber. für $C_{11}H_{26}N_3$: 200.2121, $[M+H]^+$).

N'-*n*-Butyl-*N*,*N*,*N''*,*N''*-tetraethylguanidin ((Gua-2,2-4-2,2), 3)[237]



Gemäß AAV 2 wurden 11.36 g (50.0 mmol, 1.0 eq) *N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid mit 5.4 mL (55.0 mmol, 1.1 eq) *n*-Butylamin und 8.0 mL (55.0 mmol, 1.1 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 8.52 g (75%) farblose Flüssigkeit.

T_b: 47-48 °C/$1.8\cdot10^{-1}$ mbar.

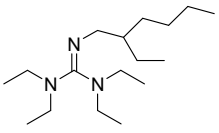
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C4b-H), 1.006, 1.009 (2×t, 2×6H, $^3J_{HH}$ = 7.1, 7.1 Hz, C2a,c-H), 1.32 (psext, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C3b-H), 1.50 (pquint, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C2b-H), 2.98-3.15 (m, 10H, C1a-c-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.1, 13.8 (C2a,c), 14.3 (C4b), 20.9 (C3b), 35.2 (C2b), 41.6, 42.8 (C1a,c), 49.8 (C1b), 158.2 (C_{quart}) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 228.2433 (100, ber. für $C_{13}H_{30}N_3$: 228.2434, $[M+H]^+$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[237]

N'-(2-Ethylhexyl)-*N*,*N*,*N''*,*N''*-tetraethylguanidin ((Gua-2,2-i8-2,2), 4)



Gemäß AAV 2 wurden 11.36 g (50.0 mmol, 1.0 eq) *N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid mit 8.2 mL (50.1 mmol, 1.0 eq) 2-Ethylhexylamin und 7.0 mL (50.5 mmol, 1.0 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 13.33 g (94%) farblose Flüssigkeit.

T_b: 75 °C/$1.6\cdot10^{-1}$ mbar.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.85, 0.88 (2×t, 2×3H, $^3J_{HH}$ = 7.1, 6.8 Hz, C6b-H und C8b-H), 0.99, 1.00 (2×t, 2×6H, $^3J_{HH}$ = 7.1, 7.1 Hz, C2a,c-H), 1.22-1.45 (m, 9H, C2b-H bis C5b-H und C7b-H), 2.98 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 5.5 Hz, C1b-H), 3.01, 3.09 (2×q, 2×4H, $^3J_{HH}$ = 7.0, 7.1 Hz, C1a,c-H) ppm.

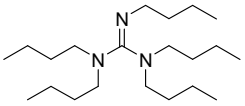
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 11.7 (C8b), 13.3, 14.3 (C2a,c), 14.5 (C6b), 24.0 (C5b), 25.8 (C4b), 30.1 (C3b), 32.6 (C7b), 42.2 (C1a/c), 43.1 (C2b), 43.7 (C1a/c), 53.0 (C1b), 158.2 (C_{quart}) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 284.3058 (100, ber. für $C_{17}H_{38}N_3$: 284.3060, $[M+H]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2927 (m), 2870 (m), 2857 (m), 1610 (vs, C=N), 1458 (w), 1400 (m), 1374 (m), 1258 (s, C-N), 1219 (m), 1122 (m), 1068 (m), 782 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{17}H_{37}N_3$ (283.50 g/mol) ber. C 72.02, H 13.15, N 14.82%;
gef. C 71.71, H 12.74, N 15.20%.

N,N,N′,N″,N‴-Penta-*n*-butylguanidin ((Gua-4,4-4-4,4), 5)[238]



Gemäß AAV 2 wurden 20.36 g (67.0 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′*-Tetra-*n*-butylchlorformamidiniumchlorid mit 6.7 mL (67.0 mmol, 1.0 eq) *n*-Butylamin und 9.3 mL (67.0 mmol, 1.0 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 19.33 g (85%) farblose Flüssigkeit.

T_b: 82-84 °C/$7 \cdot 10^{-2}$ mbar.

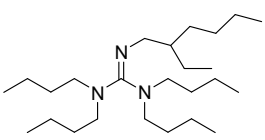
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.877, 0.882 (2×t, 2×6H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.2 Hz, C4a,c-H), 0.89 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, C4b-H), 1.18-1.52 (m, 20H, C2a-c-H und C3a-c-H), 2.91-3.10 (m, 10H, C1a-c-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.09, 14.14 (C4a,c), 14.3 (C4b), 20.5, 20.5 (C3a,c), 20.9 (C3b), 29.9, 30.8 (C2a,c), 35.3 (C2b), 47.6, 47.8 (C1a,c), 49.8 (C1b), 158.9 (C_{quart}) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 340.3678 (100, ber. für $C_{21}H_{46}N_3$: 340.3686, $[M+H]^+$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[238]

N,N,N″,N‴-Tetra-*n*-butyl-*N′*-(2-ethylhexyl)-guanidin ((Gua-4,4-i8-4,4), 6)



Gemäß AAV 2 wurden 17.10 g (50.4 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′*-Tetra-*n*-butylchlorformamidiniumchlorid mit 9.0 mL (55.0 mmol, 1.1 eq) 2-Ethylhexylamin und 7.7 mL (55.0 mmol, 1.1 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 19.58 g (98%) farblose Flüssigkeit.

T_b: 129 °C/$1.7 \cdot 10^{-1}$ mbar.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.83-0.91 (m, 18H, C4a,c-H, C6b-H und C8b-H), 1.18-1.45 (m, 25H, C2a,c-H, C3a,c-H, C2b-H bis C5b-H und C7b-H), 2.92-3.04 (m, 10H, C1a-c-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 11.8 (C8b), 14.3, 14.4 (C4a,c), 14.5 (C6b), 21.0, 21.2 (C3a,c), 24.0 (C5b), 25.8 (C4b), 30.1 (C3b), 30.7, 31.7 (C2a,c), 32.6 (C7b), 43.3 (C2b), 48.4, 49.7 (C1a,c), 53.1 (C1b), 158.7 (C_{quart}) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 396.4311 (100, ber. für $C_{25}H_{54}N_3$: 396.4312, $[M+H]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (s), 2926 (s), 2859 (s), 1610 (vs, C=N), 1459 (m), 1399 (m), 1376 (m), 1285 (w), 1211 (m), 1110 (w), 730 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{25}H_{53}N_3$ (395.71 g/mol) ber. C 75.88, H 13.50, N 10.62%;
gef. C 76.03, H 13.45, N 10.64%.

7.3.2 Darstellung von Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonaten und anschließende Umsetzung mit Säuren bzw. Säuregeneratoren

AAV 3 zur Darstellung von Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonaten

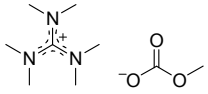
In einem Schlenkkolben mit Teflonventil werden das Guanidin (1.0 eq) und Dimethylcarbonat (5.0-20 eq) zunächst zweimal entgast und anschließend unter Inertgasatmosphäre für 3 d auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Dimethylcarbonat im Feinvakuum entfernt, das Produkt zweimal mit je 20 mL Pentan gewaschen und abschließend im Feinvakuum getrocknet.

Versuch der Darstellung von *N,N,N′,N′,N″,N″*-Hexamethylguanidinium-methylcarbonat ([Gua-1,1-1,1-1,1](MeOCO$_2$), 7)

Gemäß AAV 3 wurden 761 mg (5.89 mmol, 1.0 eq) *N*,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-Pentamethylguanidin (**1**) mit 5.0 mL (59.3 mmol, 10 eq) Dimethylcarbonat umgesetzt.

Ausbeute: 125 mg farbloses, kristallines Pulver.
Die analytischen Daten beweisen zusammen mit der erhaltenen Kristallstruktur das Vorliegen von $(NMe_4)(MeOCO_2)$.
T$_m$: 125-128 °C.
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 3.13 (s, 12H, $C1_K$-H), 3.31 (s, 3H, $C1_A$-H) ppm.
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 51.8 ($C1_A$), 56.1 (t, $^1J_{NC}$ = 4.1 Hz, $C1_K$) ppm.
ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 74 (100, $[Kation]^+$).
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3023 (w), 2937 (w), 1655 (vs, C=O), 1498 (m), 1277 (vs, C-O), 1069 (s, C-O), 953 (s), 869 (s), 825 (m), 581 (m), 461 (m) cm^{-1}.
CHN: $C_9H_{21}N_3O_3$ (219.28 g/mol) ber. C 49.30, H 9.65, N 19.16%;
Für $C_6H_{15}NO_3$ (149.19 g/mol) ber. C 48.30, H 10.13, N 9.39%;
gef. C 46.30, H 9.81, N 10.03%.

***N,N,N′,N′,N″,N″*-Hexamethylguanidinium-methylcarbonat ([Gua-1,1-1,1-1,1](MeOCO$_2$), 7)**



Eine Suspension von 1.80 g (10.0 mmol, 1.0 eq) Hexamethylguanidinium-chlorid und 0.55 g (10.2 mmol, 1.0 eq) Natriummethanolat in Diethylether wurde bei RT über Nacht gerührt. Nicht umgesetzte Edukte und Natriumchlorid wurden durch Filtration mit Diatomeenerde als Filtrierhilfsmittel entfernt. Anschließend wurde über P_4O_{10} getrocknetes CO_2-Gas 2 min lang durch die Lösung geleitet, wodurch ein voluminöser

Niederschlag der Zielverbindung entstand. Das Produkt wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.20 g (55%) farbloses Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 2.88 (s, 18H, C1a-f_K-H), 3.28 (s, 3H, $C1_A$-H) ppm.

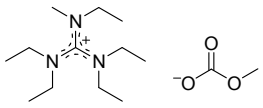
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 40.4 (C1a-f_K), 51.7 ($C1_A$), 157.6 ($C_{quart,A}$), 164.3 ($C_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 144.1493 (100, ber. für $C_7H_{18}N_3$: 144.1495, $[Kation]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2936 (w), 2902 (w), 1673 (s, C=O), 1599 (s, C=N), 1407 (s), 1267 (s, C-O), 1258 (s, C-O), 1153 (m), 1059 (s, C-O), 899 (m), 839 (s) cm^{-1}.

CHN: $C_9H_{21}N_3O_3$ (219.28 g/mol) ber. C 49.30, H 9.65, N 19.16%;
gef. C 49.44, H 9.90, N 19.61%.

N,N,N′,N′,N″-Pentaethyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat ([Gua-2,2-2,2-2,1](MeOCO$_2$), 8)



Gemäß AAV 3 wurden 2.09 g (10.5 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N″,N″*-Pentaethylguanidin (**2**) mit 5.0 mL (59.3 mmol, 5.6 eq) Dimethylcarbonat umgesetzt.

Ausbeute: 2.87 g (94%) weißes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 1.08-1.20 (m, 15H, C2a-e_K-H), 2.83 (s, 3H, C1f_K-H), 3.03-3.31 (m, 10H, C1a-e_K-H), 3.27 (s, 3H, $C1_A$-H) ppm.

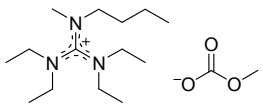
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 13.00, 13.04, 13.2, 13.4 (C2a-e_K), 37.8 (C1f_K), 44.2, 44.4, 44.5, 44.8 (C1a-d_K), 48.3 (C1e_K), 51.7 ($C1_A$), 157.5 ($C_{quart,A}$), 164.7 ($C_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 214.2275 (100, ber. für $C_{12}H_{28}N_3$: 214.2278, $[Kation]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2972 (w), 2935 (w), 2890 (w), 1671 (m, C=O), 1570 (m, C=N), 1538 (s, C=N), 1447 (m), 1266 (vs, C-O), 1063 (s, C-O), 844 (s), 811 (m), 791 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{14}H_{31}N_3O_3$ (289.41 g/mol) ber. C 58.10, H 10.80, N 14.52%;
gef. C 58.01, H 10.81, N 14.76%.

N-*n*-Butyl-*N′,N′,N″,N″*-tetraethyl-*N*-methylguanidinium-methylcarbonat ([Gua-4,1-2,2-2,2](MeOCO$_2$), 9)



Gemäß AAV 3 wurden 1.88 g (8.27 mmol, 1.0 eq) *N′-n*-Butyl-*N,N,N″,N″*-tetraethylguanidin (**3**) mit 4.2 mL (49.8 mmol, 6.0 eq) Dimethylcarbonat umgesetzt.

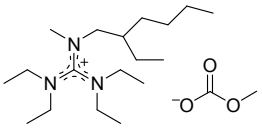
Ausbeute: 2.53 g (97%) goldgelbes Öl.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C4a_K-H), 1.08-1.17 (m, 12H, C2c-f_K-H), 1.21-1.36 (m, 2H, C3a_K-H), 1.43-1.72 (m, 2H, C2a_K-H), 2.85 (s, 3H, C1b_K-H), 3.06-3.34 (m, 10H, C1a,c-f_K-H), 3.28 (s, 3H, $C1_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 12.9, 13.1, 13.2, 13.4 (C2c-f_K), 14.0 (C4a_K), 20.7 (C3a_K), 30.0 (C2a_K), 38.6 (C1b_K), 44.2, 44.46, 44.61, 44.9 (C1c-f_K), 51.8 ($C1_A$), 53.4 (C1a_K), 157.6 ($C_{quart,A}$), 164.7 ($C_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 242.2590 (100, ber. für $C_{14}H_{32}N_3$: 242.2591, $[Kation]^+$).
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 2933 (m), 2874 (m), 1676 (s, C=O), 1538 (s, C=N), 1439 (m), 1268 (vs, C-O), 1064 (s, C-O), 838 (m) cm^{-1}.
CHN: $C_{16}H_{35}N_3O_3$ (317.47 g/mol) ber. C 60.53, H 11.11, N 13.24%;
gef. C 60.54, H 11.02, N 13.53%.

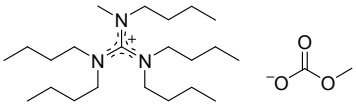
N-(2-Ethylhexyl)-*N′*,*N′*,*N″*,*N″*-tetraethyl-*N*-methylguanidinium-methylcarbonat ([Gua-i8,1-2,2-2,2](MeOCO$_2$), 10)



Gemäß AAV 3 wurden 2.26 g (10.0 mmol, 1.0 eq) *N′*-(2-Ethylhexyl)-*N*,*N*,*N″*,*N″*-tetraethylguanidin (**4**) mit 4.2 mL (49.8 mmol, 5.0 eq) Dimethylcarbonat umgesetzt.

Ausbeute: 2.81 g (95%) goldgelbes Öl.
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.82-0.94 (m, 6H, C6a$_K$-H und C8a$_K$-H), 1.02-1.49 (m, 20H, C1c-f$_K$-H, C3a$_K$-H bis C5a$_K$-H, C7a$_K$-H), 1.65-1.75 (m, 1H, C2a$_K$-H), 2.87 (s, 3H, C1b$_K$-H), 2.90-3.38 (m, 10H, C1a,c-f$_K$-H), 3.29 (s, 3H, C1$_A$-H) ppm.
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 10.3, 11.4 (C8a$_K$, Rotamere), 12.8, 12.9, 13.0, 13.1, 13.41, 13.43 (C2c-f$_K$, Rotamere), 14.3, 14.4 (C6a$_K$, Rotamere), 23.7, 23.9, 24.7, 24.8 (C4a$_K$ und C5a$_K$, Rotamere), 28.8, 29.6 (C3a$_K$, Rotamere), 31.2, 31.8 (C7a$_K$, Rotamere), 37.3, 37.8 (C2a$_K$, Rotamere), 39.4 (C1b$_K$), 44.1, 44.3, 44.56, 44.58, 44.9 (C1c-f$_K$, Rotamere), 51.8 (C1$_A$), 57.4, 57.6 (C1a$_K$, Rotamere), 157.6 (C$_{quart,A}$), 165.2 (C$_{quart,K}$) ppm.
ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 298.3214 (100, ber. für $C_{18}H_{40}N_3$: 298.3217, $[Kation]^+$).
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2930 (m), 2874 (m), 1676 (s, C=O), 1537 (s, C=N), 1439 (m), 1268 (vs, C-O), 1065 (s, C-O), 839 (m) cm^{-1}.
CHN: $C_{20}H_{43}N_3O_3$ (373.57 g/mol) ber. C 64.30, H 11.60, N 11.25%;
gef. C 64.12, H 11.48, N 11.50%.

N,*N*,*N′*,*N′*,*N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat ([Gua-4,4-4,4-4,1](MeOCO$_2$), 11)



Gemäß AAV 3 wurden 5.35 g (15.8 mmol, 1.0 eq) *N*,*N*,*N′*,*N″*,*N″*-Penta-*n*-butylguanidin (**5**) mit 6.7 mL (78.8 mmol, 5.0 eq) Dimethylcarbonat umgesetzt.

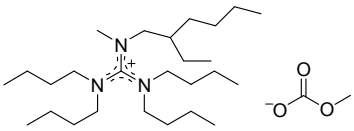
Ausbeute: 6.44 g (95%) goldgelbes Öl.
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e$_K$-H), 1.20-1.49 (m, 15H, C3a-e$_K$-H, C2a-e$_K$-Ha), 1.56-1.75 (m, 5H, C2a-e$_K$-Hb), 2.86 (s, 3H, C1f$_K$-H), 2.95-3.26 (m, 10H, C1a-e$_K$-Ha und -Hb), 3.29 (s, 3H, C1$_A$-H) ppm.
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e$_K$), 20.7 (C3e$_K$), 20.8 (C3a-d$_K$), 30.07, 30.09, 30.2, 30.4, 30.5 (C2a-e$_K$), 38.7 (C1f$_K$), 49.8, 50.1, 50.2, 50.6 (C1a-d$_K$), 51.8 (C1$_A$), 53.6 (C1e$_K$), 157.6 (C$_{quart,A}$), 165.0 (C$_{quart,K}$) ppm.
ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 354.3838 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, $[Kation]^+$);

neg.: m/z (%) = 75.0090 (100, ber. für $C_2H_3O_3$: 75.0088, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2931 (m), 2872 (m), 1676 (vs, C=O), 1534 (s, C=N), 1457 (m), 1433 (m), 1269 (vs, C-O), 1066 (s, C-O), 841 (s) cm^{-1}.

CHN: $C_{24}H_{51}N_3O_3$ (429.68 g/mol) ber. C 67.09, H 11.96, N 9.78%;
gef. C 66.66, H 11.95, N 10.32%.

N',N',N'',N''-Tetra-*n*-butyl-*N*-(2-ethylhexyl)-*N*-methylguanidinium-methylcarbonat ([Gua-i8,1-4,4-4,4](MeOCO$_2$), 12)



Gemäß AAV 3 wurden 2.80 g (7.07 mmol, 1.0 eq) *N,N,N'',N''*-Tetra-*n*-butyl-*N'*-(2-ethylhexyl)-guanidin (**6**) mit 5.0 mL (59.3 mmol, 8.4 eq) Dimethylcarbonat umgesetzt.

Ausbeute: 2.91 g (85%) schwach gelbliches Öl.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.82-0.95 (m, 18H, C4c-f_K-H, C6a_K-H und C8a_K-H), 1.02-1.49 (m, 20H, C3c-f_K-H, C2c-f_K-Ha, C3a_K-H bis C5a_K-H, C7a_K-H), 1.50-1.79 (m, 5H, C2a_K-H, C2c-f_K-Hb), 2.87 (s, 3H, C1b_K-H), 2.90-3.31 (m, 10H, C1a,c-f_K-H), 3.29 (s, 3H, $C1_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 10.6, 11.2 (C8a_K, Rotamere), 13.95, 13.98, 14.00, 14.05 (C4c-f_K), 14.3, 14.4 (C6a_K, Rotamere), 20.7, 20.80, 20.83, 20.92 (C3c-f_K), 23.7, 24.0, 24.7, 24.8 (C4a_K und C5a_K, Rotamere), 29.0, 29.5 (C3a_K, Rotamere), 30.22, 30.29, 30.35, 30.39, 30.46, 30.49 (C2c-f_K, Rotamere), 31.1, 32.0 (C7a_K, Rotamere), 37.4, 37.7 (C2a_K, Rotamere), 39.3, 39.4 (C1b_K, Rotamere), 49.9, 50.00, 50.09, 50.10, 50.17, 50.22, 50.7 (C1c-f_K, Rotamere), 51.8 ($C1_A$), 57.7, 57.8 (C1a_K, Rotamere), 157.6 ($C_{quart,A}$), 165.4 ($C_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 410.4466 (100, ber. für $C_{26}H_{56}N_3$: 410.4469, $[Kation]^+$).

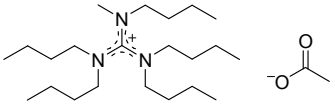
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2930 (m), 2872 (m), 1677 (vs, C=O), 1532 (s, C=N), 1457 (m), 1434 (m), 1269 (vs, C-O), 1066 (s, C-O), 882 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{28}H_{59}N_3O_3$ (485.79 g/mol) ber. C 69.23, H 12.24, N 8.65%;
gef. C 69.14, H 11.99, N 9.25%.

AAV 4 zur Darstellung von Hexaalkylguanidiniumsalzen aus den entsprechenden Methylcarbonaten

In einem 30 mL-Schlenkkolben werden 1-2 mmol (1.0 eq) des Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonats in 5 mL Methanol gelöst und mit 1-4 mmol (1.0-2.0 eq) der Säure bzw. des Säuregenerators versetzt. Das Gemisch wird unter Inertgasatmosphäre für 12 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Methanol im Vakuum entfernt und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

N,N,N',N',N''-Penta-*n*-butyl-*N''*-methylguanidinium-acetat ([Gua-4,4-4,4-4,1](OAc), 13)



Gemäß AAV 4 wurden 770 mg (1.79 mmol, 1.0 eq) *N,N,N',N',N''*-Penta-*n*-butyl-*N''*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 1.57 g einer 6.88%igen Lösung von absoluter Essigsäure in Methanol (entspricht 108 mg, 1.80 mmol, 1.0 eq HOAc) umgesetzt.

Ausbeute: 738 mg (99%) schwach bräunliches Öl.

$\mathbf{T}_{5\%}$: 166 °C; $\mathbf{T}_{dec}$: 250 °C; $\mathbf{T}_{g}$: –68 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e_K-H), 1.18-1.50 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.54-1.75 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 1.75 (s, 3H, $C1_A$-H), 2.86 (s, 3H, C1f_K-H), 2.93-3.28 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

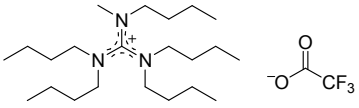
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 24.3 ($C1_A$), 30.08, 30.10, 30.2, 30.3, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.8, 50.16, 50.22, 50.6 (C1a-d_K), 53.6 (C1e_K), 165.0 ($C_{quart,K}$), 174.9 ($C_{quart,A}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 354.3840 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, [Kation]$^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2931 (m), 2872 (m), 1588 (vs, CO_2^-), 1558 (s), 1534 (vs, C=N), 1457 (m), 1418 (m), 1362 (s, CO_2^-), 1313 (w), 888 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{24}H_{51}N_3O_2$ (413.68 g/mol) ber. C 69.68, H 12.43, N 10.16%;
gef. C 68.65, H 12.64, N 10.42%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-trifluoracetat ([Gua-4,4-4,4-4,1][TFA], 14)



Gemäß AAV 4 wurden 605 mg (1.41 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 220 mg (1.93 mmol, 1.4 eq) Trifluoressigsäure umgesetzt.

Ausbeute: 656 mg (100%) farbloses Öl.

$\mathbf{T}_{5\%}$: 188 °C; $\mathbf{T}_{dec}$: 227 °C; $\mathbf{T}_{g}$: –66 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e_K-H), 1.20-1.49 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.56-1.75 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.86 (s, 3H, C1f_K-H), 2.95-3.29 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.07, 30.10, 30.2, 30.3, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.9, 50.16, 50.22, 50.6 (C1a-d_K), 53.6 (C1e_K), 118.7 (q, $^1J_{FC}$ = 299 Hz, $CF_{3,A}$), 159.0 (q, $^2J_{FC}$ = 32 Hz, C=O_A), 165.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

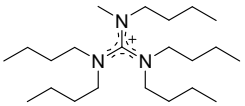
^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN): δ = –73.6 (CF_3, $^1J_{FC}$ = 297 Hz) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 354.3841 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, [Kation]$^+$);
neg.: m/z (%) = 112.9856 (100, ber. für $C_2F_3O_2$: 112.9856, [Anion]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2933 (m), 2874 (w), 1690 (vs, C=O), 1535 (s, C=N), 1458 (w), 1194 (s, C-O), 1149 (s, C-F), 1106 (vs, C-F), 811 (m, C-F), 796 (m, C-F), 714 (m, C-F) cm^{-1}.

CHN: $C_{24}H_{48}F_3N_3O_2$ (467.65 g/mol) ber. C 61.64, H 10.35, N 8.99%;
gef. C 60.94, H 10.04, N 9.07%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-thiocyanat ([Gua-4,4-4,4-4,1](SCN), 15)



Gemäß AAV 4 wurden 693 mg (1.61 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 123 mg (1.61 mmol, 1.0 eq) Ammoniumthiocyanat umgesetzt.

Ausbeute: 660 mg (99%) blassgelbes Öl.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 285 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 326 °C; $\mathbf{T_g}$: –62 °C, 43 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e_K-H), 1.21-1.52 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.56-1.77 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.88 (s, 3H, C1f_K-H), 2.95-3.29 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

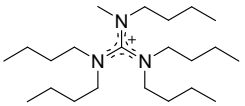
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.07, 30.10, 30.2, 30.3, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.8, 50.17, 50.22, 50.6 (C1a-d_K), 53.6 (C1e_K), 131.3 ($C_{quart,A}$), 165.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 354.3839 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 57.9757 (100, ber. für CNS: 57.9757, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2957 (m), 2931 (m), 2871 (m), 2051 (s, C≡N), 1534 (vs, C=N), 1457 (m), 1436 (m), 1417 (m), 1378 (w), 1313 (w), 891 (w), 734 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{23}H_{48}N_4S$ (412.72 g/mol) ber. C 66.93, H 11.72, N 13.58%;
gef. C 66.57, H 11.92, N 14.14%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-azid ([Gua-4,4-4,4-4,1](N_3), 16)



Gemäß AAV 4 wurden 883 mg (2.06 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 350 mg (3.05 mmol, 1.5 eq) Trimethylsilylazid umgesetzt.

Ausbeute: 809 mg (99%) hellgelbes Öl.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 236 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 273 °C; $\mathbf{T_g}$: –63 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e_K-H), 1.17-1.49 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.52-1.74 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.87 (s, 3H, C1f_K-H), 2.95-3.26 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

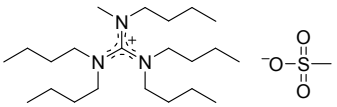
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.10, 30.13, 30.3, 30.4, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.9, 50.18, 50.24, 50.6 (C1a-d_K), 53.6 (C1e_K), 165.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 354.3841 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3848, $[Kation]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2931 (m), 2871 (m), 1990 (vs, N=N=N), 1534 (s, C=N), 1457 (m), 1436 (m), 1418 (m), 1377 (w), 1314 (w), 890 (w), 738 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{22}H_{48}N_6$ (396.66 g/mol) ber. C 66.62, H 12.20, N 21.19%;
gef. C 66.24, H 12.27, N 21.69%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methansulfonat ([Gua-4,4-4,4-4,1](OMs), 17)



Gemäß AAV 4 wurden 679 mg (1.58 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 1.48 g einer 10.27%igen Lösung von Methansulfonsäure in Methanol (entspricht 152 mg, 1.58 mmol, 1.0 eq MsOH) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde nach dem Entfernen des Methanols bei RT für 3 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 704 mg (99%) weißer Feststoff.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 322 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 375 °C; $\mathbf{T_g}$: –55 °C; $\mathbf{T_m}$: 42 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e_K-H), 1.22-1.49 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.53-1.74 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.44 (s, 3H, $C1_A$-H), 2.86 (s, 3H, C1f_K-H), 2.95-3.28 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

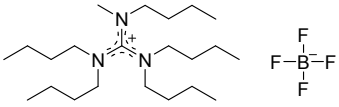
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.03, 30.05, 30.2, 30.3, 30.4 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 39.9 ($C1_A$), 49.8, 50.09, 50.15, 50.5 (C1a-d_K), 53.6 (C1e_K), 164.9 ($C_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 354.3840 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, $[Kation]^+$);
neg.: *m/z* (%) = 95 (17, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2931 (w), 2871 (w), 1540 (m, C=N), 1454 (w), 1197 (vs, SO_3^-), 1035 (m), 758 (m), 548 (m), 523 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{23}H_{51}N_3O_3S$ (449.73 g/mol) ber. C 61.42, H 11.43, N 9.34%;
gef. C 60.59, H 11.42, N 9.40%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-tetrafluoroborat ([Gua-4,4-4,4-4,1](BF$_4$), 18)



Gemäß AAV 4 wurden 436 mg (1.01 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 0.2 mL (1.52 mmol, 1.5 eq) 50%iger Tetrafluoroborsäure in Diethylether umgesetzt.

Ausbeute: 441 mg (99%) farbloses Öl.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 396 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 467 °C; $\mathbf{T_g}$: –60 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.92, 0.93 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e_K-H), 1.20-1.49 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.52-1.74 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.86 (s, 3H, C1f_K-H), 2.95-3.28 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.09, 30.13, 30.2, 30.4, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.9, 50.2, 50.3, 50.7 (C1a-d_K), 53.7 (C1e_K), 165.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

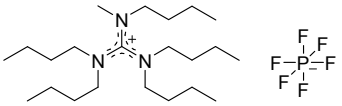
^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN): δ = –150.5 ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 354.3840 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, $[Kation]^+$);
neg.: *m/z* (%) = 87.0035 (100, ber. für BF_4: 87.0035, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 2933 (w), 2873 (w), 1536 (m, C=N), 1459 (w), 1090 (m), 1047 (vs, B-F), 1033 (s), 887 (w), 519 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{22}H_{48}BF_4N_3$ (441.44 g/mol) ber. C 59.86, H 10.96, N 9.52%;
gef. C 59.56, H 11.10, N 9.16%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-hexafluorophosphat ([Gua-4,4-4,4-4,1](PF$_6$), 19)



Gemäß AAV 4 wurden 644 mg (1.50 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 266 mg (1.63 mmol, 1.1 eq) Ammoniumhexafluorophosphat umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Feinvakuum gereinigt.

Ausbeute: 710 mg (95%) weißes Pulver.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 367 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 414 °C; $\mathbf{T_g}$: –50 °C; $\mathbf{T_m}$: 43 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.92, 0.93 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e_K-H), 1.21-1.52 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.54-1.75 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.86 (s, 3H, C1f_K-H), 2.96-3.29 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.06, 30.09, 30.2, 30.3, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.8, 50.15, 50.21, 50.6 (C1a-d_K), 53.6 (C1e_K), 165.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

^{19}F-NMR (282 MHz, CD_3CN): δ = –73.7 (d, $^1J_{FP}$ = 706 Hz, PF_6) ppm.

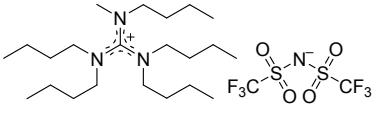
^{31}P-NMR (122 MHz, CD_3CN): δ = –145.4 (sept, $^1J_{FP}$ = 707 Hz, PF_6) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 354.3835 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, $[Kation]^+$);
neg.: *m/z* (%) = 144.9648 (100, ber. für F_6P: 144.9642, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 2934 (w), 2874 (w), 1558 (w, C=N), 1532 (w, C=N), 1458 (w), 1434 (w), 830 (vs, P-F), 555 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{22}H_{48}F_6N_3P$ (499.60 g/mol) ber. C 52.89, H 9.68, N 8.41%;
gef. C 52.78, H 9.78, N 8.33%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-bis(trifluormethansulfonyl)-imid ([Gua-4,4-4,4-4,1](NTf$_2$), 20)



Gemäß AAV 4 wurden 760 mg (1.77 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 572 mg (2.03 mmol, 1.2 eq) Bis(trifluormethansulfonyl)imid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Feinvakuum gereinigt.

Ausbeute: 1066 mg (95%) weißes Pulver.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 378 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 458 °C; $\mathbf{T_m}$: 38 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.92, 0.93 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.2 Hz, C4a-e_K-H), 1.21-1.52 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.57-1.75 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.87 (s, 3H, C1f_K-H), 2.93-3.29 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.09, 30.13, 30.2, 30.4, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.9, 50.2, 50.3, 50.7 (C1a-d_K), 53.7 (C1e_K), 121.1 (q, $^1J_{CF}$ = 321 Hz, $CF_{3,A}$), 165.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

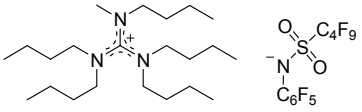
^{19}F-NMR (282 MHz, CD_3CN): δ = –80.1 (CF_3, $^1J_{CF}$ = 321 Hz) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 354.3835 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 279.9178 (100, ber. für $C_2F_6NO_4S_2$: 279.9178, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2935 (w), 2877 (w), 1544 (m, C=N), 1346 (s, SO_2), 1196 (vs, C-F), 1178 (vs, C-F), 1139 (m, SO_2), 1055 (s, C-F), 613 (s, C-F), 568 (m, C-F), 512 (m, C-F) cm^{-1}.

CHN: $C_{24}H_{48}F_6N_4O_4S_2$ (634.78 g/mol) ber. C 45.41, H 7.62, N 8.83%;
gef. C 45.38, H 7.72, N 8.68%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-*N*-pentafluorphenyl-nonafluor-*n*-butylsulfonylimid ([Gua-4,4-4,4-4,1][C_6F_5(Nf)N], 21)



Gemäß AAV 4 wurden 692 mg (1.46 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) mit 681 mg (1.46 mmol, 1.0 eq) *N*-Pentafluorphenyl-nonafluor-*n*-butylsulfonylimid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Feinvakuum gereinigt.

Ausbeute: 1173 mg (98%) farbloses Öl.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 339 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 388 °C; $\mathbf{T_g}$: –56 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.2 Hz, C4a-e_K-H), 1.23-1.49 (m, 15H, C3a-e_K-H, C2a-e_K-Ha), 1.56-1.74 (m, 5H, C2a-e_K-Hb), 2.87 (s, 3H, C1f_K-H), 2.96-3.29 (m, 10H, C1a-e_K-Ha und -Hb) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e_K), 20.7 (C3e_K), 20.8 (C3a-d_K), 30.12, 30.14, 30.3, 30.4, 30.5 (C2a-e_K), 38.7 (C1f_K), 49.9, 50.2, 50.3, 50.7 (C1a-d_K), 53.7 (C1e_K), 165.0 ($C_{quart,K}$) ppm.

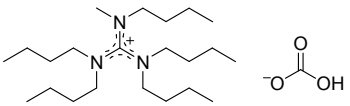
^{19}F-NMR (282 MHz, CD_3CN): δ = –171.3 (t, 1F, $^3J_{FF}$ = 21.2 Hz, $C_{para,A}$-F), –169.7 (pt, 2F, $^3J_{FF}$ = 20.3 Hz, $C_{meta,A}$-F), –152.2 (d, 2F, $^3J_{FF}$ = 22.6 Hz, $C_{ortho,A}$-F), –127.5 (tt, 2F, $^3J_{FF}$ = 14.4 Hz, $^4J_{FF}$ = 2.4 Hz, $C1_A$-F), –122.4 (br s, 2F, $C2_A$-F), –115.6 (br s, 2F, $C3_A$-F), –82.6 (tt, 3F, $^3J_{FF}$ = 10.1 Hz, $^4J_{FF}$ = 2.8 Hz, $C4_A$-F) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 354.3833 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 463.9436 (100, ber. für $C_{10}F_{14}NO_2S$: 463.9432, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w), 2936 (w), 2876 (w), 1537 (m, C=N), 1506 (s), 1497 (s), 1458 (m), 1302 (s), 1231 (s), 1207 (vs), 1150 (m), 1131 (m), 1043 (s), 982 (s), 890 (m), 585 (m), 523 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{32}H_{48}F_{14}N_4O_2S$ (818.79 g/mol) ber. C 46.94, H 5.91, N 6.84%;
gef. C 46.61, H 5.67, N 7.14%.

N,N,N′,N′,N″-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-hydrogencarbonat ([Gua-4,4-4,4-4,1](HCO$_3$), 22)



710 mg (1.65 mmol, 1.0 eq) *N,N,N′,N′,N″*-Penta-*n*-butyl-*N″*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) wurden in 5 mL Wasser für 6 h auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt und das Rohprodukt durch Trocknen im Hochvakuum bei RT gereinigt.

Ausbeute: 666 mg (97%) gelbliches Öl.

T$_{5\%}$: 137 °C; **T$_{dec}$**: 162 °C, 225 °C; **T$_g$**: –58 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.91, 0.92 (2×t, 15H, $^3J_{HH}$ = 7.2, 7.3 Hz, C4a-e$_K$-H), 1.21-1.51 (m, 15H, C3a-e$_K$-H, C2a-e$_K$-Ha), 1.53-1.74 (m, 5H, C2a-e$_K$-Hb), 2.86 (s, 3H, C1f$_K$-H), 2.95-3.27 (m, 10H, C1a-e$_K$-Ha und -Hb) ppm.

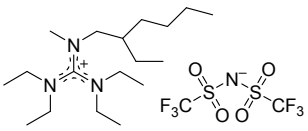
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.0 (C4a-e$_K$), 20.66 (C3e$_K$), 20.74 (C3a-d$_K$), 30.0, 30.2, 30.3, 30.4 (C2a-e$_K$), 38.7 (C1f$_K$), 49.8, 50.1, 50.2, 50.5 (C1a-d$_K$), 53.6 (C1e$_K$), 164.9 (C$_{quart,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 354.3840 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, [Kation]$^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2930 (m), 2870 (m), 2680 (br w, O-H), 1637 (s, CO_2^-), 1535 (s, C=N), 1457 (m), 1363 (s, CO_2^-), 1318 (m), 970 (w), 890 (w), 836 (w), 679 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{23}H_{49}N_3O_3$ (415.65 g/mol) ber. C 66.46, H 11.88, N 10.11%;
gef. C 66.24, H 11.66, N 10.59%.

N-(2-Ethylhexyl)-*N′,N′,N″,N″*-tetraethyl-*N*-methylguanidinium-bis(trifluormethansulfonyl)-imid ([Gua-i8,1-2,2-2,2](NTf$_2$), 23)



Gemäß AAV 4 wurden 766 mg (2.05 mmol, 1.0 eq) *N*-(2-Ethylhexyl)-*N′,N′,N″,N″*-tetraethyl-*N*-methylguanidinium-methylcarbonat (**10**) mit 590 mg (2.10 mmol, 1.0 eq) Bis(trifluormethansulfonyl)imid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Feinvakuum gereinigt.

Ausbeute: 1050 mg (88%) hellgelbes Öl.

T$_{5\%}$: 412 °C; **T$_{dec}$**: 463 °C; **T$_g$**: –66 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.77-0.92 (m, 6H, C6a$_K$-H und C8a$_K$-H), 1.00-1.44 (m, 20H, C1c-f$_K$-H, C3a$_K$-H bis C5a$_K$-H, C7a$_K$-H), 1.70 (br s, 1H, C2a$_K$-H), 2.89 (s, 3H, C1b$_K$-H), 2.84-3.38 (m, 10H, C1a,c-f$_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.4, 10.8 (C8a$_K$, Rotamere), 12.16, 12.22, 12.32, 12.36, 12.41, 12.76, 12.80 (C2c-f$_K$, Rotamere), 13.7 (C6a$_K$), 22.3, 22.6, 23.2, 23.4 (C4a$_K$ und C5a$_K$, Rotamere), 27.2, 28.3 (C3a$_K$, Rotamere), 29.8, 30.3 (C7a$_K$, Rotamere), 35.6, 36.1 (C2a$_K$, Rotamere), 38.2 (C1b$_K$), 42.6, 42.7, 42.8, 42.9, 43.07, 43.11, 43.5 (C1c-f$_K$, Rotamere), 55.6, 55.8 (C1a$_K$, Rotamere), 119.5 (q, $^1J_{CF}$ = 322 Hz, CF$_{3,A}$), 163.3 (C$_{quart,K}$) ppm.

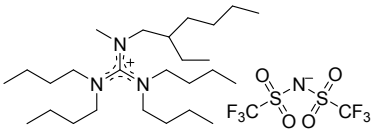
^{19}F-NMR (282 MHz, DMSO-d_6): δ = –79.6 (CF$_{3,A}$, $^1J_{CF}$ = 322 Hz) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 298.3211 (100, ber. für $C_{18}H_{40}N_3$: 298.3217, [Kation]$^+$);
neg.: *m/z* (%) = 279.9175 (100, ber. für $C_2F_6NO_4S_2$: 279.9178, [Anion]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2935 (w), 2877 (w), 1540 (m, C=N), 1348 (m, SO_2), 1175 (vs, C-F), 1135 (s, SO_2), 1053 (s, C-F), 614 (m, C-F), 600 (m, C-F), 569 (m, C-F), 510 (m, C-F) cm^{-1}.

CHN: $C_{20}H_{40}F_6N_4O_4S_2$ (578.68 g/mol) ber. C 41.51, H 6.97, N 9.68%;
gef. C 41.77, H 6.99, N 9.68%.

N′,N′,N″,N‴-Tetra-*n*-butyl-*N*-(2-ethylhexyl)-*N*-methylguanidinium-bis(trifluormethansulfonyl)-imid ([Gua-i8,1-4,4-4,4](NTf$_2$), 24)



Gemäß AAV 4 wurden 342 mg (0.70 mmol, 1.0 eq) *N′,N′,N″,N‴*-Tetra-*n*-butyl-*N*-(2-ethylhexyl)-*N*-methylguanidinium-methylcarbonat (**12**) mit 218 mg (0.78 mmol, 1.1 eq) Bis(trifluormethansulfonyl)imid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Feinvakuum gereinigt.

Ausbeute: 480 mg (99%) farbloses Öl.

$\mathbf{T_{5\%}}$: 402 °C; $\mathbf{T_{dec}}$: 458 °C; $\mathbf{T_g}$: –60 °C, 40 °C.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.78-0.92 (m, 18H, C4c-f_K-H, C6a_K-H und C8a_K-H), 0.98-1.44 (m, 20H, C3c-f_K-H, C2c-f_K-Ha, C3a_K-H bis C5a_K-H, C7a_K-H), 1.50-1.80 (m, 5H, C2a_K-H, C2c-f_K-Hb), 2.89 (s, 3H, C1b_K-H), 2.83-3.33 (m, 10H, C1a,c-f_K-H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.7, 10.5 (C8a_K, Rotamere), 13.27, 13.34 (C4c-f_K), 13.6, 13.7 (C6a_K, Rotamere), 19.3, 19.38, 19.43, 19.5 (C3c-f_K), 22.4, 22.7, 23.26, 23.31 (C4a_K und C5a_K, Rotamere), 27.5, 28.2 (C3a_K, Rotamere), 28.8, 28.97, 29.02, 29.1, 29.2 (C2c-f_K, Rotamere), 29.8, 30.6 (C7a_K, Rotamere), 35.7, 36.1 (C2a_K, Rotamere), 38.1, 38.2 (C1b_K, Rotamere), 48.3, 48.4, 48.5, 48.6, 49.0 (C1c-f_K, Rotamere), 55.9, 56.1 (C1a_K, Rotamere), 119.5 (q, $^1J_{CF}$ = 322 Hz, $CF_{3,A}$), 163.68, 163.71 ($C_{quart,K}$, Rotamere) ppm.

^{19}F-NMR (282 MHz, DMSO-d_6): δ = –79.5 ($CF_{3,A}$, $^1J_{CF}$ = 322 Hz) ppm.

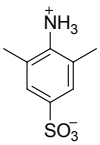
ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 410.4465 (100, ber. für $C_{26}H_{56}N_3$: 410.4469, $[Kation]^+$);
neg.: *m/z* (%) = 279.9179 (100, ber. für $C_2F_6NO_4S_2$: 279.9178, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2934 (w), 2875 (w), 1534 (m, C=N), 1349 (m, SO_2), 1177 (vs, C-F), 1135 (s, SO_2), 1055 (s, C-F), 615 (m, C-F), 600 (m, C-F), 569 (m, C-F), 511 (m, C-F) cm^{-1}.

CHN: $C_{28}H_{56}F_6N_4O_4S_2$ (690.89 g/mol) ber. C 48.68, H 8.17, N 8.11%;
gef. C 48.37, H 7.76, N 8.33%.

7.3.3 Darstellung alkylierter Sulfanilsäuren

2,6-Dimethylanilin-4-sulfonsäure



Modifizierte Literaturvorschrift:[75,106] Zu einer Lösung von 105 g (1.07 mol, 1.0 eq) konzentrierter Schwefelsäure in 180 mL Wasser wurden 121 g (1.00 mol, 1.0 eq) 2,6-Dimethylanilin innerhalb von 30 min zugetropft. Das Gemisch wurde auf dem Metallbad bei 180 °C im Membranpumpenvakuum erhitzt, bis das Wasser vollständig entfernt war, anschließend wurde die Badtemperatur für 3.5 h auf 260 °C erhöht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 135 mL 30%iger Natronlauge (entspricht 42 g, 1.1 eq

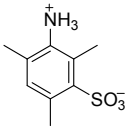
NaOH) und 100 mL Wasser aufgekocht. Nach Zugabe von pulverisierter Aktivkohle wurde das Gemisch für 1 h auf Siedetemperatur gehalten und heiß filtriert. Zu der abgekühlten Lösung wurden 140 mL konzentrierte Salzsäure gegeben, das ausgefallene Produkt wurde bei 0 °C abfiltriert und bei 110 °C im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 165.0 g (82%) weißes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 2.26 (s, 6H, C5-H), 3.80 (br s, 3H; NH_3^+), 7.28 (s, 2H, C3-H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur[75,99a,106] überein.

2,4,6-Trimethylanilin-3-sulfonsäure



Modifizierte Literaturvorschrift:[106] Zu 250 mL 30%igem Oleum wurden langsam 68 g (0.50 mol) 2,4,6-Trimethylanilin getropft, anschließend wurde das Gemisch für 45 min auf 115 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde auf 300 mL Eiswasser gegossen, mit 160 g NaCl versetzt und 10 min lang gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert, mit wenig Wasser aufgenommen und mit K_2CO_3 (gesättigte wässrige Lösung) bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die resultierende Lösung wurde mit pulverisierter Aktivkohle auf 80 °C erwärmt, anschließend filtriert und mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kalter Salzsäure gewaschen, getrocknet, mit Diethylether digeriert und abschließend im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 62.1 g (58%) schwach bräunliches Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, D_2O+NaOH): δ = 2.06, 2.39, 2.42 (3×s, 3×3H, C7-H, C8-H und C9-H), 6.84 (s, 1H, C5-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, D_2O+NaOH): δ = 15.0, 16.9, 21.9 (C7-H, C8-H und C9-H), 122.4, 126.8, 127.0, 131.7, 138.5, 141.5 (C_{arom}) ppm.

ESI-MS (MeOH): neg.: m/z (%) = 214.0540 (100, ber. für $C_9H_{12}NO_3S$: 214.0532, $[M–H]^-$).

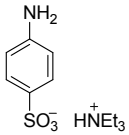
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3224 (w), 2856 (w), 2612 (w), 1626 (w), 1541 (m), 1460 (w), 1250 (m), 1234 (m), 1165 (m), 1129 (s, SO_3), 1052 (m), 1021 (s, SO_3), 986 (w), 790 (w), 671 (s), 598 (w), 587 (m), 566 (m), 540 (s), 524 (w), 466 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_9H_{13}NO_3S$ (215.27 g/mol) ber. C 50.21, H 6.09, N 6.51, S 14.90%;
gef. C 46.08, H 5.67, N 5.91, S 14.06%.

AAV 5 zur Darstellung von Triethylammoniumsalzen aus Sulfanilsäuren

Die Sulfanilsäure (1.0 eq) wird in der fünf- bis zehnfachen Menge Methanol suspendiert und mit 1.1 eq Triethylamin versetzt. Nach 15 min Rühren bei RT wird das Gemisch am Rotationsverdampfer eingeengt und im FV getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Diethylether digeriert und im FV getrocknet.

Triethylammonium-anilin-4-sulfonat (25)[240]



Gemäß AAV 5 wurden 17.32 g (100 mmol, 1.0 eq) Anilin-4-sulfonsäure mit 15 mL (105 mmol, 1.1 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 26.75 g (97%) hellbraunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, D_2O): δ = 1.20 (t, 9H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C2_K$-H), 3.09 (q, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C1_K$-H), 6.81 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $C2_A$-H), 7.56 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $C3_A$-H) ppm.

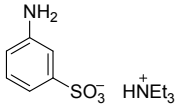
^{13}C-NMR (75 MHz, D_2O): δ = 8.3 ($C2_K$), 46.7 ($C1_K$), 115.2 ($C2_A$), 127.1 ($C3_A$), 132.5 ($C4_A$), 149.7 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 102.1276 (100, ber. für $C_6H_{16}N$: 102.1277, $[Kation]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3416 (m), 3333 (m), 3223 (w), 2986 (w), 2693 (w), 2524 (w), 1630 (w), 1597 (m), 1502 (w), 1476 (w), 1453 (w), 1387 (w), 1308 (w), 1294 (w), 1228 (m), 1145 (m), 1109 (s), 1020 (s), 998 (s), 849 (m), 827 (m), 693 (s), 559 (s), 538 (w), 427 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{12}H_{22}N_2O_3S$ (274.38 g/mol) ber. C 52.52, H 8.08, N 10.21, S 11.69%;
gef. C 50.76, H 7.92, N 9.80, S 11.03%.

Triethylammonium-anilin-3-sulfonat (26)[241]



Gemäß AAV 5 wurden 20.06 g (116 mmol, 1.0 eq) Anilin-3-sulfonsäure mit 18 mL (130 mmol, 1.1 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 30.96 g (97%) schwach bräunliches Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.15 (t, 9H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C2_K$-H), 3.05 (q, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C1_K$-H), 5.17 (br s, 2H, $NH_{2,A}$), 6.52 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.2 Hz, $C4_A$-H), 6.77 (dt, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.9 Hz, $C6_A$-H), 6.92 (t, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, $C2_A$-H), 6.97 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $C5_A$-H), 9.07 (br , 1H, NH^+_K) ppm.

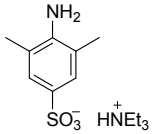
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.5 ($C2_K$), 45.8 ($C1_K$), 111.3, 113.0, 114.1 ($C2_A$, $C4_A$ und $C6_A$), 128.0 ($C5_A$), 148.2 ($C1_A$ und $C3_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 102.1278 (100, ber. für $C_6H_{16}N$: 102.1277, $[Kation]^+$);
neg.: m/z (%) = 172.0076 (100, ber. für $C_6H_6NO_3$: 172.0074, $[Anion]^-$), 287 (15), 345 (18).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3392 (w), 3335 (w), 3234 (w), 3024 (w), 2811 (w), 2720 (w), 1649 (w), 1597 (m), 1475 (m), 1453 (m), 1400 (w), 1319 (w), 1276 (w), 1210 (s), 1169 (s), 1104 (s), 1033 (m), 988 (m), 874 (w), 837 (w), 790 (m), 707 (m), 697 (s), 612 (s), 553 (w), 521 (m), 440 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{12}H_{22}N_2O_3S$ (274.38 g/mol) ber. C 52.52, H 8.08, N 10.21%;
gef. C 52.24, H 8.16, N 10.15%.

Triethylammonium-2,6-dimethylanilin-4-sulfonat (27)[75]



Gemäß AAV 5 wurden 12.00 g (59.6 mmol, 1.0 eq) 2,6-Dimethylanilin-4-sulfonsäure mit 10 mL (71.6 mmol, 1.2 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 17.21 g (95%) hellbraunes Pulver.

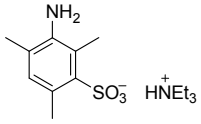
^{1}H-NMR (300 MHz, D_2O): δ = 1.15 (t, 9H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C2_K$-H), 2.10 (s, 6H, $C5_A$-H), 3.02 (q, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C1_K$-H), 7.32 (s, 2H, $C3_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, D_2O): δ = 8.4 ($C2_K$), 17.1 ($C5_A$), 46.9 ($C1_K$), 123.2, 125.5, 132.4, 145.8 (C_{arom}) ppm.

CHN: $C_{14}H_{26}N_2O_3S$ (302.43 g/mol) ber. C 55.60, H 8.67, N 9.26%;
gef. C 52.92, H 8.59, N 8.71%.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur[75] überein.

Triethylammonium-2,4,6-trimethylanilin-3-sulfonat (28)



Gemäß AAV 5 wurden 20.00 g (92.9 mmol, 1.0 eq) 2,4,6-Trimethylanilin-3-sulfonsäure mit 14 mL (100 mmol, 1.1 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 28.61 g (97%) leicht bräunliches Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.16 (t, 9H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C2_K$-H), 2.04, 2.38, 2.40 (3×s, 3×3H, C7-9_A-H), 3.04 (q, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C1_K$-H), 4.29 (s, 2H, $NH_{2,A}$), 6.60 (s, 1H, $C5_A$-H), 9.46 (br s, 1H, NH^+_K) ppm.

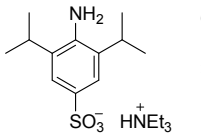
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.5 ($C2_K$), 15.4, 17.7, 22.7 (C7-9_K), 45.7 ($C1_K$), 120.0, 121.1, 122.9 ($C2_A$, $C4_A$ und $C6_A$), 130.4 ($C5_A$), 142.4 ($C3_A$), 143.2 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 102.1278 (100, ber. für $C_6H_{16}N$: 102.1277, $[Kation]^+$), 418 (24, $[2\times Kation+Anion]^+$);
neg.: m/z (%) = 214.0540 (100, ber. für $C_9H_{12}NO_3S$: 214.0543, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3381 (w), 3016 (br w), 2980 (w), 2702 (br w), 1623 (w), 1476 (w), 1459 (m), 1387 (w), 1303 (w), 1221 (m), 1201 (m), 1178 (m), 1151 (m), 1051 (s), 1010 (m), 986 (m), 897 (w), 841 (w), 812 (w), 669 (vs), 599 (m), 577 (m), 546 (s), 519 (m), 470 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{15}H_{28}N_2O_3S$ (316.46 g/mol) ber. C 56.93, H 8.92, N 8.85, S 10.13%;
gef. C 54.42, H 8.55, N 8.42, S 9.57%.

Triethylammonium-2,6-di-*iso*-propylanilin-4-sulfonat (29)



Gemäß AAV 5 wurden 12.17 g (44.2 mmol, 1.0 eq) 2,6-Di-*iso*-propylanilin-4-sulfonsäure-Monohydrat mit 7.3 mL (53.0 mmol, 1.2 eq) Triethylamin umgesetzt.

Ausbeute: 15.50 g (98%) schwach bräunliches Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, D_2O): δ = 1.17 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $C6_A$-H), 1.18 (t, 9H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C2_K$-H), 2.94 (sept, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $C5_A$-H), 3.07 (q, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C1_K$-H), 7.45 (s, 2H, $C3_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, D_2O): δ = 8.3 ($C2_K$), 21.8 ($C6_A$), 27.3 ($C5_A$), 46.7 ($C1_K$), 120.4 ($C3_A$), 132.9 ($C4_A$), 133.9 ($C2_A$), 143.0 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 102.1276 (100, ber. für $C_6H_{16}N$: 102.1277, $[Kation]^+$);
neg.: m/z (%) = 256.1009 (100, ber. für $C_{12}H_{18}NO_3S$: 256.1002, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3440 (w), 3362 (w), 3266 (w), 2964 (m), 2637 (br w), 2495 (w), 1641 (m), 1461 (m), 1437 (m), 1384 (w), 1357 (w), 1285 (w), 1202 (s), 1150 (s), 1119 (m), 1072 (s), 1026 (vs), 885 (w), 838 (w), 759 (w), 636 (vs), 616 (s), 535 (m) cm^{-1}.

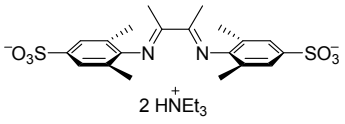
CHN: $C_{18}H_{34}N_2O_3S$ (358.54 g/mol) ber. C 60.30, H 9.56, N 7.81, S 8.94%;
gef. C 60.02, H 9.45, N 7.71, S 8.45%.

7.3.4 Darstellung von am Aromaten sulfonierten DAD-Liganden

AAV 6 zur Darstellung von Triethylammoniumsalzen der DAD^S-Liganden

Eine Lösung des jeweiligen Triethylammonium-sulfanilates (2.0 eq) wird zusammen mit Butan-2,3-dion (1.0-1.5 eq) und einer katalytischen Menge Ameisensäure (0.05 eq) in 100 mL Methanol gelöst und bei 40 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockne eingeengt und mit Ether digeriert, bis ein pulvriger Feststoff entsteht. Dieser wird getrocknet und aus Acetonitril oder Acetonitril/Diethylether (1:1) umkristallisiert. In den meisten Fällen können aus der Mutterlauge durch weitere Etherzugabe oder Kühlen auf –30 °C zwei bis drei weitere Kristallfraktionen gewonnen werden.

Bis(triethylammonium)-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ((HNEt$_3$)$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S], 30)[75]



Gemäß AAV 6 wurden 10.61 g (35.1 mmol, 2.0 eq) Triethylammonium-2,6-dimethylanilin-4-sulfonat (**27**) mit 2.4 mL (26.9 mmol, 1.5 eq) Butan-2,3-dion umgesetzt.

Ausbeute: 5.11 g (44%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.17 (t, 18H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C2$_K$-H), 1.96 (s, 6H, C2$_A$-H), 1.97 (s, 12H, C7$_A$-H), 3.09 (dq, 12H, $^3J_{HH}$ = 4.9, 7.3 Hz, C1$_K$-H), 7.34 (s, 4H, C5$_A$-H), 8.97 (br s, 2H, NH^+_K) ppm.

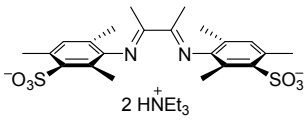
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.5 (C2$_K$), 15.6 (C2$_A$), 17.3 (C7$_A$), 45.7 (C1$_K$), 123.3 (C5$_A$), 125.3 (C4$_A$), 142.8 (C3$_A$), 148.2 (C6$_A$), 167.7 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 102.1276 (100, ber. für $C_6H_{16}N$: 102.1277, [Kation]$^+$);
neg.: m/z (%) = 225.0455 (100, ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_6S_2$: 225.0465, [Anion]$^{2-}$), 451 (23, [Anion+H]$^-$).

CHN: $C_{32}H_{54}N_4O_6S_2$ (654.92 g/mol) ber. C 58.68, H 8.31, N 8.55, S 9.79%;
gef. C 58.36, H 8.46, N 8.46, S 9.47%.

Die spektrokopischen Daten stimmen mit der Literatur[75] überein.

Bis(triethylammonium)-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ((HNEt$_3$)$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S], 31)



Gemäß AAV 6 wurden 1.00 g (3.16 mmol, 2.0 eq) Triethylammonium-2,4,6-trimethylanilin-3-sulfonat (**28**) mit 0.14 mL (1.59 mmol, 1.0 eq) Butan-2,3-dion umgesetzt.

Ausbeute: 0.44 g (41%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.17 (t, 18H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C2_K$-H), 1.88, 1.89 (2×s, 6H, $C11_A$-H, Konformere), 1.91 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.22, 2.24 (2×s, 6H, $C9_A$-H, Konformere), 2.51 (s, 6H, $C10_A$-H), 3.08 (q, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C1_K$-H), 6.85 (s, 2H, $C7_A$-H), 9.08 (br s, 2H, NH^+_K) ppm.

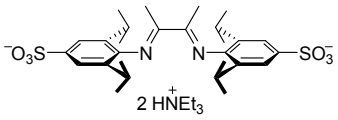
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.6 ($C2_K$), 15.57, 15.59 ($C2_A$, Konformere), 15.8, 15.9 ($C9_A$, Konformere), 17.2, 17.3 ($C11_A$, Konformere), 22.7 ($C10_A$), 45.8 ($C1_K$), 123.2, 123.29, 123.32, 123.4, 130.2 ($C2_A$, $C4_A$ und $C6_A$, Konformere), 130.6 ($C7_A$), 143.9 ($C5_A$), 146.6 ($C3_A$), 167.8 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 102.1277 (100, ber. für $C_6H_{16}N$: 102.1277, $[Kation]^+$);
neg.: m/z (%) = 239.0619 (100, ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_6S_2$: 239.0622, $[Anion]^{2-}$), 479 (28, $[Anion+H]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2982 (w), 2926 (w), 2698 (br w), 1649 (m), 1451 (m), 1401 (w), 1360 (w), 1223 (s), 1166 (vs), 1125 (m), 1049 (s), 1014 (m), 991 (s), 869 (w), 803 (w), 751 (w), 695 (m), 658 (vs), 628 (s), 595 (w), 578 (m), 559 (m), 543 (s), 523 (m), 467 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{34}H_{58}N_4O_6S_2$ (682.98 g/mol) ber. C 59.79, H 8.56, N 8.20, S 9.39%;
gef. C 59.44, H 8.39, N 8.06, S 9.03%.

Bis(triethylammonium)-*N,N'*-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ($(HNEt_3)_2$[2,6-*i*Pr_2-Me-DAD^S], 32)



Gemäß AAV 6 wurden 3.02 g (8.40 mmol, 2.0 eq) Triethylammonium-2,6-di-*iso*-propylanilin-4-sulfonat (**29**) mit 0.6 mL (6.5 mmol, 1.5 eq) Butan-2,3-dion umgesetzt.

Ausbeute: 0.58 g (18%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.10 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $C8a_A$-H), 1.16 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $C8b_A$-H), 1.17 (t, 18H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C2_K$-H), 2.00 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.68 (sept, 4H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $C7_A$-H), 3.09 (dq, 12H, $^3J_{HH}$ = 4.7, 7.3 Hz, $C1_K$-H), 7.44 (s, 4H, $C5_A$-H), 8.98 (br s, 2H, NH^+_K) ppm.

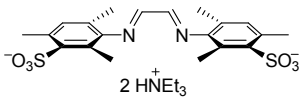
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.6 ($C2_K$), 16.3 ($C2_A$), 22.2 ($C8a_A$), 22.7 ($C8b_A$), 28.0 ($C7_A$), 45.8 ($C1_K$), 120.4 ($C5_A$), 133.7 ($C4_A$), 143.6 ($C6_A$), 145.9 ($C3_A$), 168.0 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 102.1278 (100, ber. für $C_6H_{16}N$: 102.1277, $[Kation]^+$);
neg.: m/z (%) = 281.1084 (100, ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_6S_2$: 281.1091, $[Anion]^{2-}$), 563 (4, $[Anion+H]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2967 (w), 2705 (br w), 1655 (w), 1465 (w), 1430 (w), 1361 (w), 1224 (m), 1166 (s), 1151 (s), 1118 (m), 1070 (m), 1029 (vs), 888 (w), 847 (w), 801 (w), 650 (m), 639 (s), 618 (s), 607 (m), 556 (w), 538 (w), 520 (w), 497 (w), 467 (w), 445 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{40}H_{70}N_4O_6S_2$ (767.14 g/mol) ber. C 62.63, H 9.20, N 7.30, S 8.36%;
gef. C 62.21, H 9.06, N 7.23, S 7.99%.

Bis(triethylammonium)-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)ethan-1,2-diimin ($(HNEt_3)_2$[2,4,6-Me_3-H-DAD^S], 33)



Eine Suspension von 2.00 g (6.32 mmol, 2.0 eq) Triethylammonium-2,4,6-trimethylanilin-3-sulfonat (**28**), 332 mg Gyoxaltrimer-Dihydrat (entspricht 4.74 mmol, 1.5 eq Glyoxal) und einer Spatelspitze TsOH in 50 mL Ethanol wurde für 4 d bei 60 °C gerührt. Die gelbe Lösung wurde bis zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Eine zweite Produktfraktion wurde durch Versetzen der Mutterlauge mit Diethylether erhalten.

Ausbeute: 1.21 g (58%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.16 (t, 18H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C2_K$-H), 2.04, 2.36, 2.52 (3×s, 3×6H, $C8_A$-H, $C9_A$-H und $C10_A$-H), 3.08 (q, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C1_K$-H), 6.89 (s, 2H, $C7_A$-H), 8.05 (s, 2H, $C1_A$-H), 8.96 (br s, 2H, NH^+_K) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.5 ($C2_K$), 16.5, 17.8, 22.8 ($C8_A$, $C9_A$ und $C10_A$), 45.8 ($C1_K$), 124.4, 125.5, 131.0, 131.7 ($C_{arom,A}$), 143.8 ($C4_A$), 148.4 ($C2_A$), 163.6 ($C1_A$) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2981 (br w), 2702 (w), 2512 (w), 1626 (w), 1477 (w), 1457 (w), 1398 (w), 1375 (w), 1220 (s), 1164 (s), 1047 (s), 990 (m), 863 (w), 840 (w), 809 (w), 794 (w), 750 (w), 683 (m), 672 (m), 655 (s), 615 (m), 579 (m), 555 (m), 533 (m) cm^{-1}.

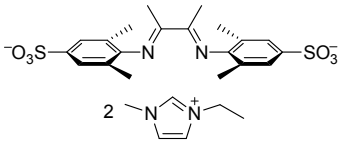
CHN: $C_{32}H_{54}N_4O_6S_2$ (654.92 g/mol) ber. C 58.69, H 8.31, N 8.55, S 9.79%;
gef. C 56.92, H 7.89, N 8.16, S 9.45%.

AAV 7 zur Darstellung von Onium-Salzen der DAD^S-Liganden

Die temperaturempfindlichen Imidazoliumsynthons werden bei –80 °C unter Schutzgas gelagert und erst direkt vor der Verwendung bis zur Bildung einer ausreichend niedrigviskosen Schmelze erwärmt. Eine Lösung bzw. Suspension des benötigten Triethylammoniumsalzes (1.0 eq) in Acetonitril wird auf –40 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird das Imidazolin-2-yliden bzw. 2-Methylidenimidazolin (2.2 eq) mit einer Spritze unter Rühren langsam zugegeben. Das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht anschließend bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird mit Diethylether digeriert und im Feinvakuum getrocknet.

Auf analoge Weise können auch Umsetzungen mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid, Tri-*n*-butylmethylidenphosphoran sowie Imidazolium- und Guanidiniummethylcarbonaten erfolgen, wobei auf eine Kühlung des Reaktionsgemisches verzichtet werden kann.

Bis(1-ethyl-3-methylimidazolium)-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ($[EMIM]_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S], 34)



Gemäß AAV 7 wurden 2.09 g (3.18 mmol, 1.0 eq) $(HNEt_3)_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S] (**30**) mit 0.77 g (6.99 mmol, 2.2 eq) 1-Ethyl-3-methylimidazolin-2-yliden umgesetzt.

Ausbeute: 1.91 g (89%) hellgelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 1.44 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C7_K$-H), 1.99 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.01 (s, 12H, $C7_A$-H), 3.83 (s, 6H, $C8_K$-H), 4.17 (q, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C6_K$-H), 7.34, 7.39 (2×s, 2×2H, $C4_K$-H und $C5_K$-H), 7.45 (s, 4H, $C5_A$-H), 8.80 (s, 2H, $C2_K$-H) ppm.

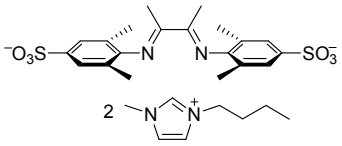
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 15.6 ($C2_A$), 16.2 ($C7_K$), 18.0 ($C7_A$), 36.7 ($C8_K$), 45.7 ($C6_K$), 125.1 ($C4_A$), 126.4 ($C5_A$), 144.6 ($C3_A$), 149.7 ($C6_A$), 169.2 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 111.0916 (100, ber. für $C_6H_{11}N_2$: 111.0917, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 225 (6, $[Anion]^{2-}$), 451.1011 (100, ber. für $C_{20}H_{23}N_2O_6S_2$: 451.1003, $[Anion+H]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 1646 (w), 1574 (w), 1457 (br w), 1363 (w), 1209 (m), 1180 (s), 1127 (m), 1105 (m), 1035 (s), 888 (w), 872 (w), 835 (w), 784 (w), 645 (s), 621 (s), 587 (m), 554 (w), 522 (w), 498 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{32}H_{44}N_6O_6S_2$ (672.86 g/mol) ber. C 57.12, H 6.59, N 12.49, S 9.53%;
gef. C 56.92, H 6.64, N 12.44, S 9.18%.

Bis(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-*N*,*N*′-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ($[BMIM]_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S], 35)[75]



Methode A: Gemäß AAV 7 wurden 1.96 g (3.00 mmol, 1.0 eq) $(HNEt_3)_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S] (**30**) mit 0.87 g (6.30 mmol, 2.1 eq) 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolin-2-yliden umgesetzt. *Methode B:* Gemäß AAV 7 wurden 215 mg (0.33 mmol, 1.0 eq) $(HNEt_3)_2$[2,6-Me_2-Me-DAD^S] (**30**) mit 0.3 mL einer 50%igen methanolischen Lösung von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-methylcarbonat (entspricht 0.68 mmol, 2.1 eq) umgesetzt.

Ausbeute: *Methode A:* 1.30 g (59%); *Methode B:* 238 mg (99%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.89 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C9_K$-H), 1.24 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C8_K$-H), 1.75 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C7_K$-H), 1.95 (s, 6H, $C2_A$-H), 1.96 (s, 12H, $C7_A$-H), 3.84 (s, 6H, $C10_K$-H), 4.15 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C6_K$-H), 7.33 (s, 4H, $C5_A$-H), 7.71 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, $C4_K$-H), 7.78 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, $C5_K$-H), 9.15 (s, 2H, $C2_K$-H) ppm.

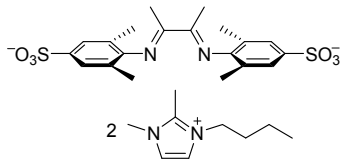
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 13.2 ($C9_K$), 15.6 ($C2_A$), 17.3 ($C7_A$), 18.7 ($C8_K$), 31.3 ($C7_K$), 35.7 ($C10_K$), 48.4 ($C6_K$), 122.2 ($C5_K$), 123.2 ($C4_A$), 123.6 ($C4_K$), 125.2 ($C5_A$), 136.5 ($C2_K$), 143.3 ($C6_A$), 148.0 ($C3_A$), 167.7 ($C1_A$) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 2959 (w), 2872 (w), 1631 (w), 1569 (w), 1456 (w), 1359 (w), 1233 (w), 1209 (m), 1173 (s), 1124 (m), 1103 (m), 1035 (s), 886 (w), 877 (w), 853 (w), 783 (w), 641 (s), 629 (m), 619 (s), 586 (m), 556 (m), 522 (m), 497 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{36}H_{52}N_6O_6S_2$ (728.97 g/mol) ber. C 59.31, H 7.19, N 11.53, S 8.80%;
gef. C 58.64, H 7.34, N 11.56, S 7.88%.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.[75]

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ([BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S], 36)



Gemäß AAV 7 wurden 2.02 g (3.08 mmol, 1.0 eq) (HNEt$_3$)$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**30**) mit 1.13 g (7.40 mmol, 2.4 eq) 1-*n*-Butyl-2-methyliden-3-methylimidazolin umgesetzt.

Ausbeute: 2.28 g (98%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.27 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, C8$_K$-H), 1.68 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 1.96 (s, 6H, C2$_A$-H), 1.97 (s, 12H, C7$_A$-H), 2.57 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.74 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 7.31 (s, 4H, C5$_A$-H), 7.62 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C4$_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C5$_K$-H) ppm.

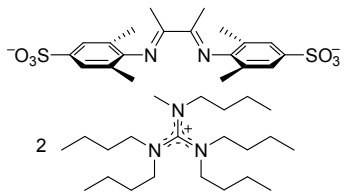
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.3 (C9$_K$), 15.6 (C2$_A$), 17.3 (C7$_A$), 18.8 (C8$_K$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 123.1 (C5$_A$), 125.2 (C4$_A$), 143.4 (C6$_A$), 144.2 (C2$_K$), 147.9 (C3$_A$), 167.6 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: *m/z* (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: *m/z* (%) = 225.0460 (100, ber für $C_{20}H_{22}N_2O_6S_2$: 225.0465, [Anion]$^{2-}$), 603 (13, [Anion+Kation]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 2960 (w), 1652 (w), 1589 (w), 1542 (w), 1462 (w), 1436 (w), 1361 (w), 1193 (vs), 1108 (m), 1039 (s), 889 (w), 875 (w), 794 (m), 670 (w), 646 (s), 627 (m), 609 (w), 587 (w), 554 (w), 519 (w), 498 (w), 441 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{38}H_{56}N_6O_6S_2$ (757.02 g/mol) ber. C 60.29, H 7.46, N 11.10, S 8.47%;
gef. C 59.80, H 7.35, N 11.01, S 8.20%.

Bis(*N,N,N',N',N''*-penta-*n*-butyl-*N''*-methylguanidinium)-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ([Gua-4,4-4,4-4,1]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S], 37)



Gemäß AAV 7 wurden 199 mg (0.30 mmol, 1.0 eq) (HNEt$_3$)$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**30**) mit 259 mg (0.60 mmol, 2.0 eq) *N,N,N',N',N''*-Penta-*n*-butyl-*N''*-methylguanidinium-methylcarbonat (**11**) umgesetzt.

Ausbeute: 342 mg (98%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.86-0.92 (m, 30H, C4a-e$_K$-H), 1.17-1.72 (m, 40H, C3a-e$_K$-H und C2a-e$_K$-H), 1.96 (s, 6H, C2$_A$-H), 1.97 (s, 12H, C7$_A$-H), 2.87 (s, 6H, C1f$_K$-H), 2.91-3.30 (m, 20H, C1a-e$_K$-H), 7.32 (s, 4H, C5$_A$-H) ppm.

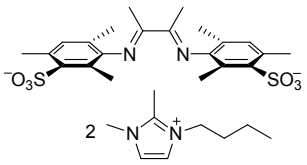
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 13.46 (C4a-d$_K$), 13.51 (C4e$_K$), 15.6 (C2$_A$), 17.3 (C7$_A$), 19.3, 19.4, 19.5 (C3a-e$_K$), 28.6, 28.7, 28.8, 29.0, 29.2 (C2a-e$_K$), 37.6 (C1f$_K$), 48.2, 48.5, 48.6, 49.0 (C1a-d$_K$), 51.9 (C1e$_K$), 123.1 (C4$_A$), 125.2 (C5$_A$), 143.5 (C6$_A$), 147.9 (C3$_A$), 163.2 (C$_{quart,K}$), 167.7 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 354.3842 (100, ber. für $C_{22}H_{48}N_3$: 354.3843, [Kation]$^+$);
neg.: *m/z* (%) = 451.1015 (100, ber. für $C_{20}H_{23}N_2O_6S_2$: 451.1003, [Anion+H]$^-$), 804 (20, [Anion+Kation]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2930 (m), 2871 (w), 1644 (w), 1537 (m), 1457 (m), 1376 (w), 1360 (w), 1313 (w), 1270 (w), 1235 (w), 1196 (vs), 1106 (m), 1035 (vs), 886 (m), 738 (w), 645 (s), 627 (s), 605 (w), 587 (w), 553 (w), 520 (w), 497 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{64}H_{118}N_8O_6S_2$ (1159.80 g/mol) ber. C 66.28, H 10.25, N 9.66, S 5.53%;
gef. C 65.92, H 10.11, N 9.58, S 5.15%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ([BMMIM]$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S], 38)



Gemäß AAV 7 wurden 1.00 g (1.47 mmol, 1.0 eq) $(HNEt_3)_2$[2,4,6-Me_3-Me-DAD^S] (**31**) mit 0.54 g (3.53 mmol, 2.4 eq) 1-*n*-Butyl-2-methyliden-3-methylimidazolin umgesetzt.

Ausbeute: 1.04 g (91%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.88 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C9_K$-H), 1.26 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C8_K$-H), 1.66 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C7_K$-H), 1.87, 1.89 (2×s, 6H, $C11_A$-H, Konformere), 1.90 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.22, 2.23 (2×s, 6H, $C9_A$-H, Konformere), 2.50 (s, 6H, $C10_A$-H), 2.56 (s, 6H, $C10_K$-H), 3.74 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.09 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C6_K$-H), 6.84 (s, 2H, $C7_A$-H), 7.63 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, $C4_K$-H), 7.66 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, $C5_K$-H) ppm.

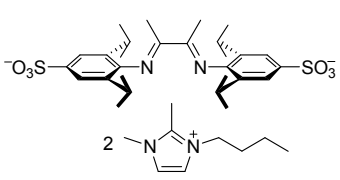
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 ($C10_K$), 13.3 ($C9_K$), 15.5 ($C2_A$), 15.8, 15.9 ($C9_A$, Konformere), 17.2, 17.3 ($C11_A$, Konformere), 18.8 ($C8_K$), 22.7 ($C10_A$), 31.1 ($C7_K$), 34.6 ($C11_K$), 47.2 ($C6_K$), 120.8 ($C5_K$), 122.3 ($C4_K$), 123.1, 123.2, 130.1 ($C4_A$, $C6_A$ und $C8_A$), 130.6 ($C7_A$), 144.12 ($C5_A$), 144.14 ($C2_K$), 146.6 ($C3_A$), 167.7 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 153.1385 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, $[Kation]^+$);
neg.: m/z (%) = 479.1329 (100, ber. für $C_{22}H_{27}N_2O_6S_2$: 479.1316, $[Anion+H]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 2954 (w), 1646 (w), 1588 (w), 1540 (w), 1457 (w), 1434 (w), 1374 (w), 1360 (w), 1239 (m), 1220 (s), 1181 (vs), 1122 (m), 1049 (s), 1016 (w), 992 (m), 864 (w), 790 (m), 763 (w), 695 (m), 669 (m), 659 (s), 631 (s), 579 (w), 560 (m), 538 (m), 527 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{40}H_{60}N_6O_6S_2$ (785.07 g/mol) ber. C 61.20, H 7.70, N 10.70, S 8.17%;
gef. C 60.01, H 7.57, N 10.64, S 7.63%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*N,N'*-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin ([BMMIM]$_2$[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S], 39)



Gemäß AAV 7 wurden 1.03 g (1.34 mmol, 1.0 eq) $(HNEt_3)_2$[2,6-*i*Pr_2-Me-DAD^S] (**32**) mit 0.49 g (3.20 mmol, 2.4 eq) 1-*n*-Butyl-2-methyliden-3-methylimidazolin umgesetzt.

Ausbeute: 0.80 g (69%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C9_K$-H), 1.09 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $C8a_A$-H), 1.15 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $C8b_A$-H), 1.28 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $C8_K$-H), 1.68 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C7_K$-H), 1.99 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.58 (s, 6H, $C10_K$-H), 2.66 (sept,

4H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C7$_A$-H), 3.74 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 7.41 (s, 4H, C5$_A$-H), 7.62 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, C4$_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, C5$_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.3 (C9$_K$), 16.3 (C2$_A$), 18.8 (C8$_K$), 22.3 (C8a$_A$), 22.7 (C8b$_A$), 28.0 (C7$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.4 (C5$_A$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 133.5 (C4$_A$), 144.0 (C6$_A$), 144.2 (C2$_K$), 145.7 (C3$_A$), 168.0 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1385 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 281.1085 (100, ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_6S_2$: 281.1091, [Anion]$^{2-}$), 563 (4, [Anion+H]$^-$), 715.3451 (8, ber. für $C_{37}H_{55}N_4O_6S_2$: 715.3569, [Anion+Kation]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3091 (w), 2964 (w), 1650 (w), 1590 (w), 1541 (w), 1463 (w), 1436 (w), 1419 (w), 1362 (w), 1261 (w), 1196 (vs), 1152 (w), 1137 (w), 1120 (m), 1099 (w), 1072 (m), 1034 (s), 940 (w), 885 (w), 850 (w), 795 (w), 760 (m), 731 (w), 669 (w), 648 (m), 635 (s), 617 (m), 553 (w), 539 (w), 510 (w), 443 (w) cm^{-1}.

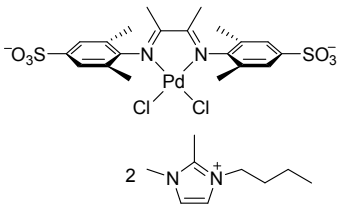
CHN: $C_{46}H_{72}N_6O_6S_2$ (869.23 g/mol) ber. C 63.56, H 8.35, N 9.67, S 7.38%;
gef. C 62.16, H 8.19, N 9.44, S 6.69%.

7.3.5 Darstellung von DAD^S-Komplexen der Edelmetalle

AAV 8 zur Darstellung von Palladiumdichloridokomplexen der DAD^S-Liganden

Ein Gemisch aus dem gewünschten DAD^S-Liganden (0.1-0.2 mmol, 1.0 eq) und [$PdCl_2(MeCN)_2$] (1.1 eq) wird in 10-20 mL Acetonitril bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bis zur Trockne eingeengt, das Rohprodukt mit Diethylether digeriert und im Vakuum getrocknet.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-dichlorido-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-palladium(II) ([BMMIM]$_2$[PdCl$_2$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)], 40)



Gemäß AAV 8 wurden 155 mg (0.20 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**36**) mit 56 mg (0.21 mmol, 1.1 eq) [$PdCl_2(MeCN)_2$] umgesetzt.

Ausbeute: 187 mg (98%) dunkelgelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.27 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_K$-H), 1.67 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 2.07 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.26 (s, 12H, C7$_A$-H), 2.57 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.74 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 7.33 (s, 4H, C5$_A$-H), 7.62 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C4$_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C5$_K$-H) ppm.

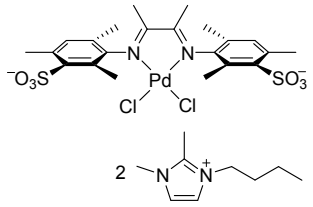
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.4 (C9$_K$), 17.8 (C7$_A$), 18.8 (C8$_K$), 19.7 (C2$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 125.0 (C5$_A$), 128.7 (C4$_A$), 143.0 (C6$_A$), 144.2 (C2$_K$), 146.9 (C3$_A$), 181.8 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$); neg.: m/z (%) = 225 (34, [Anion–$PdCl_2$]$^{2-}$), 451 (29, [Anion–$PdCl_2$+H]$^-$), 557 (35, [Anion–H–2×Cl]$^-$), 595 (22, [Anion–Cl]$^-$), 628.9428 (100, ber. für $C_{20}H_{23}Cl_2N_2O_6PdS_2$: 628.9406, [Anion+H]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3099 (w), 2958 (w), 1587 (w), 1538 (w), 1463 (w), 1381 (w), 1237 (m), 1195 (vs), 1146 (m), 1106 (m), 1039 (vs), 1015 (m), 878 (w), 755 (w), 668 (w), 649 (s), 632 (vs), 619 (s), 555 (m), 525 (w), 456 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{38}H_{56}Cl_2N_6O_6PdS_2$ (934.34 g/mol) ber. C 48.85, H 6.04, N 8.99, S 6.86%; gef. C 46.67, H 6.02, N 8.62, S 6.40%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-dichlorido-{*N*,*N*′-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-palladium(II) ([BMMIM]$_2$[$PdCl_2$(2,4,6-Me_3-Me-DAD^S)], 41)



Gemäß AAV 8 wurden 106 mg (0.14 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me_3-Me-DAD^S] (**38**) mit 39 mg (0.15 mmol, 1.1 eq) [$PdCl_2$(MeCN)$_2$] umgesetzt.

Ausbeute: 115 mg (89%) orangefarbenes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.89 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.26 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_K$-H), 1.67 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 2.03 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.20, 2.50, 2.51 (3×s, 3×6H, C9$_A$-H, C10$_A$-H und C11$_A$-H), 2.56 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.73 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.09 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 6.88 (s, 2H, C7$_A$-H), 7.61 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, C4$_K$-H), 7.64 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, C5$_K$-H) ppm.

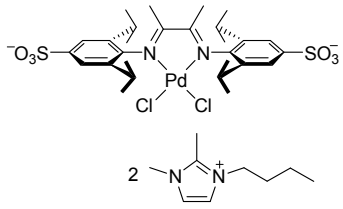
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.4 (C9$_K$), 16.3 (C9$_A$), 17.8 (C11$_A$), 18.8 (C8$_K$), 19.5 (C2$_A$), 22.9 (C10$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 127.8, 128.4 (C4$_A$ und C8$_A$), 130.5 (C7$_A$), 135.0 (C6$_A$), 141.9 (C5$_A$), 144.0 (C3$_A$), 144.2 (C2$_K$), 181.5 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 153.1388 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$); neg.: m/z (%) = 238 (10, [Anion–$PdCl_2$]$^{2-}$), 479 (26, [Anion–$PdCl_2$+H]$^-$), 583 (100, [Anion–H–2×Cl]$^-$), 656.9748 (44, ber. für $C_{22}H_{27}Cl_2N_2O_6Pd_2$: 656.9718, [Anion+H]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2928 (w), 2871 (w), 1586 (w), 1537 (w), 1450 (w), 1420 (w), 1377 (w), 1192 (br vs), 1136 (m), 1052 (s), 1019 (m), 985 (m), 872 (w), 750 (w), 706 (w), 687 (m), 664 (m), 634 (s), 578 (w), 558 (m), 542 (m), 523 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{40}H_{60}Cl_2N_6O_6PdS_2$ (962.40 g/mol) ber. C 49.92, H 6.28, N 8.73, S 6.66%; gef. C 47.77, H 6.14, N 8.56, S 6.08%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-dichlorido-{*N,N'*-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N*'}-palladium(II) ([BMMIM]$_2$[PdCl$_2$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)], 42)



Gemäß AAV 8 wurden 109 mg (0.13 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S] (**39**) mit 36 mg (0.14 mmol, 1.1 eq) [PdCl$_2$(MeCN)$_2$] umgesetzt.

Ausbeute: 115 g (88%) hellbraunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.19 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C8a$_A$-H), 1.27 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, C8$_K$-H), 1.36 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, C8b$_A$-H), 1.67 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C7$_K$-H), 2.22 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.57 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.20 (sept, 4H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C7$_A$-H), 3.73 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 7.45 (s, 4H, C5$_A$-H), 7.61 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C4$_K$-H), 7.64 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C5$_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.3 (C9$_K$), 18.8 (C8$_K$), 20.7 (C2$_A$), 23.3 (C8a$_A$), 23.5 (C8b$_A$), 28.2 (C7$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.7 (C5$_A$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 138.7 (C4$_A$), 140.3 (C6$_A$), 144.2 (C2$_K$), 147.9 (C3$_A$), 181.9 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 153.1385 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: *m/z* (%) = 370 (100, [Anion]$^{2-}$), 891.1975 (15, ber. für $C_{37}H_{55}Cl_2N_4O_6PdS_2$: 891.1980, [Anion+Kation]$^-$), 1043.3268 (2, ber. für $C_{46}H_{71}Cl_2N_6O_6PdS_2$: 1043.3294, [Anion+2Kation–H]$^-$).

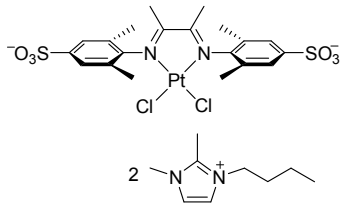
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 2929 (w), 2869 (w), 1586 (w), 1537 (w), 1462 (w), 1416 (w), 1382 (w), 1193 (s), 1070 (m), 1032 (s), 1012 (m), 885 (w), 748 (w), 657 (w), 635 (vs), 539 (w), 523 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{46}H_{72}Cl_2N_6O_6PdS_2$ (1046.56 g/mol) ber. C 52.79, H 6.93, N 8.03, S 6.13%;
gef. C 50.54, H 6.73, N 7.78, S 5.63%.

AAV 9 zur Darstellung von Platindichloridokomplexen der DAD^S-Liganden

Ein Gemisch aus dem gewünschten DAD^S-Liganden (0.1 mmol, 1.0 eq) und dem ZEISE-Dimer [{PtCl(C_2H_4)}$_2$(μ-Cl)$_2$] (0.05 mmol, 0.5 eq) wird für drei Tage bei Raumtemperatur in 10 mL Methanol gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bis zur Trockne eingeengt

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-dichlorido-{*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-k^2*N,N*'}-platin(II) ([BMMIM]$_2$[PtCl$_2$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)], 43)



Gemäß AAV 9 wurden 76 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**36**) mit 29 mg (0.05 mmol, 0.5 eq) [{PtCl(C_2H_4)}$_2$(μ-Cl)$_2$] umgesetzt.

Ausbeute: 93 mg (91%) dunkel orangefarbenes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.27 (psext, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C8$_K$-H), 1.68 (pquint, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C7$_K$-H), 1.76 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.22 (s, 12H, C7$_A$-H), 2.57 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.74 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 7.39 (s, 4H, C5$_A$-H), 7.62 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 2.0 Hz, C4$_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 2.0 Hz, C5$_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.4 (C9$_K$), 17.2 (C7$_A$), 18.8 (C8$_K$), 19.3 (C2$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 125.0 (C5$_A$), 129.4 (C4$_A$), 143.1 (C6$_A$), 144.2 (C2$_K$), 147.3 (C3$_A$), 180.1 (C1$_A$) ppm.

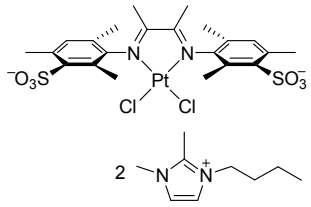
^{195}Pt-NMR (86 MHz, DMSO-d_6): δ = –2193 ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: m/z (%) = 357.4969 (100, ber. für $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O_6PtS_2$: 357.4978, [Anion]$^{2-}$), 868.1328 (18, ber. für $C_{29}H_{39}Cl_2N_4O_6PtS_2$: 868.1341, [Anion+Kation]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2871 (w), 1587 (w), 1537 (w), 1458 (br w), 1383 (w), 1237 (w), 1192 (br s), 1105 (m), 1037 (s), 880 (w), 754 (w), 722 (w), 668 (m), 632 (vs), 618 (m), 556 (w), 525 (w), 461 (w), 443 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{38}H_{56}Cl_2N_6O_6PtS_2$ (1023.00 g/mol) ber. C 44.61, H 5.52, N 8.22, S 6.27%;
gef. C 44.90, H 5.71, N 8.29, S 6.03%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-dichlorido-{*N*,*N*′-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-platin(II) ([BMMIM]$_2$[PtCl$_2$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)], 44)



Gemäß AAV 9 wurden 79 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S] (**38**) mit 29 mg (0.05 mmol, 0.5 eq) [{PtCl(C$_2$H$_4$)}$_2$(μ-Cl)$_2$] umgesetzt.

Ausbeute: 100 mg (95%) dunkel orangefarbenes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.27 (psext, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C8$_K$-H), 1.67 (pquint, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 1.71 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.16, 2.46, 2.56 (3×s, 3×6H, C9$_A$-H, C10$_A$-H und C11$_A$-H), 2.57 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.74 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 6.94 (s, 2H, C7$_A$-H), 7.62 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 2.0 Hz, C4$_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 2.0 Hz, C5$_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.4 (C9$_K$), 15.6 (C9$_A$), 17.2 (C11$_A$), 18.8 (C8$_K$), 19.1 (C2$_A$), 22.9 (C10$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 128.6, 129.0 (C4$_A$ und C8$_A$), 130.5 (C7$_A$), 135.3 (C6$_A$), 142.0 (C5$_A$), 144.0 (C3$_A$), 144.2 (C2$_K$), 180.3 (C1$_A$) ppm.

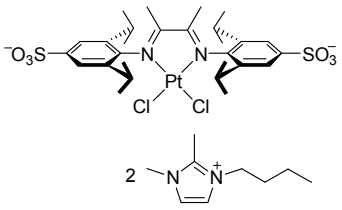
^{195}Pt-NMR (86 MHz, DMSO-d_6): δ = –2192 ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 153.1388 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: m/z (%) = 371.5128 (100, ber für $C_{22}H_{26}Cl_2N_2O_6PtS_2$: 371.5134, [Anion]$^{2-}$), 896.1613 (22, ber. für $C_{31}H_{43}Cl_2N_4O_6PtS_2$: 896.1654, [Anion+Kation]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2930 (w), 2871 (w), 1587 (w), 1537 (w), 1452 (w), 1379 (w), 1338 (w), 1192 (br vs), 1136 (m), 1053 (s), 1020 (m), 986 (m), 863 (w), 751 (w), 708 (m), 691 (m), 666 (m), 640 (s), 613 (m), 578 (m), 558 (m), 544 (m), 523 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{40}H_{60}Cl_2N_6O_6PtS_2$ (1051.06 g/mol) ber. C 45.71, H 5.75, N 8.00, S 6.10%; gef. C 44.71, H 5.76, N 7.84, S 5.46%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-dichlorido-{*N*,*N*'-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*'}-platin(II) ([BMMIM]$_2$[PtCl$_2$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)], 45)



Gemäß AAV 9 wurden 78 mg (0.09 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S] (**38**) mit 28 mg (0.05 mmol, 0.5 eq) [{PtCl(C_2H_4)}$_2$(μ-Cl)$_2$] umgesetzt.

Ausbeute: 83 mg (81%) braunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.17 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C8a$_A$-H), 1.27 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, C8$_K$-H), 1.31 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, C8b$_A$-H), 1.67 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 1.87 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.57 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.11 (sept, 4H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C7$_A$-H), 3.73 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C6$_K$-H), 7.50 (s, 4H, C5$_A$-H), 7.61 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C4$_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C5$_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.3 (C9$_K$), 18.8 (C8$_K$), 20.4 (C2$_A$), 23.2 (C8a$_A$), 23.5 (C8b$_A$), 27.6 (C7$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.7 (C5$_A$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 139.4 (C4$_A$), 140.4 (C6$_A$), 144.2 (C2$_K$), 148.2 (C3$_A$), 180.9 (C1$_A$) ppm.

^{195}Pt-NMR (86 MHz, DMSO-d_6): δ = –2169 ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1385 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$); neg.: *m*/*z* (%) = 415 (100, [Anion]$^{2-}$), 829 (16, [Anion+H]$^-$), 980.2534 (10, ber. für $C_{37}H_{55}Cl_2N_4O_6PtS_2$: 980.2593, [Anion+Kation]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2929 (w), 2868 (w), 1586 (w), 1537 (w), 1462 (w), 1418 (w), 1385 (w), 1363 (w), 1332 (w), 1193 (br s), 1070 (m), 1033 (s), 1014 (m), 943 (w), 886 (w), 830 (w), 750 (w), 652 (w), 636 (vs), 565 (w), 539 (w), 524 (w), 480 (w) cm^{-1}.

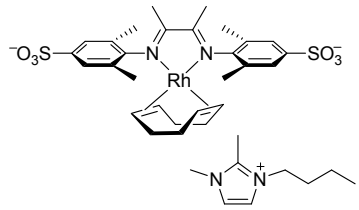
CHN: $C_{46}H_{72}Cl_2N_6O_6PtS_2$ (1135.22 g/mol) ber. C 48.67, H 6.39, N 7.40, S 5.65%; gef. C 47.50, H 6.31, N 7.13, S 5.26%.

AAV 10 zur Darstellung von Rhodium-COD-Komplexen der DAD^S-Liganden

Ein Gemisch aus Silbertetrafluoroborat (0.1-0.2 mmol, 1.0 eq) und [{Rh(COD)}$_2$(μ-Cl)$_2$] (0.05-0.1 mmol, 0.5 eq) wird in 10 mL Acetonitril für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Silberchlorid wird mittels eines Spritzenfilters (PTFE, 0.45 μm) entfernt und die Lösung wird zu einer Suspension des gewünschten DAD^S-Liganden (0.1-0.2 mmol, 1.0 eq) in 20 mL Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird mit

Dichlormethan/Diethylether (1:1, jeweils 5-10 mL) aufgenommen und filtriert. Der erhaltene Feststoff wird mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

1-*n*-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-{η^4-(*Z*,*Z*)-cycloocta-1,5-dien}-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-rhodium(I) ([BMMIM][Rh(COD)(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)], 46)



Gemäß AAV 10 wurden 29 mg (0.15 mmol, 1.0 eq) $AgBF_4$, 36 mg (0.07 mmol, 0.5 eq) [{Rh(COD)}$_2$(μ-Cl)$_2$] und 109 mg (0.14 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**36**) umgesetzt.

Ausbeute: 67 mg (57%) olivgrünes Pulver.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C9$_K$-H), 1.28 (psext, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_K$-H), 1.68 (pquint, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C7$_K$-H), 1.82-1.88 (m, 4H, Cβ$_A$-Ha), 2.12 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.27-2.34 (m, 4H, Cβ$_A$-Hb), 2.33 (s, 12H, C7$_A$-H), 2.58 (s, 3H, C10$_K$-H), 3.44 (br s, 4H, Cα$_A$-H), 3.74 (s, 3H, C11$_K$-H), 4.10 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C6$_K$-H), 7.44 (s, 4H, C5$_A$-H), 7.61 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C4$_K$-H), 7.65 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, C5$_K$-H) ppm.

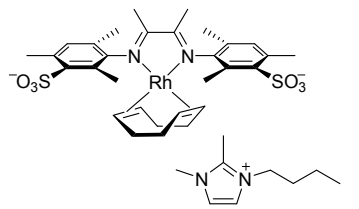
^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.4 (C9$_K$), 17.5 (C7$_A$), 18.8 (C8$_K$), 19.3 (C2$_A$), 29.8(Cβ$_A$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 89.2 (d, $^1J_{RhC}$ = 11.5 Hz, Cα$_A$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 125.7 (C5$_A$), 127.7 (C4$_A$), 141.2 (C6$_A$), 144.2 (C2$_K$), 147.2 (C3$_A$), 181.7 (C1$_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1385 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 225 (23, [Anion–Rh(COD)]$^{2-}$), 661.0899 (100, ber. für $C_{28}H_{34}N_2O_6RhS_2$: 661.0919, [Anion]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 1466 (w), 1430 (w), 1380 (w), 1237 (w), 1216 (s), 1195 (vs), 1151 (w), 1109 (m), 1038 (s), 1010 (m), 994 (m), 968 (m), 880 (w), 650 (s), 633 (s), 619 (s), 555 (w), 524 (w), 429 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{37}H_{51}N_4O_6RhS_2$ (814.86 g/mol) ber. C 54.54, H 6.31, N 6.88, S 7.87%;
gef. C 53.03, H 6.38, N 6.77, S 7.34%.

1-*n*-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-{η^4-(*Z*,*Z*)-cycloocta-1,5-dien}-{*N*,*N*′-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-rhodium(I) ([BMMIM][Rh(COD)(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)], 47)



Gemäß AAV 10 wurden 32 mg (0.16 mmol, 1.1 eq) $AgBF_4$, 38 mg (0.08 mmol, 0.5 eq) [{Rh(COD)}$_2$(μ-Cl)$_2$] und 119 mg (0.15 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S] (**38**) umgesetzt.

Ausbeute: 105 mg (83%) grünlich-braunes Pulver.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C9$_K$-H), 1.28 (psext, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, C8$_K$-H), 1.68 (pquint, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 1.77-1.91 (m, 4H, Cβ$_A$-Ha), 2.10 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.21-2.30 (m, 4H, Cβ$_A$-Hb), 2.27, 2.28 (2×s, 6H, C11$_A$-H, Konformere), 2.54 (s, 6H, C10$_A$-H), 2.56 (s, 6H, C9$_A$-H), 2.58 (s, 3H, C10$_K$-H), 3.32 (br s, 2H, Cα$_A$-H), 3.51 (br s, 2H, Cα'$_A$-

H), 3.74 (s, 3H, $C11_K$-H), 4.10 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C6_K$-H), 7.01 (s, 2H, $C7_A$-H), 7.61 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, $C4_K$-H), 7.65 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, $C5_K$-H) ppm.

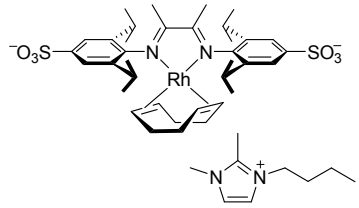
^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 ($C10_K$), 13.4 ($C9_K$), 16.2, 16.3 ($C9_A$, Konformere), 17.49, 17.53 ($C11_A$, Konformere), 18.9 ($C8_K$), 19.2 ($C2_A$), 22.8 ($C10_A$), 29.4, 29.8, 30.2 ($C\beta_A$ und $C\beta'_A$, Konformere), 31.2 ($C7_K$), 34.6 ($C11_K$), 47.3 ($C6_K$), 88.7 (d, $^1J_{RhC}$ = 11.7 Hz, $C\alpha_A$), 89.2 (d, $^1J_{RhC}$ = 11.7 Hz, $C\alpha'_A$), 120.9 ($C5_K$), 122.3 ($C4_K$), 126.6, 126.7 ($C4_A$, Konformere), 127.2, 127.3 ($C8_A$, Konformere), 131.3 ($C7_A$), 134.9 ($C6_A$), 140.0 ($C5_A$), 144.2 ($C2_K$), 144.6 ($C3_A$), 181.6 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1385 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 239 (7, $[Anion–Rh(COD)]^{2-}$), 689.1202 (100, ber. für $C_{30}H_{38}N_2O_6RhS_2$: 689.1232, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2928 (w), 1536 (w), 1450 (w), 1379 (w), 1243 (w), 1198 (vs), 1053 (s), 1020 (m), 993 (m), 848 (w), 773 (w), 751 (w), 707 (m), 686 (m), 663 (s), 631 (s), 577 (w), 558 (m), 541 (m), 523 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{39}H_{55}N_4O_6RhS_2$ (842.91 g/mol) ber. C 55.57, H 6.58, N 6.65, S 7.61%;
gef. C 53.32, H 6.60, N 7.04, S 6.61%.

1-*n*-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-{η⁴-(*Z*,*Z*)-cycloocta-1,5-dien}-{*N*,*N*'-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*'}-rhodium(I) ([BMMIM][Rh(COD)(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)], 48)



Gemäß AAV 10 wurden 39 mg (0.20 mmol, 1.0 eq) $AgBF_4$, 49 mg (0.10 mmol, 0.5 eq) $[\{Rh(COD)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ und 170 mg (0.20 mmol, 1.0 eq) $[BMMIM]_2$[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S] (**39**) umgesetzt.

Ausbeute: 151 mg (57%) grünlich-braunes Pulver.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C9_K$-H), 1.17 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $C8a_A$-H), 1.28 (psext, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $C8_K$-H), 1.46 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $C8b_A$-H), 1.68 (pquint, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C7_K$-H), 1.85-1.90 (m, 4H, $C\beta_A$-Ha), 2.18-2.24 (m, 4H, $C\beta_A$-Hb), 2.34 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.58 (s, 3H, $C10_K$-H), 3.28 (sept, 4H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $C7_A$-H), 3.53 (br s, 4H, $C\alpha_A$-H), 3.75 (s, 3H, $C11_K$-H), 4.11 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C6_K$-H), 7.56 (s, 4H, $C5_A$-H), 7.62 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, $C4_K$-H), 7.65 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, $C5_K$-H) ppm.

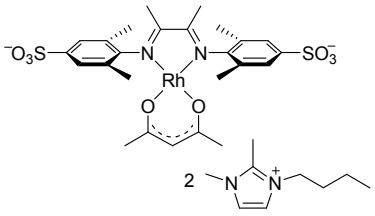
^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 ($C10_K$), 13.4 ($C9_K$), 18.8 ($C8_K$), 21.3 ($C2_A$), 23.0 ($C8b_A$), 24.6 ($C8a_A$), 28.4 ($C7_A$), 29.4 ($C\beta_A$), 31.1 ($C7_K$), 34.6 ($C11_K$), 47.2 ($C6_K$), 88.7 (d, $^1J_{RhC}$ = 10.5 Hz, $C\alpha_A$), 120.8 ($C5_K$), 121.6 ($C5_A$), 122.3 ($C4_K$), 138.1, 138.4 ($C4_A$ und $C6_A$), 144.2 ($C2_K$), 148.3 ($C3_A$), 182.0 ($C1_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 282 (21, $[Anion–Rh(COD)]^{2-}$), 773.2143 (100, ber. für $C_{36}H_{50}N_2O_6RhS_2$: 773.2171, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2929 (w), 2872 (w), 1463 (w), 1437 (w), 1381 (w), 1200 (s), 1152 (w), 1070 (m), 1034 (s), 1009 (m), 993 (w), 886 (w), 754 (w), 657 (w), 636 (s), 539 (w), 522 (w), 484 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{45}H_{67}N_4O_6RhS_2$ (927.07 g/mol) ber. C 58.30, H 7.28, N 6.04, S 6.92%; gef. C 56.30, H 7.20, N 6.36, S 6.08%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-(acetylacetonato-κ²*O,O'*)-{*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N,N'*}-rhodium(I) ([BMMIM]$_2$[Rh(acac)(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)], 49)



Ein Gemisch aus 153 mg (0.20 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**36**) und 90 mg (0.21 mmol, 1.1 eq) [Rh(acac)(COE)$_2$] wurde mit 15 mL Acetonitril versetzt und über Nacht bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bis zur Trockne eingeengt, das Rohprodukt wurde mit Diethylether digeriert und im Feinvakuum getrocknet.

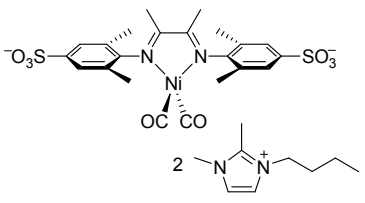
Ausbeute: 180 mg (93%) rostrotes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.30 (s, 6H, C2$_A$-H), 0.93 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C9$_K$-H), 1.33 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C8$_K$-H), 1.53 (s, 6H, C(O)CH$_{3,A}$), 1.73 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, C7$_K$-H), 2.27 (s, 12H, C7$_A$-H), 2.51 (s, 6H, C10$_K$-H), 3.71 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.04 (s, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C6$_K$-H), 4.79 (s, 1H, C(O)CH$_A$), 7.33 (s, 4H, C4$_K$-H und C5$_K$-H), 7.57 (s, 4H, C5$_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 10.1 (C10$_K$), 13.8 (C9$_K$), 18.4 (C2$_A$), 18.6 (C7$_A$), 20.1 (C8$_K$), 27.0 (C(O)*C*H$_{3,A}$), 32.3 (C7$_K$), 35.7 (C11$_K$), 48.9 (C6$_K$), 98.9 (C(O)*C*H$_A$), 121.6 (C5$_K$), 123.3 (C4$_K$), 125.9 (C5$_A$), 131.1 (C4$_A$), 145.4 (C2$_K$), 146.6 (C6$_A$), 152.2 (C3$_A$), 162.5 (C1$_A$), 184.1 (C=O$_A$) ppm.

7.3.6 Darstellung von DAD^S-Carbonylkomplexen

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-dicarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N,N'*}-nickel(0) ([BMMIM]$_2$[Ni(CO)$_2$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)], 50)



Zu einer Suspension von 120 mg (0.16 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**36**) in 25 mL Acetonitril wurden etwa 30 mg (0.18 mmol, 1.1 eq) Nickeltetracarbonyl gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 4 d gerührt, dabei wurde nach 3 d erneut [Ni(CO)$_4$] zugegeben (etwa 20 mg). Die resultierende tiefrote Lösung wurde von wenig hellem Niederschlag abgetrennt, bis zur Trockne eingeengt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: nicht bestimmt, schwarzrotes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.27 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_K$-H), 1.68 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 1.96 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.05 (s, 12H, C7$_A$-

H), 2.57 (s, 6H, $C10_K$-H), 3.74 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C6_K$-H), 7.41 (s, 4H, $C5_A$-H), 7.62 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, $C4_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, $C5_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 ($C10_K$), 13.3 ($C9_K$), 17.0 ($C7_A$), 17.4 ($C2_A$), 18.8 ($C8_K$), 31.1 ($C7_K$), 34.6 ($C11_K$), 47.2 ($C6_K$), 120.8 ($C5_K$), 122.2 ($C4_K$), 125.5 ($C5_A$), 125.7 ($C4_A$), 144.1 ($C2_K$), 144.8 ($C6_A$), 148.6 ($C3_A$), 163.6 ($C1_A$), 196.5 (CO_A) ppm.

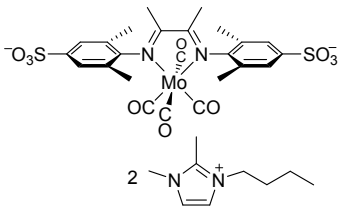
ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 153.1384 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, $[Kation]^+$);
neg.: m/z (%) = 225.0461 (100, ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_6S_2$: 225.0465, $[Anion–Ni(CO)_2]^{2-}$), 233 (15), 603 (12, $[Anion–Ni(CO)_2+Kation]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3122 (w), 2960 (w), 2870 (w), 1984 (s, CO), 1916 (s, CO), 1664 (w), 1583 (w), 1536 (w), 1506 (w), 1463 (m), 1421 (m), 1380 (m), 1321 (w), 1273 (w), 1191 (s, SO_3), 1141 (m), 1108 (m), 1038 (s, SO_3), 1001 (w), 892 (w), 787 (m), 721 (m), 647 (s), 629 (s), 558 (w), 493 (w), 448 (m) cm^{-1}.

AAV 11 zur Darstellung von Molybdäntetracarbonylkomplexen der DAD^S-Liganden

Der gewünschte DAD^S-Ligand (1.0 eq) und Molybdänhexacarbonyl (1.1 eq) werden in 1,2-Dichlorethan suspendiert und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird bis zur Trockne eingeengt, das so erhaltene Rohprodukt mit Diethylether digeriert und im Vakuum getrocknet. Falls erforderlich, kann aus Dichlormethan umkristallisiert werden.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-tetracarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-molybdän(0) ([BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)], 51)



Gemäß AAV 11 wurden 1.16 g (1.53 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**36**) mit 438 mg (1.65 mmol, 1.1 eq) Molybdänhexacarbonyl umgesetzt.

Ausbeute: 1.23 g (83%) dunkelviolettes Pulver

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.90 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C9_K$-H), 1.27 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C8_K$-H), 1.68 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C7_K$-H), 2.11 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.19 (s, 12H, $C7_A$-H), 2.57 (s, 6H, $C10_K$-H), 3.74 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $C6_K$-H), 7.42 (s, 4H, $C5_A$-H), 7.62 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, $C4_K$-H), 7.65 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, $C5_K$-H) ppm.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.93 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C9_K$-H), 1.33 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C8_K$-H), 1.72 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 732 Hz, $C7_K$-H), 2.08 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.23 (s, 12H, $C7_A$-H), 2.50 (s, 6H, $C10_K$-H), 3.69 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.03 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C6_K$-H), 7.30 (br s, 4H, $C4_K$-H und $C5_K$-H), 7.55 (s, 4H, $C5_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.2 ($C10_K$), 13.4 ($C9_K$), 17.7 ($C7_A$), 18.8 ($C8_K$), 19.3 ($C2_A$), 31.2 ($C7_K$), 34.7 ($C11_K$), 47.3 ($C6_K$), 120.9 ($C5_K$), 122.3 ($C4_K$), 126.0 ($C4_A$ und $C5_A$), 144.2 ($C2_K$), 145.5 ($C6_A$), 148.1 ($C3_A$), 172.7 ($C1_A$), 205.5 ($CO_{A,trans}$), 221.9 ($CO_{A,cis}$) ppm.

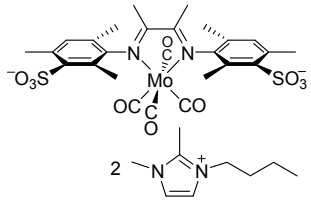
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 10.3 ($C10_K$), 13.8 ($C9_K$), 18.5 ($C7_A$), 20.0 ($C2_A$), 20.1 ($C8_K$), 32.3 ($C7_K$), 36.0 ($C11_K$), 49.0 ($C6_K$), 122.0 ($C5_K$), 123.5 ($C4_K$), 127.2 ($C5_A$), 127.8 ($C4_A$), 145.4 ($C2_K$), 147.0 ($C6_A$), 149.7 ($C3_A$), 173.0 ($C1_A$), 206.5 ($CO_{A,trans}$), 223.5 ($CO_{A,cis}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 315 (44, $[Anion–CO]^{2–}$), 329.9884 (100, ber. für $C_{24}H_{22}MoN_2O_{10}S_2$: 329.9890, $[Anion]^{2–}$), 813.1143 (25, ber. für $C_{33}H_{39}MoN_4O_{10}S_2$: 813.1167, $[Anion+Kation]^–$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3103 (w), 2930 (w), 1996 (m, CO), 1882 (s, CO), 1855 (vs, CO), 1588 (w), 1539 (w), 1500 (w), 1463 (w), 1379 (w), 1319 (w), 1274 (w), 1238 (w), 1197 (s), 1144 (m), 1108 (m), 1041 (s), 984 (m), 893 (w), 876 (w), 782 (w), 755 (w), 726 (w), 715 (w), 671 (w), 647 (s), 630 (vs), 615 (m), 579 (m), 557 (m), 522 (m), 462 (m), 428 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{42}H_{56}MoN_6O_{10}S_2$ (965.00 g/mol) ber. C 52.27, H 5.85, N 8.71, S 6.64%;
gef. C 50.51, H 5.79, N 8.44, S 6.67%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-tetracarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-molybdän(0) ([BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_4$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)], 52)



Gemäß AAV 11 wurden 133 mg (0.17 mmol, 1.0 eq) $[BMMIM]_2[2,4,6\text{-}Me_3\text{-}Me\text{-}DAD^S]$ (**38**) mit 50 mg (0.19 mmol, 1.1 eq) Molybdänhexacarbonyl umgesetzt.

Ausbeute: 147 mg (88%) dunkelviolettes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.89 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C9_K$-H), 1.27 (psext, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $C8_K$-H), 1.67 (pquint, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C7_K$-H), 2.08, 2.12, 2.40, 2.55 (4×s, 4×6H, $C2_A$-H und C9-11_A-H), 2.57 (s, 6H, $C10_K$-H), 3.74 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.10 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $C6_K$-H), 6.98 (s, 2H, $C7_A$-H), 7.63 (br s, 2H, $C4_K$-H), 7.66 (br s, 2H, $C5_K$-H) ppm.

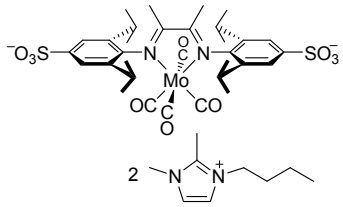
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.4 ($C10_K$), 13.4 ($C9_K$), 16.4, 17.8 ($C9_A$ und $C11_A$), 18.8 ($C8_K$), 19.3 ($C2_A$), 22.9 ($C10_A$), 31.2 ($C7_K$), 35.0 ($C11_K$), 47.4 ($C6_K$), 121.0 ($C5_K$), 122.4 ($C4_K$), 125.4, 125.7, 131.4, 133.0 ($C4_A$ und C6-8_A), 144.2 ($C2_K$), 144.6, 146.9 ($C3_A$ und $C5_A$), 172.5 ($C1_A$), 205.8 ($CO_{A,trans}$), 222.0 ($CO_{A,cis}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, $[Kation]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 240 (22, $[Anion–Mo(CO)_4]^{2–}$), 331 (62, $[Anion–CO]^{2–}$), 344 (100, $[Anion]^{2–}$), 841.1436 (18, ber. für $C_{35}H_{43}MoN_4O_{10}S_2$: 841.1469, $[Anion+Kation]^–$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2958 (w), 2928 (w), 2871 (w), 2001 (m, CO), 1877 (s, CO), 1840 (s, CO), 1743 (w), 1586 (w), 1536 (w), 1454 (w), 1378 (w), 1238 (w), 1190 (vs, SO_3), 1134 (w), 1051 (s, SO_3), 1015 (m), 996 (m), 980 (m), 748 (w), 703 (w), 688 (m), 664 (m), 632 (s), 577 (m), 556 (m), 541 (m), 525 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{44}H_{60}MoN_6O_{10}S_2$ (993.05 g/mol) ber. C 53.22, H 6.09, N 8.46%;
gef. C 48.23, H 6.25, N 8.32%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-tetracarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N*'}-molybdän(0) ([BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_4$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)], 53)



Gemäß AAV 11 wurden 138 mg (0.16 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S] (**39**) mit 43 mg (0.16 mmol, 1.0 eq) Molybdänhexacarbonyl umgesetzt.

Ausbeute: nicht bestimmt, violettes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.93 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C9_K$-H), 1.17 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $C8a_A$-H), 1.33 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C8_K$-H), 1.35 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $C8b_A$-H), 1.72 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C7_K$-H), 2.12 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.49 (s, 6H, $C10_K$-H), 3.00 (sept, 4H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $C7_A$-H), 3.69 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.03 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C6_K$-H), 7.30 (br s, 4H, $C4_K$-H und $C5_K$-H), 7.66 (s, 4H, $C5_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 10.4 ($C10_K$), 13.8 ($C9_K$), 20.1 ($C8_K$), 21.7 ($C2_A$), 24.9 ($C8a_A$), 25.0 ($C8b_A$), 28.7 ($C7_A$), 32.3 ($C7_K$), 36.1 ($C11_K$), 49.1 ($C6_K$), 122.1 ($C5_K$), 123.0 ($C5_A$), 123.6 ($C4_K$), 138.7 ($C4_A$), 145.4 ($C6_A$), 146.6 ($C2_K$), 148.2 ($C3_A$), 174.0 ($C1_A$), 205.4 ($CO_{A,trans}$), 223.5 ($CO_{A,cis}$) ppm.

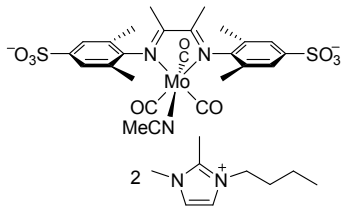
ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: *m/z* (%) = 281 (100, [Anion–Mo(CO)$_4$]$^{2-}$), 372 (18, [Anion–CO]$^{2-}$), 386 (76, [Anion]$^{2-}$), 715 (31, [Anion–Mo(CO)$_4$+Kation]$^-$), 925.2382 (33, ber. für $C_{41}H_{55}MoN_4O_{10}S_2$: 925.2419, [Anion+Kation]$^-$).

CHN: $C_{50}H_{72}MoN_6O_{10}S_2$ (1077.21 g/mol) ber. C 55.75, H 6.74, N 7.80%;
gef. C 54.09, H 6.96, N 7.85%.

AAV 12 zur Darstellung von Komplexen des Typs [BMMIM]$_2$[Mo(CO)$_3$(DAD^S)(MeCN)]

Ein Gemisch aus dem gewünschten DAD^S-Liganden (0.2 mmol, 1.0 eq) und [Mo(CO)$_3$(MeCN)$_3$] (0.2 mmol, 1.1 eq) wird in 20 mL Acetonitril über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und im Vakuum getrocknet.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*fac*-tricarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N*'}-acetonitril-molybdän(0) ([BMMIM]$_2$*fac*-[Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD^S)(MeCN)], 54)



Gemäß AAV 12 wurden 152 mg (0.20 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-Me$_2$-Me-DAD^S] (**36**) mit 63 mg (0.21 mmol, 1.1 eq) [Mo(CO)$_3$(MeCN)$_3$] umgesetzt.

Ausbeute: 182 mg (93%) leuchtend blaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.93 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C9_K$-H), 1.33 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $C8_K$-H), 1.72 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C7_K$-H), 1.96 (s, 3H, CH_3CN), 2.04 (s, 6H, $C2_A$-H), 2.13, 2.24 (2×s, 2×6H, $C7_A$-H und $C7'_A$-H), 2.49 (s, 6H, $C10_K$-H),

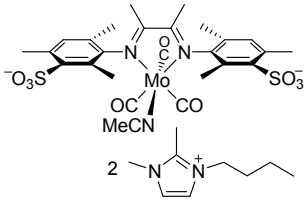
3.68 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.03 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C6_K$-H), 7.30 (br s, 4H, $C4_K$-H und $C5_K$-H), 7.47 (s, 2H, $C5_A$-H), 7.52 (s, 2H, $C5'_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3CN): δ = 10.1 ($C10_K$), 13.8 ($C9_K$), 18.5, 19.4 ($C7_A$ und $C7'_A$), 19.9 ($C2_A$), 20.1 ($C8_K$), 32.3 ($C7_K$), 35.8 ($C11_K$), 48.9 ($C6_K$), 121.8 ($C5_K$), 123.3 ($C4_K$), 126.9, 127.0, 128.1, 129.0 ($C4_A$, $C4'_A$, $C5_A$ und $C5'_A$), 145.4 ($C6_A$), 146.4 ($C2_K$), 150.9 ($C3_A$), 171.7 ($C1_A$), 217.3 (CO_A), 231.5 (CO_A) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 153.1387 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: m/z (%) = 225 (67, [Anion–$Mo(CO)_3(MeCN)$]$^{2-}$), 316 (100, [Anion–MeCN]$^-$), 784 (6, [Anion–MeCN+Kation]$^-$).

CHN: $C_{43}H_{59}MoN_7O_9S_2$ (978.04 g/mol) ber. C 52.81, H 6.08, N 10.02%;
gef. C 52.70, H 6.36, N 10.19%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*fac*-tricarbonyl-{*N*,*N*'-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*'}-acetonitril-molybdän(0) ([BMMIM]$_2$*fac*-[Mo(CO)$_3$(2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S)(MeCN)], 55)



Gemäß AAV 12 wurden 128 mg (0.16 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,4,6-Me$_3$-Me-DAD^S] (**38**) mit 54 mg (0.18 mmol, 1.1 eq) [Mo(CO)$_3$(MeCN)$_3$] umgesetzt.

Ausbeute: 146 mg (89%) dunkelblaues Pulver.

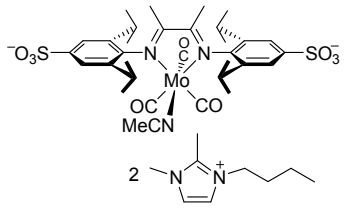
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.93 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C9_K$-H), 1.32 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C8_K$-H), 1.72 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $C7_K$-H), 1.96 (s, 3H, CH_3CN), 1.97, 1.98, 2.08, 2.17 (4×s, 4×3H, $CH_{3,A}$), 2.37, 2.38 (2×s, 3H, $CH_{3,A}$, Konformere), 2.49 (s, 6H, $C10_K$-H), 2.50, 2.51 (2×s, 3H, $CH_{3,A}$, Konformere), 2.62 (s, 6H, $CH_{3,A}$), 3.69 (s, 6H, $C11_K$-H), 4.03 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C6_K$-H), 6.94 (s, 1H, $C7_A$-H), 6.98 (s, 1H, $C7'_A$-H), 7.30 (s, 4H, $C4_K$-H und $C5_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 10.1 ($C10_K$), 13.8 ($C9_K$), 16.7, 16.8, 17.4, 17.8, 18.6, 18.7, 19.5, 19.6, 20.0 ($C2_A$, $C9_A$ und $C11_A$, Konformere), 20.1 ($C8_K$), 23.6 ($C10_A$), 32.3 ($C7_K$), 35.8 ($C11_K$), 49.0 ($C6_K$), 121.8 ($C5_K$), 123.3 ($C4_K$), 127.0, 127.3, 127.4, 127.6, 127.9, 128.3, 128.8, 132.3, 132.5, 134.2, 134.3 ($C_{arom,A}$, Konformere), 145.4 ($C2_K$), 145.5, 145.7, 149.5, 150.0 ($C_{arom,A}$, Konformere), 171.8, 171.9, 172.2, 172.4 ($C1_A$, Konformere) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: m/z (%) = 239 (100, [Anion–$Mo(CO)_3(MeCN)$]$^{2-}$), 282 (35), 330.0067 (28, ber. für $C_{25}H_{26}MoN_2O_9S_2$: 330.0072, [Anion–MeCN]$^{2-}$), 813.1498 (2, ber. für $C_{34}H_{43}MoN_4O_9S_2$: 813.1531, [Anion–MeCN+Kation]$^-$).

CHN: $C_{45}H_{63}MoN_7O_9S_2$ (1006.09 g/mol) ber. C 53.72, H 6.31, N 9.75%;
gef. C 51.94, H 6.43, N 9.73%.

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*fac*-tricarbonyl-{*N*,*N'*-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*'}-acetonitril-molybdän(0) ([BMMIM]$_2$*fac*-[Mo(CO)$_3$(2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S)(MeCN)], 56)



Gemäß AAV 12 wurden 157 mg (0.18 mmol, 1.0 eq) [BMMIM]$_2$[2,6-*i*Pr$_2$-Me-DAD^S] (**39**) mit 60 mg (0.20 mmol, 1.1 eq) [Mo(CO)$_3$(MeCN)$_3$] umgesetzt, dabei wurde das Reaktionsgemisch zur Beschleunigung der Reaktion auf 60 °C erwärmt.

Ausbeute: 175 mg (89%) leuchtend blaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 0.93 (t, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C9$_K$-H), 1.07 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, C8a$_A$-H), 1.19 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, C8b$_A$-H), 1.26 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C8c$_A$-H), 1.33 (psext, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_K$-H), 1.36 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C8d$_A$-H), 1.73 (pquint, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 1.96 (s, 6H, 2×CH_3CN), 2.09 (s, 6H, C2$_A$-H), 2.49 (s, 6H, C10$_K$-H), 2.98-3.14 (m, 4H, C7$_A$-H), 3.69 (s, 6H, C11$_K$-H), 4.03 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C6$_K$-H), 7.30 (s, 4H, C4$_K$-H und C5$_K$-H), 7.58 (d, 2H, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, C5$_A$-H), 7.63 (d, 2H, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, C5'$_A$-H) ppm.

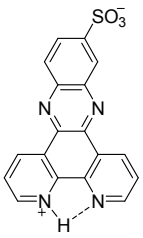
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 10.1 (C10$_K$), 13.8 (C9$_K$), 20.1 (C8$_K$), 21.9 (C2$_A$), 24.4, 24.6, 24.7, 25.2 (C8a-d$_A$-H), 28.6, 28.7 (C7$_A$ und C7'$_A$), 32.3 (C7$_K$), 35.8 (C11$_K$), 49.0 (C6$_K$), 121.9 (C5$_K$), 122.5, 122.7 (C5$_A$ und C5'$_A$), 123.3 (C4$_K$), 139.2, 139.6, 147.6, 148.4 (C2$_K$, C3$_A$, C4$_A$ und C6$_A$), 172.4 (C1$_A$), 224.2 (CO$_A$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1386 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 282 (100, [Anion–Mo(CO)$_3$(MeCN)]$^{2-}$), 372 (14, [Anion–MeCN]$^-$), 716 (33, [Anion–Mo(CO)$_3$(MeCN)+Kation]$^-$), 897.2451 (8, ber. für $C_{40}H_{55}MoN_4O_9S_2$: 897.2470, [Anion–MeCN+Kation]$^-$).

CHN: $C_{51}H_{75}MoN_7O_9S_2$ (1090.25 g/mol) ber. C 56.18, H 6.93, N 8.99%;
gef. C 54.37, H 6.56, N 9.08%.

7.3.7 Darstellung von dppz^S-Salzen und -Komplexen

Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonsäure (Hdppz^S, 57)



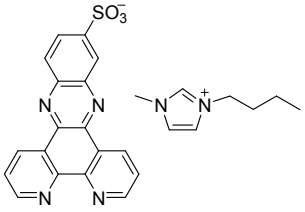
Geringfügig modifizierte Literaturvorschrift:[161] In einer Mischung aus Wasser und Ethanol (jeweils 40 mL) wurden 3.01 g (13.2 mmol, 1.0 eq) Phenanthrolin-5,6-dion und 2.50 g (13.3 mmol, 1.0 eq) 3,4-Diaminobenzensulfonsäure gelöst. Zur Vervollständigung der bereits bei Raumtemperatur einsetzenden Reaktion wurde die Mischung für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.71 g (98%) weißes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, TFA-*d*): δ = 8.43-8.51 (m, 4H, C2-H, C7-H, C12-H und C13-H), 8.86 (s, 1H, C10-H), 9.34-9.43 (m, 2H, C3-H und C6-H), 10.20 (pt, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C1-H und C8-H) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 1612 (w), 1521 (w), 1446 (w), 1246 (m), 1169 (m), 1084 (m), 1025 (m), 821 (m), 725 (m), 672 (s), 616 (m), 593 (m) cm^{-1}.
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur[161] überein.

1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat ([BMIM][dppz^S], 58)

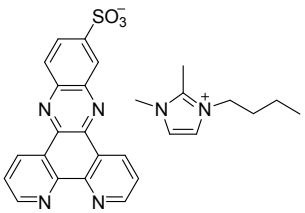


Analog zu AAV 7 wurden 102 mg (0.28 mmol, 1.0 eq) Hdppz^S (**57**) mit 0.12 mL einer 50%igen Lösung von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-methylcarbonat in Methanol (entspricht 66 mg, 0.31 mmol, 1.1 eq) in 15 mL Methanol umgesetzt.

Ausbeute: nicht bestimmt, hellbraunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.89 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C9$_K$-H), 1.19-1.31 (m, 2H, C8$_K$-H), 1.65-1.80 (m, 2H, C7$_K$-H), 3.84 (s, 3H, C10$_K$-H), 4.15 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, C6$_K$-H), 7.70, 7.77 (2×t, 2×1H, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, C4$_K$-H und C5$_K$-H), 7.96, 7.97 (2×dd, 2×1H, $^3J_{HH}$ = 4.5, 8.1 Hz, C2$_A$-H und C7$_A$-H), 8.21 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, C12$_A$-H), 8.37 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, $^5J_{HH}$ = 0.4 Hz, C13$_A$-H), 8.52 (dd, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, $^5J_{HH}$ = 0.4 Hz, C10$_A$-H), 9.11 (s, 1H, C2$_K$-H), 9.22 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 4.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, C3$_A$-H und C6$_A$-H), 9.57, 9.60 (2×dd, 2×1H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, C1$_A$-H und C8$_A$-H) ppm.
ESI-MS (MeOH): pos.: *m*/*z* (%) = 139.1230 (100, ber. für $C_8H_{15}N_2$: 139.1230, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 361.0405 (100, ber. für $C_{18}H_9N_4O_3S$: 361.0401, [Anion]$^-$).
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2957 (w), 2931 (w), 2870 (w), 1663 (m), 1570 (w), 1506 (w), 1476 (w), 1442 (w), 1401 (w), 1357 (w), 1319 (w), 1234 (w), 1198 (s), 1171 (m), 1137 (w), 1082 (m), 1069 (m), 1024 (s), 975 (w), 896 (w), 827 (w), 806 (w), 789 (w), 733 (m), 692 (w), 674 (s), 626 (m), 614 (m), 596 (s), 564 (w), 545 (w), 528 (w) cm^{-1}.
Die Probe ist laut ^{1}H-NMR-Spektrum mit ca. 35 mol-% 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-2-carboxylat verunreinigt, das neben [BMIM](MeOCO$_2$) in der verwendeten, kommerziellen Reagenzlösung vorliegt und unter den angegebenen Bedingungen nicht decarboxyliert wird.

1-*n*-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat ([BMMIM][dppz^S], 59)



Analog zu AAV 7 wurden 202 mg (0.56 mmol, 1.0 eq) Hdppz^S (**57**) mit 95 mg (0.63 mmol, 1.1 eq) 1-*n*-Butyl-2-methyliden-3-methylimidazolin umgesetzt.

Ausbeute: nicht bestimmt, dunkelbrauner Feststoff.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.89 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, C9$_K$-H), 1.27 (psext, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_K$-H), 1.67 (pquint, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, C7$_K$-H), 2.57 (s, 3H, C10$_K$-H), 3.74 (s, 3H, C11$_K$-H), 4.09 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, C6$_K$-H), 7.61, 7.64 (2×d, 2×1H, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, C4$_K$-H und C5$_K$-H), 7.92-7.97 (m, 2H, C2$_A$-H und C7$_A$-H), 8.20 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, C12$_A$-H), 8.36 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, C13$_A$-H), 8.51 (d, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, C10$_A$-

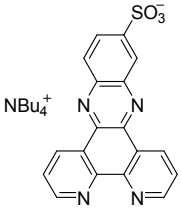
H), 9.21 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 4.5 Hz, C3$_A$-H und C6$_A$-H), 9.55 (pt, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, C1$_A$-H und C8$_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.1 (C10$_K$), 13.3 (C9$_K$), 18.8 (C8$_K$), 31.1 (C7$_K$), 34.6 (C11$_K$), 47.2 (C6$_K$), 120.8 (C5$_K$), 122.3 (C4$_K$), 124.4, 124.5, 124.8, 126.9, 128.9, 129.4, 133.0, 133.1, 140.9, 141.1, 141.2, 141.6 (C$_{arom,A}$), 144.2 (C2$_K$), 147.8, 150.3, 152.3 (C$_{arom,A}$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: *m*/*z* (%) = 153.1385 (100, ber. für $C_9H_{17}N_2$: 153.1386, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 361.0405 (100, ber. für $C_{18}H_9N_4O_3S$: 361.0401, [Anion]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2948 (w), 2872 (w), 1585 (w), 1535 (w), 1481 (w), 1447 (w), 1403 (w), 1362 (w), 1338 (w), 1235 (m), 1222 (m), 1201 (s), 1132 (w), 1084 (m), 1072 (m), 1063 (s), 893 (w), 825 (m), 804 (m), 784 (w), 741 (s), 693 (w), 674 (s), 627 (m), 617 (m), 597 (s), 562 (w), 548 (m), 526 (m), 430 (w), 418 (w) cm^{-1}.

Tetra-*n*-butylammonium-dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat ((NBu$_4$)[dppz^S], 60)



Analog zu AAV 7 wurden 444 mg (1.23 mmol, 1.0 eq) Hdppz^S (**57**) mit 1.3 mL einer einmolaren Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in Methanol (entspricht 1.30 mmol, 1.1 eq) in 50 mL Methanol umgesetzt.

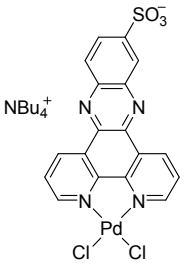
Ausbeute: 742 mg (100%) hellbraunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.92 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, C4$_K$-H), 1.29 (psext, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C3$_K$-H), 1.50-1.60 (m, 8H, C2$_K$-H), 3.15 (t, 8H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, C1$_K$-H), 7.92-7.96 (m, 2H, C2$_A$-H und C7$_A$-H), 8.21 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, C12$_A$-H), 8.35 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, C13$_A$-H), 8.51 (d, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, C10$_A$-H), 9.20 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 4.5 Hz, C3$_A$-H und C6$_A$-H), 9.55 (pt, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, C1$_A$-H und C8$_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 13.4 (C4$_K$), 19.2 (C3$_K$), 23.0 (C2$_K$), 57.5 (C1$_K$), 124.4, 124.5, 124.8, 126.9, 128.9, 129.4, 133.0, 133.1, 140.9, 141.1, 141.2, 141.6, 147.8, 150.3, 152.3 (C$_{arom,A}$) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: *m*/*z* (%) = 242.2839 (100, ber. für $C_{16}H_{36}N$: 242.2842, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 361.0407 (100, ber. für $C_{18}H_9N_4O_3S$: 361.0401, [Anion]$^-$).

Tetra-*n*-butylammonium-dichlorido-{dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat-κ^2*N*,*N*'}-palladium(II) ((NBu$_4$)[PdCl$_2$(dppz^S)], 61)



Eine Lösung aus 82 mg (0.14 mmol, 1.0 eq) (NBu$_4$)[dppz^S] (**60**) und 37 mg (0.14 mmol, 1.0 eq) [PdCl$_2$(MeCN)$_2$] in 15 mL Acetonitril wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches bis zur Trockne wurde das Rohprodukt mit Diethylether digeriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: nicht bestimmt, hellbraunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.93 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, C4$_K$-H), 1.30 (psext, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C3$_K$-H), 1.51-1.62 (m, 8H, C2$_K$-H), 3.16 (t, 8H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, C1$_K$-H), 8.27-8.33 (m, 3H, C2$_A$-H, C7$_A$-H und C12$_A$-H), 8.46 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, C13$_A$-H), 8.59 (d, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz,

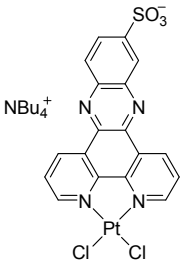
$C10_A$-H), 9.45 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 5.5 Hz, $C3_A$-H und $C6_A$-H), 9.80, 9.85 (2×dd, 2×1H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, $C1_A$-H und $C8_A$-H) ppm.

^{13}C-NMR (63 MHz, DMSO-d_6): δ = 13.4 ($C4_K$), 19.2 ($C3_K$), 23.0 ($C2_K$), 57.5 ($C1_K$), 124.8, 127.2, 129.2, 129.6, 130.8, 136.6, 136.7, 141.6, 141.8, 150.1, 151.3, 151.5 ($C_{arom,A}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 242.2841 (100, ber. für $C_{16}H_{36}N$: 242.2842, [Kation]$^+$);
neg.: m/z (%) = 361 (61, [Anion–$PdCl_2$]$^-$), 536.8806 (100, ber. für $C_{18}H_9Cl_2N_4O_3PdS$: 536.8813, [Anion]$^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 2930 (w), 2872 (w), 1493 (w), 1471 (w), 1444 (w), 1408 (w), 1358 (w), 1238 (m), 1212 (vs), 1074 (s), 1051 (m), 1027 (s), 899 (w), 880 (w), 846 (w), 817 (m), 744 (m), 724 (s), 675 (s), 629 (m), 598 (s), 573 (w), 546 (w), 529 (m), 430 (m) cm^{-1}.

Tetra-*n*-butylammonium-dichlorido-{dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat-κ^2*N*,*N*'}-platin(II) ((NBu$_4$)[PtCl$_2$(dppz^S)], 62)



Eine Lösung aus 102 mg (0.17 mmol, 1.0 eq) (NBu$_4$)[dppz^S] (**60**) und 83 mg (0.18 mmol, 1.1 eq) [$PtCl_2$(PhCN)$_2$] in 15 mL Acetonitril wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches bis zur Trockne wurde das Rohprodukt mit Diethylether digeriert und im Vakuum getrocknet.

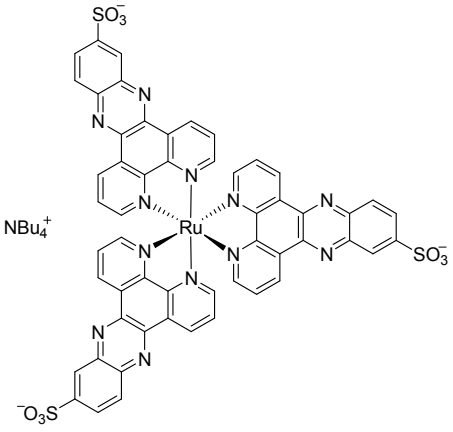
Ausbeute: nicht bestimmt, braunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.93 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $C4_K$-H), 1.30 (psext, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $C3_K$-H), 1.51-1.61 (m, 8H, $C2_K$-H), 3.16 (t, 8H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $C1_K$-H), 8.25-8.31 (m, 3H, $C2_A$-H, $C7_A$-H und $C12_A$-H), 8.45 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, $C13_A$-H), 8.58 (d, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, $C10_A$-H), 9.74-9.84 (m, 4H, $C1_A$-H, $C3_A$-H, $C6_A$-H und $C8_A$-H) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 242.2836 (100, ber. für $C_{16}H_{36}N$: 242.2842, [Kation]$^+$).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt neben dem Produkt noch nicht umgesetzte Edukte, auf eine weitere Aufreinigung wurde verzichtet.

Tetra-*n*-butylammonium-tris{dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat-κ^2*N*,*N*'}-ruthenium(II) ((NBu$_4$)[Ru(dppz^S)$_3$], 63)



Ein Gemisch aus 30 mg (0.12 mmol, 1.0 eq) Rutheniumtrichlorid-Hydrat und 256 mg (0.42 mmol, 3.5 eq) (NBu$_4$)[dppz^S] (**60**) wurde unter Inertgasatmosphäre in 15 mL entgastem Ethylenglykol für drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit Aceton/Diethylether (1:1) versetzt, bis ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, je zweimal mit Aceton und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 164 mg (28%) orangefarbenes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 0.92 (br s, 12H, $C4_K$-H), 1.30 (br s, 8H, $C3_K$-H), 1.55 (br s, 8H, $C2_K$-H), 3.16 (br s, 8H, $C1_K$-H), 7.89 (br s, 6H, $C2_A$-H und $C7_A$-H), 8.01-8.62 (2×br s, 15H, $C3_A$-H, $C6_A$-H, $C10_A$-H, $C12_A$-H und $C13_A$-H), 9.42 (br s, 6H, $C1_A$-H und $C8_A$-H) ppm.

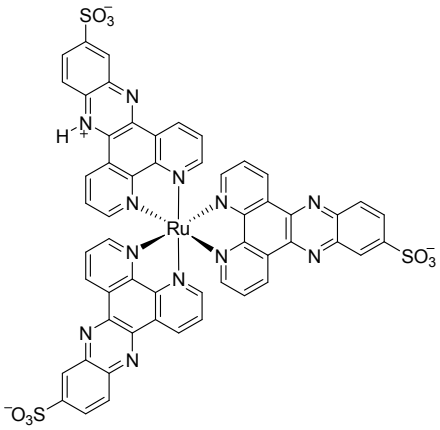
ESI-MS (MeOH): neg.: *m*/*z* (%) = 361 (100, $[dppz^S]^-$), 592.0064 (88, ber. für $C_{54}H_{26}N_{12}O_9RuS_3$: 592.0087, $[Anion–H]^{2-}$), 1185.0221 (82, ber. für $C_{54}H_{27}N_{12}O_9RuS_3$: 1185.0247, $[Anion]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2871 (w), 1441 (w), 1411 (w), 1354 (w), 1197 (m), 1117 (w), 1076 (s), 1026 (s), 935 (w), 896 (w), 847 (w), 812 (m), 745 (w), 727 (m), 675 (vs), 629 (m), 598 (s), 546 (w), 532 (w), 431 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{70}H_{63}N_{13}O_9RuS_3$ (1427.60 g/mol) ber. C 58.89, H 4.45, N 12.75, S 6.74%; gef. C 54.88, H 4.48, N 11.87, S 6.38%.

Das angegebene NMR-Spektrum zeigt stark verbreiterte Signale, was für die Verbindung charakteristisch ist. Für weitere untersuchte Synthesebedingungen vgl. Abschnitt 4.1.1.

Hydrogen-tris{dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat-κ^2*N*,*N*'}-ruthenium(II) (H[Ru(dppz^S)$_3$], 64)



Ein Gemisch aus 50 mg (0.24 mmol, 1.0 eq) Rutheniumtrichlorid-Hydrat und 262 mg (0.72 mmol, 3.0 eq) Hdppz^S (**57**) wurde unter Inertgasatmosphäre in 10 mL Ethylenglykol für sechs Stunden auf 150 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit Ethanol/Diethylether (1:4) versetzt, sodass ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 160 mg (56%) orangebraunes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.94 (br s, 6H, C2-H und C7-H), 8.22 (d, 3H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, C12-H), 8.33-8.44 (m, 9H, C6-H, C9-H und C13-H), 8.48 (br s, 3H, C10-H), 9.56, 9.60 (2×d, 6H, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, C1-H und C8-H) ppm.

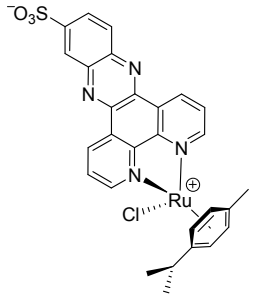
ESI-MS (MeOH): neg.: *m*/*z* (%) = 361 (63, $[dppz^S]^-$), 593 (10, $[M–2×H]^{2-}$), 1185.0237 (100, ber. für $C_{54}H_{27}N_{12}O_9RuS_3$: 1185.0247, $[M–H]^-$).

CHN: $C_{54}H_{28}N_{12}O_9RuS_3$ (1186.14 g/mol) ber. C 54.68, H 2.38, N 14.17, S 8.12%; gef. C 51.02, H 3.47, N 13.20, S 6.87%.

Eine spektroskopisch identische Verbindung wurde auch durch Reaktion von 66 mg (0.08 mmol, 1.0 eq) Tris(phenanthrolin-5,6-dion)ruthenium(II)-dichlorid mit 44 mg (0.23 mmol, 2.9 eq) 3,4-Diaminobenzensulfonsäure in 11 mL Wasser/Ethanol (1:1) nach zwei Stunden Erhitzen unter Rückfluss erhalten (Ausbeute: 85 mg braunes Pulver).

Die Verbindung fällt häufig als sehr feiner, kaum filtrierbarer Niederschlag an. Für weitere untersuchte Synthesebedingungen vgl. Abschnitt 4.1.1. Das ^{1}H-NMR-Spektrum tritt entweder in der angegebenen Form auf oder es ähnelt (im aromatischen Bereich) sehr stark demjenigen der vorstehenden Verbindung, wofür möglicherweise pH-Variationen verantwortlich sind.

Chlorido-(η^6-4-methyl-1-*iso*-propylbenzen)-{dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat-κ^2*N*,*N*'}-ruthenium(II) ([RuCl(Cymol)(dppz^S)], 65)



Eine Suspension aus 146 mg (0.24 mmol, 1.0 eq) [{RuCl(Cymol)}$_2$(μ-Cl)$_2$] und 287 mg (0.48 mmol, 2.0 eq) (NBu_4)[dppz^S] (**60**) in 70 mL Waser/Ethanol (2:1) wurde zunächst im Ultraschallbad digeriert und dann für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die anfänglich orangefarbene Suspension gelb färbte. Der entstandene Niederschlag wurde durch Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 235 mg (78%) gelbes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.03 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH(CH_3)$_2$), 2.23 (s, 3H, $C_{Cymol}CH_3$), 2.73 (sept, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, CH(CH$_3$)$_2$), 6.19 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, C_{Cymol}H), 6.41 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.1 Hz, C_{Cymol}H), 8.18-8.34 (m, 4H, C2-H, C7-H, C12-H und C13-H), 8.38 (s, 1H, C10-H), 9.48 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C1-H und C8-H), 10.00 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 4.9 Hz, C3-H und C6-H) ppm.

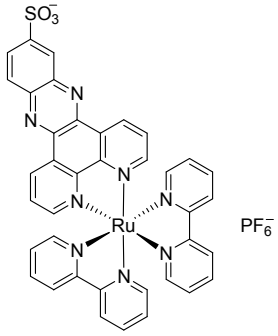
^{13}C-NMR (63 MHz, DMSO-d_6): δ = 18.3 ($C_{Cymol}CH_3$), 21.8 (CH(CH_3)$_2$), 30.5 (CH(CH$_3$)$_2$), 84.3, 85.9 (C_{Cymol}H), 102.7 ($C_{Cymol}CH_3$), 104.9 (C_{Cymol}CH), 124.8, 127.7, 129.2, 129.3, 129.4, 130.7, 135.3, 135.4, 141.8, 148.0, 151.2, 157.3 (C_{dppzS}) ppm.

ESI-MS (MeOH): pos.: *m*/*z* (%) = 633.0376 (91, ber. für $C_{28}H_{24}ClN_4O_3RuS$: 633.0297, $[M+H]^+$), 653 (100, $[M+Na]^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 361 (88, $[dppz^S]^-$), 631.0129 (100, ber. für $C_{28}H_{22}ClN_4O_3RuS$: 631.0151, $[M–H]^-$), 1129 (31, $[2\times M–Cymol–H]^-$), 1295 (32, $[2\times M+Cl]^-$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 1494 (w), 1443 (w), 1413 (w), 1356 (w), 1238 (m), 1200 (m), 1139 (w), 1088 (m), 1077 (s), 1050 (w), 1026 (s), 890 (w), 844 (w), 831 (w), 813 (m), 745 (m), 727 (m), 676 (s), 638 (w), 629 (m), 599 (s), 580 (m), 548 (w), 531 (w), 429 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{28}H_{23}ClN_4O_3RuS$ (632.10 g/mol) ber. C 53.20, H 3.67, N 8.86, S 5.07%;
gef. C 50.26, H 4.02, N 8.34, S 4.85%.

{Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat-κ^2*N*,*N*'}-bis(2,2'-bipyridin-κ^2*N*,*N*')-ruthenium(II)-hexafluorophosphat ([Ru(dppz^S)(bipy)$_2$](PF$_6$), 66)



Eine Lösung von 200 mg (0.38 mmol, 1.0 eq) Dichlorido-bis(bipyridin)ruthenium(II)-Dihydrat und 136 mmol (0.38 mmol, 1.0 eq) Hdppz^S (**57**) in 25 mL Ethanol wurde für 3 d unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von violett nach dunkelbraun änderte und ein feiner, hellbrauner Niederschlag ausfiel. Zu der erkalteten Mischung wurde eine wässrige Lösung von 71 mg (0.38 mmol, 1.0 eq) Kaliumhexafluorophosphat gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet.

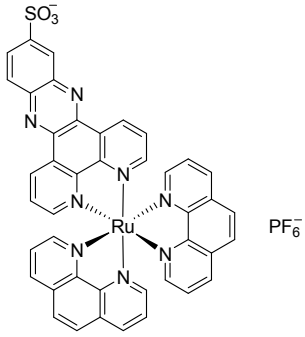
Ausbeute: 98 mg (28%) orangefarbenes Pulver.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.42 (pq, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C5$_{bipy,K}$-H), 7.61 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, C5'$_{bipy,K}$-H), 7.80-7.86 (m, 4H, C6$_{bipy,K}$-H und C6'$_{bipy,K}$-H), 7.97-8.03 (m, 2H, C2$_K$-H und C7$_K$-H), 8.15 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, C4$_{bipy,K}$-H), 8.18-8.25 (m, 5H, C3$_K$-H, C6$_K$-H, C12$_K$-H und C4'$_{bipy,K}$-H), 8.33 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, C13$_K$-H), 8.43 (s, 1H, C10$_K$-H), 8.87 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, C3$_{bipy,K}$-H), 8.90 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, C3'$_{bipy,K}$-H), 9.53, 9.55 (2×d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, C1$_K$-H und C8$_K$-H) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6): δ = 124.9 (C3$_{bipy,K}$), 125.0 (C3'$_{bipy,K}$), 125.2 (C10$_K$), 128.1, 128.2 (C2$_K$ und C7$_K$), 128.3, 128.4 (C4$_{bipy,K}$ und C4'$_{bipy,K}$), 129.6 (C13$_K$), 130.5, 130.6 (C8a$_K$ und C14b$_K$), 131.1 (C12$_K$), 133.7, 133.8 (C1$_K$ und C8$_K$), 138.4 (C4$_{bipy,K}$), 138.6 (C4'$_{bipy,K}$), 140.7, 140.9 (C8b$_K$ und C14a$_K$), 141.9 (C9a$_K$), 142.2 (C13a$_K$), 150.8 (C4a$_K$ und C4b$_K$), 151.6 (C11$_K$), 151.9 (C6'$_{bipy,K}$), 152.5, 152.6 (C6$_{bipy,K}$), 153.9 (C3$_K$ und C6$_K$), 157.0 (C2$_{bipy,K}$), 157.3 (C2'$_{bipy,K}$) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 399 (24), 775.0830 (100, ber. für $C_{38}H_{25}N_8O_3RuS$: 775.0818, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 144.9647 (100, ber. für F_6P: 144.9647, [Anion]$^-$).

{Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat-κ^2*N*,*N*'}-bis(1,10-phenanthrolin-κ^2*N*,*N*')-ruthenium(II)-hexafluorophosphat ([Ru(dppz^S)(phen)$_2$](PF$_6$), 67)



Eine Suspension von 200 mg (0.38 mmol, 1.0 eq) Dichlorido-bis(phenanthrolin)ruthenium(II) und 136 mmol (0.38 mmol, 1.0 eq) Hdppz^S (**57**) in 25 mL DMF wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelviolett nach dunkelbraun änderte. Zu der erkalteten Mischung wurde eine wässrige Lösung von 69 mg (0.38 mmol, 1.0 eq) Kaliumhexafluorophosphat gegeben, was keine Fällung des Produktes ergab. Erst durch Zugabe von weiteren 30 mL Diethylether entstand ein Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

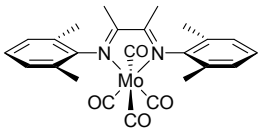
Ausbeute: 342 mg (92%) orangefarbenes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.75-7.90 (m, 7H, C$_{arom,K}$-H), 8.07-8.37 (m, 9H, C$_{arom,K}$-H), 8.41 (s, 4H, C5$_{phen,K}$-H und C6$_{phen,K}$-H), 8.46 (s, 1H, C10$_K$-H), 8.81 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, C4$_{phen,K}$-H und C7$_{phen,K}$-H), 9.51 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, C1$_K$-H und C8$_K$-H) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: *m*/*z* (%) = 823.0834 (100, ber. für $C_{42}H_{25}N_8O_3RuS$: 823.0808, [Kation]$^+$);
neg.: *m*/*z* (%) = 144.9647 (100, ber. für F_6P: 144.9647, [Anion]$^-$).

7.3.8 Darstellung von Molybdän(0)-tricarbonylkomplexen mit DAD-Liganden

Tetracarbonyl-{*N*,*N*'-bis-(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*'}-molybdän(0) ([Mo(CO)$_4$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)], 68)[171c]



Ein Gemisch aus 1.02 g (3.48 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 972 mg (3.68 mmol, 1.1 eq) Molybdänhexacarbonyl wurde in 60 mL Toluol für 20 h unter Rühren auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurde die

Reaktionslösung bis zur Trockne eingeengt und das erhaltene Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.35 g (77%) violette Kristalle mit grünem Metallglanz.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 2.08 (s, 6H, C2-H), 2.23 (s, 12H, C7-H), 7.11-7.23 (m, 6H, C5-H und C6-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 18.5 (C7), 19.9 (C2), 126.9 (C6), 128.2 (C4), 129.8 (C5), 149.8 (C3), 172.8 (C1), 206.8 (CO_{trans}), 223.5 (CO_{cis}) ppm.

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 475.0915 (24, ber. für $C_{23}H_{25}MoN_2O_3$: 475.0916, $[M–CO+H]^+$), 497 (100, $[M–CO+Na]^+$), 525.0684 (18, ber. für $C_{24}H_{24}MoN_2NaO_4$: 525.0687, $[M+Na]^+$), 1024.1500 (20, ber. für $C_{48}H_{48}Mo_2N_4NaO_8$: 1024.1494, $[2\times M+Na]^+$).

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2926 (w), 1993 (s), 1904 (w), 1891 (w), 1847 (br vs), 1588 (w), 1505 (w), 1461 (w), 1440 (w), 1377 (m), 1317 (m), 1217 (m), 1093 (w), 981 (m), 850 (w), 766 (m), 701 (w), 633 (m), 618 (w), 580 (m), 536 (m), 522 (w), 436 (w), 416 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{24}H_{24}MoN_2O_4$ (500.40 g/mol) ber. C 57.61, H 4.83, N 5.60%;
gef. C 57.54, H 4.83, N 5.59%.

AAV 13: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, DAD und L (Methode a)

Ein Gemisch aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$ (1.0 eq) und DAD (1.0 eq) wird in 15 mL Toluol gelöst. Der gewünschte Coligand L (1.0-1.5 eq) wird hinzugefügt, was zu einem dunkelblauen Reaktionsgemisch führt. Dieses wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend das ausgefallene Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

AAV 14: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, DAD und L als Lösungsmittel (Methode b)

Zu einem Gemisch aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$ (1.0 eq) und DAD (1.0 eq) werden 15 mL des flüssigen Coliganden L gegeben. Das dunkelblaue Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

AAV 15: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, DAD und NEt_4X (Methode c)

Ein Gemisch aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$ (1.0 eq), DAD (1.0 eq) und NEt_4X (1.0 eq) wird in 15 mL Dichlormethan gelöst. Das dunkelblaue Reaktionsgemisch wird für 30-60 min bei RT gerührt. Anschließend wird das Produkt durch Zugabe von 15-25 mL Hexan ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

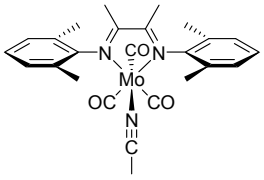
AAV 16: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ und L (Methode d)

$[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ (1.0 eq) wird in 15 mL Toluol gelöst. Der gewünschte Coligand L (1.0-1.5 eq) wird zum dunkelblauen Reaktionsgemisch hinzugegeben. Es wird über Nacht bei RT gerührt, anschließend wird das Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

AAV 17: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ und NEt_4X (Methode e)

Ein Gemisch aus $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ (1.0 eq) und NEt_4X (1.0-1.5 eq) wird in 15 mL Methanol gelöst. Es wird über Nacht bei RT gerührt, anschließend wird das Produkt durch Zugabe von 30 mL Diethylether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

***fac*-Tricarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N'*}-acetonitril-molybdän(0) ($[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(MeCN)]$, 69)**



Gemäß AAV 14 wurden 825 mg (3.03 mmol, 1.0 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 885 mg (3.03 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 30 mL Acetonitril umgesetzt.

Ausbeute: 1.28 g (82%) mikrokristallines, dunkelblaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.00, 2.09 (2×s, 2×6H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3CN), 2.21 (s, 6H, CH_3), 7.07-7.19 (m, 6H, $C_{arom}H$).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 1.96 (s, 3H, CH_3CN), 2.02, 2.14, 2.23 (3×s, 3×6H, CH_3), 7.06-7.20 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

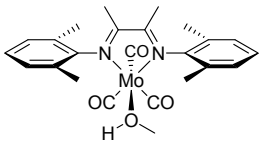
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.9 (*C*H_3CN), 18.2, 19.0, 19.4 (CH_3), 125.6, 128.3, 128.5, 128.7, 129.1, 150.7 (C_{arom}), 167.8 (C=N) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 1.8 (*C*H_3CN), 18.3, 19.3, 19.8 (CH_3), 126.3, 128.5, 129.4, 129.5, 151.0 (C_{arom}), 171.5 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2978 (w), 2920 (w), 1903 (s), 1826 (sh), 1812 (s), 1776 (vs), 1555 (w), 1462 (m), 1433 (m), 1409 (m), 1376 (m), 1307 (s), 1257 (w), 1216 (m), 1164 (w), 1092 (w), 1032 (w), 971 (m), 847 (m), 774 (m), 700 (m), 635 (m), 558 (w), 529 (w), 510 (m), 477 (w), 434 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{25}H_{27}MoN_3O_3$ (513.44 g/mol) ber. C 58.48, H 5.30, N 8.18%;
gef. C 57.15, H 5.20, N 8.36%.

***fac*-Tricarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N'*}-methanol-molybdän(0) ($[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(MeOH)]$, 70)**



Gemäß AAV 14 wurden 275 mg (1.01 mmol, 1.0 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 294 mg (1.01 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 15 mL Methanol umgesetzt. Das Produkt verliert unter vermindertem Druck langsam Methanol und wurde daher in einem Stickstoffstrom getrocknet, es fällt als Trimethanol-Addukt an.

Ausbeute: 434 mg (71%) mikrokristallines, dunkelblaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 2.02, 2.14 (2×s, 2×6H, CH_3), 2.18 (q, 4H, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, CH_3OH), 2.23 (s, 6H, CH_3), 3.28 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 5.8 Hz, CH_3OH), 7.09-7.20 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

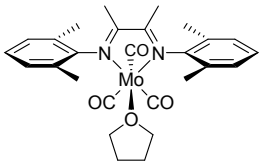
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 18.3, 19.3, 19.8 (CH_3), 49.9 (CH_3OH), 126.3, 128.5, 129.4, 129.5, 151.0 (C_{arom}), 171.5 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3301 (w), 2919 (w), 1895 (s), 1794 (s), 1731 (vs), 1579 (w), 1466 (m), 1378 (m), 1301 (s), 1259 (w), 1213 (m), 1170 (w), 1093 (w), 1025 (m), 1004 (m), 976 (s), 846 (w), 770 (m), 698 (w), 648 (w), 622 (w), 507 (w), 452 (w), 422 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{27}H_{40}MoN_2O_7$ (600.56 g/mol) ber. C 54.00, H 6.71, N 4.66%;
gef. C 50.58, H 4.90, N 5.62%.

Die NMR-Spektren zeigen das analoge Acetonitriladdukt und freies Methanol, da der Komplex quantitativ solvolysiert wird. Eine Aufnahme in CD_2Cl_2 war auf Grund der geringen Stabilität nicht möglich.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-tetrahydrofuran-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(THF)], 71)

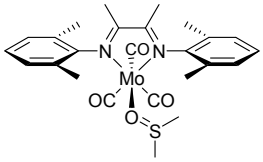


Gemäß AAV 14 wurden 273 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(C$_7$H$_8$)], 296 mg (1.01 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 15 mL Tetrahydrofuran umgesetzt. Da das Produkt bei Raumtemperatur selbst in Lösung unter Bildung eines wahrscheinlich dimeren Abbauprodukts weiterreagiert (vgl. Abschnitt 5.3.1), wurde die Lösung der Edukte für 75 d bei –30 °C zur Reaktion gebracht. Das Produkt wurde bei dieser Temperatur abfiltriert und in einem Stickstoffstrom getrocknet, es fällt gemäß Kristallstrukturanalyse als THF-Addukt an.

Ausbeute: ca. 150 mg (24%) dunkelblaue Kristalle.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 2859 (w), 1902 (s), 1786 (vs), 1545 (w), 1459 (m), 1438 (m), 1404 (m), 1379 (m), 1305 (m), 1214 (m), 1063 (w), 1030 (w), 970 (m), 909 (w), 875 (w), 844 (m), 771 (m), 701 (w), 638 (w), 480 (w), 435 (w) cm^{-1}.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-(dimethylsulfoxid-κ*O*)-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(DMSO)], 72)



Gemäß AAV 13 wurden 288 mg (1.06 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(C$_7$H$_8$)], 302 mg (1.0 mmol, 1.00 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 0.1 mL (1.3 mmol, 1.3 eq) DMSO umgesetzt.

Ausbeute: 506 mg (89%) mikrokristallines, blauviolettes Pulver.

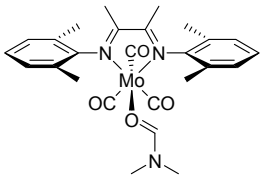
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.99 (s, 6H, CH_3), 2.18 (s, 12H, CH_3), 2.65 (s, 6H, $(CH_3)_2SO$), 7.06-7.17 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.5, 18.9, 19.5 (CH_3), 39.3 ($(CH_3)_2SO$), 125.6, 128.5, 128.6, 128.9, 150.0 (C_{arom}), 169.9 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 1890 (s), 1781 (s), 1754 (vs), 1602 (w), 1517 (w), 1465 (m), 1421 (w), 1375 (w), 1308 (m), 1258 (w), 1215 (m), 1095 (w), 1021 (w), 990 (m), 956 (w), 940 (m), 846 (w), 769 (m), 699 (w), 640 (w), 626 (w), 507 (w), 425 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{25}H_{30}MoN_2O_4S$ (550.52 g/mol) ber. C 54.54, H 5.49, N 5.09%;
gef. C 54.41, H 5.46, N 5.37%.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-(*N*,*N*′-dimethylformamid-κ*O*)-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(DMF)], 73)



Gemäß AAV 13 wurden 274 mg (1.01 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(C$_7$H$_8$)], 308 mg (1.05 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 0.1 mL (1.3 mmol, 1.3 eq) DMF umgesetzt.

Ausbeute: 492 mg (89%) mikrokristallines, dunkelviolettes Pulver.

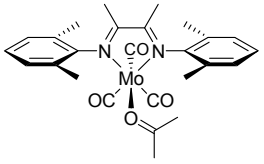
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.01 (s, 12H, CH_3), 2.17 (s, 6H, CH_3), 2.80, 2.96 (2×s, 2×6H, (CH_3)$_2$NCHO), 7.05-7.15 (m, 6H, C_{arom}H), 7.89 (s, 1H, (CH_3)$_2$NC*H*O) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.5 (br, CH_3), 19.4 (CH_3), 32.7, 37.9 ((CH_3)$_2$NCHO), 125.5 (C_{arom}), 128.7 (br, C_{arom}), 150.3 (C_{arom}), 169.4 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2917 (w), 1893 (s), 1800 (s), 1778 (vs), 1645 (s), 1561 (m), 1458 (m), 1429 (m), 1411 (m), 1363 (m), 1309 (s), 1253 (m), 1216 (m), 1159 (w), 1106 (m), 1092 (w), 1031 (w), 974 (m), 845 (m), 766 (m), 699 (w), 683 (w), 637 (w), 508 (w), 439 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{26}H_{31}MoN_3O_4$ (550.52 g/mol) ber. C 57.25, H 5.73, N 7.70%;
gef. C 56.81, H 5.71, N 7.58%.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-aceton-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(Me$_2$CO)], 74)



Gemäß AAV 14 wurden 273 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(C$_7$H$_8$)], 293 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 15 mL Aceton umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt und anschließend mit 15 mL Hexan versetzt, um das Produkt auszufällen.

Ausbeute: 404 mg (76%) mikrokristallines, dunkelblaues Pulver

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 2.02 (s, 6H, CH_3), 2.08 (s, 6H, (CH_3)$_2$CO), 2.14, 2.23 (2×s, 2×6H, CH_3), 7.06-7.23 (m, 6H, C_{arom}H) ppm.

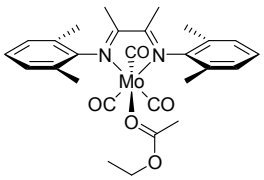
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 18.3, 19.3, 19.8 (CH_3), 30.9 ((CH_3)$_2$CO), 126.3, 128.5, 129.4, 129.5, 151.0 (C_{arom}), 171.5 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2917 (w), 1893 (s), 1832 (w), 1778 (vs), 1672 (s), 1580 (w), 1464 (m), 1437 (m), 1418 (m), 1378 (m), 1355 (w), 1308 (m), 1258 (w), 1217 (m), 1167 (w), 1093 (w), 1034 (w), 978 (m), 848 (w), 765 (m), 700 (w), 644 (w), 626 (w), 557 (w), 510 (w), 449 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{26}H_{30}MoN_2O_4$ (530.47 g/mol) ber. C 58.87, H 5.70, N 5.28%;
gef. C 51.85, H 4.61, N 5.69%.

Die NMR-Spektren zeigen das analoge Acetonitriladdukt und freies Aceton, da der Komplex quantitativ solvolysiert wird. Eine Aufnahme in CD_2Cl_2 war auf Grund der geringen Stabilität nicht möglich.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*'-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*'}-ethylacetat-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(EtOAc)], 75)



Gemäß AAV 14 wurden 272 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(C$_7$H$_8$)], 292 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 15 mL Ethylacetat umgesetzt.

Ausbeute: 393 mg (70%) mikrokristallines, dunkelviolettes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 1.20 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, C*H*$_3$CH$_2$), 1.97 (s, 3H, CH$_3$COO), 2.02, 2.14, 2.23 (3×s, 3×6H, CH$_3$), 4.06 (q, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, CH$_3$C*H*$_2$), 7.06-7.20 (m, 6H, C$_{arom}$H) ppm.

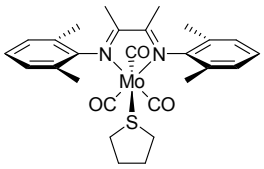
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 14.5 (*C*H$_3$CH$_2$), 18.3, 19.3, 19.8 (CH$_3$), 21.2 (*C*H$_3$COO), 61.0 (CH$_3$*C*H$_2$), 126.3, 128.5, 129.4, 129.5, 151.0 (C$_{arom}$), 171.5 (C=N), 171.7 (CH$_3$*C*OO) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2989 (w), 2920 (w), 1896 (s), 1767 (vs), 1682 (s), 1585 (m), 1496 (m), 1467 (m), 1438 (m), 1373 (m), 1291 (s), 1214 (m), 1171 (w), 1095 (w), 1034 (m), 981 (m), 847 (w), 781 (m), 700 (w), 651 (w), 510 (w), 460 (w), 423 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{27}H_{32}MoN_2O_5$ (560.49 g/mol) ber. C 57.86, H 5.75, N 5.00%;
gef. C 46.61, H 4.45, N 5.39%.

Die NMR-Spektren zeigen das analoge Acetonitriladdukt und freies Ethylacetat, da der Komplex quantitativ solvolysiert wird. Eine Aufnahme in CD_2Cl_2 war auf Grund der geringen Stabilität nicht möglich.

fac-Tricabonyl-{*N*,*N*'-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*'}-tetrahydrothiophen-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(THT)], 76)



Gemäß AAV 13 wurden 272 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(C$_7$H$_8$)], 292 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 100 mg (1.13 mmol, 1.1 eq) THT umgesetzt. Das Produkt wurde durch Zugabe von 15 mL Hexan ausgefällt.

Ausbeute: 401 mg (72%) dunkelviolette Kristalle.

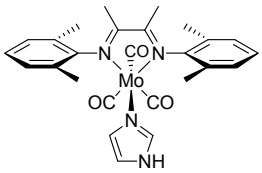
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.87-1.93 (m, 4H, CH$_2$(THT)), 2.06 (s, 12H, CH$_3$), 2.25 (s, 6H, CH$_3$), 2.87-2.92 (m, 4H, CH$_2$(THT)), 7.07-7.20 (m, 6H, C$_{arom}$H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 19.1, 19.5 (CH$_3$), 30.9, 41.6 (CH$_2$(THT)), 125.6 (C$_{arom}$), 128.7, 129.3 (br, C$_{arom}$), 150.5 (C$_{arom}$), 166.5 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2926 (w), 2847 (w), 1897 (m), 1786 (vs), 1593 (w), 1563 (w), 1461 (m), 1432 (m), 1379 (m), 1315 (m), 1266 (w), 1253 (w), 1212 (m), 1164 (w), 1095 (w), 1031 (w), 977 (m), 880 (w), 844 (w), 761 (m), 697 (w), 636 (w), 620 (w), 607 (w), 588 (w), 554 (w), 500 (w), 451 (w), 421 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{27}H_{32}MoN_2O_3S$ (560.56 g/mol) ber. C 57.85, H 5.75, N 5.00%;
gef. C 55.81, H 5.48, N 5.49%.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-imidazol-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(Im^H)], 77)



Gemäß AAV 16 wurden 201 mg (0.39 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(MeCN)] mit 30 mg (0.44 mmol, 1.1 eq) Imidazol (Im^H) umgesetzt.

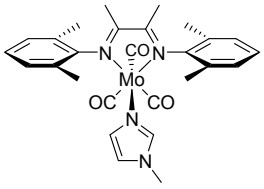
Ausbeute: 164 mg (78%) blaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.63, 2.02, 2.04 (3×s, 3×6H, CH_3), 6.66 (s, 1H, $C_{Im}H$), 7.03-7.13 (m, 7H, $C_{arom}H$, $C_{Im}H$), 7.46 (s, 1H, $C_{Im}H$), 9.38 (br s, 1H, NH) ppm.

^{13}C-NMR (63 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.3, 18.6, 19.4 (CH_3), 116.7 (C_{Im}), 125.4, 128.0 (C_{arom}), 128.8 (C_{Im}), 129.0, 129.4 (C_{arom}), 137.3 (C_{Im}), 151.5 (C_{arom}), 165.7 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3340 (br w), 3127 (w), 2920 (w), 1895 (s), 1802 (s), 1763 (vs), 1538 (w), 1505 (w), 1459 (m), 1430 (m), 1401 (m), 1379 (m), 1307 (s), 1255 (m), 1215 (m), 1164 (w), 1134 (w), 1096 (m), 1064 (m), 1034 (w), 970 (m), 917 (w), 846 (m), 837 (w), 780 (w), 767 (m), 747 (m), 700 (m), 635 (m), 603 (w), 574 (w), 557 (w), 508 (w), 441 (m), 420 (w) cm^{-1}.

fac-Tricabonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-1-methylimidazol-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(Im^1)], 78)



Gemäß AAV 16 wurden 186 mg (0.36 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(MeCN)] mit 30 mg (0.37 mmol, 1.1 eq) *N*-Methylimidazol (Im^1) umgesetzt.

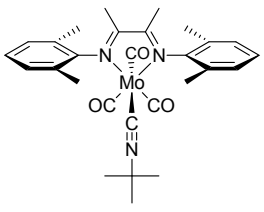
Ausbeute: 135 mg (67%) dunkelblaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.65, 2.01, 2.03 (3×s, 3×6H, CH_3), 3.65 (s, 3H, NCH_3), 6.50 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 1.3 Hz, $C_{Im}H$), 6.86 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 1.5 Hz, $C_{Im}H$), 7.02-7.13 (m, 6H, $C_{arom}H$), 7.35 (s, 1H, $C_{Im}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.3, 18.7, 19.4 (CH_3), 34.6 (NCH_3), 121.1 (C_{Im}), 125.4 (C_{arom}), 127.8 (C_{Im}), 128.7, 128.8, 129.0, 129.5 (C_{arom}), 140.2 (C_{Im}), 151.6 (C_{arom}), 165.6 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 1896 (vs), 1795 (vs), 1778 (s), 1764 (vs), 1530 (w), 1464 (m), 1436 (m), 1407 (m), 1381 (m), 1311 (s), 1258 (w), 1240 (w), 1229 (w), 1216 (m), 1106 (w), 1089 (m), 974 (m), 847 (m), 776 (m), 760 (w), 746 (w), 728 (w), 702 (m), 636 (m), 489 (w), 471 (w), 442 (m), 425 (w) cm^{-1}.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-*tert*-butylisonitril-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(*t*BuNC)], 79)



Gemäß AAV 16 wurden 203 mg (0.40 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(2,6-Me-Me-DAD)(MeCN)] mit 35 mg (0.42 mmol, 1.1 eq) *tert*-Butylisonitril umgesetzt.

Ausbeute: 162 mg (74%) mikrokristallines, dunkelblaues Pulver.

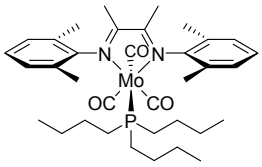
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.41 (s, 9H, $(CH_3)_3CNC$), 1.99 (s, 6H,

CH_3), 2.18 (s, 12H, CH_3), 7.07-7.19 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.7, 18.9 (CH_3), 30.7 ((CH_3)$_3$CNC), 56.8 (t, $^1J_{CN}$ = 4 Hz, (CH_3)$_3$*C*NC), 125.4, 128.3, 128.8, 150.9 (C_{arom}), 164.8 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2988 (w), 2112 (m), 1912 (s), 1838 (s), 1813 (vs), 1555 (w), 1458 (m), 1370 (w), 1325 (m), 1218 (m), 1194 (w), 1162 (w), 1093 (w), 1035 (m), 849 (w), 769 (s), 701 (w), 630 (w), 585 (w), 521 (m), 492 (w), 446 (m), 421 (m) cm^{-1}.

fac-Tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*}-(tri-*n*-butylphosphin)-molybdän(0) ([Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(*n*Bu$_3$P)], 80)



Gemäß AAV 16 wurden 203 mg (0.40 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)(MeCN)] mit 0.1 mL (0.4 mmol, 1.0 eq) Tri-*n*-butylphosphin umgesetzt. Das Produkt wurde durch Versetzen der Reaktionslösung mit 20 mL Hexan und anschließendes Kühlen auf –30 °C ausgefällt.

Ausbeute: 130 mg (49%) violette Kristalle.

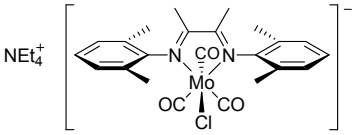
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.84 (t, 9H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, C*H*$_3$CH$_2$), 1.12-1.41 (m, 18H, CH_2), 1.96 (s, 6H, CH_3), 2.14 (s, 12H, CH_3), 7.04-7.16 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.0 (*C*H$_3$CH$_2$), 18.7, 18.8 (CH_3), 25.0 (d, $^3J_{PC}$ = 11 Hz, CH$_3$*C*H$_2$), 26.1 (d, $^2J_{PC}$ = 2 Hz, PCH$_2$*C*H$_2$), 28.2 (d, $^1J_{PC}$ = 19 Hz, PCH$_2$), 125.2, 128.7, 128.9, 152.2 (C_{arom}), 162.4 (C=N) ppm.

^{31}P-NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ = 12.9 ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2924 (w), 2851 (w), 1915 (s), 1814 (vs), 1514 (w), 1457 (m), 1384 (m), 1330 (s), 1254 (w), 1217 (m), 1162 (w), 1092 (w), 1031 (w), 972 (m), 903 (w), 889 (w), 850 (m), 771 (s), 722 (w), 700 (m), 620 (m), 575 (w), 515 (w), 492 (m), 438 (m), 416 (m) cm^{-1}.

Tetraethylammonium-*fac*-tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*}-chlorido-molybdat(0) ((NEt$_4$)[Mo(CO)$_3$(2,6-Me$_2$-Me-DAD)Cl], 81)



Gemäß AAV 15 wurden 278 mg (1.02 mmol, 1.0 eq) [Mo(CO)$_3$(C_7H_8)], 298 mg (1.02 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me$_2$-Me-DAD und 202 mg (1.21 mmol, 1.2 eq) NEt$_4$Cl umgesetzt.

Ausbeute: 412 mg (63%) blaues Pulver.

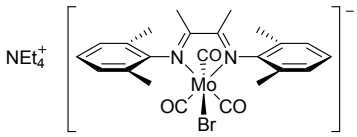
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.25 (tt, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.7 Hz, C*H*$_3$CH$_2$N), 1.96, 2.06, 2.45 (3×s, 3×6H, CH_3), 3.21 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH$_3$C*H*$_2$N), 6.98-7.10 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.9 (*C*H$_3$CH$_2$N), 18.5, 19.3, 20.6 (CH_3), 53.1 (t, $^1J_{CN}$ = 3 Hz, CH$_3$*C*H$_2$N), 124.8, 128.1, 128.47, 128.53, 131.0, 151.7 (C_{arom}), 165.7 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2946 (w), 1895 (m), 1799 (s), 1774 (vs), 1535 (w), 1482 (w), 1441 (w), 1386 (m), 1313 (m), 1258 (w), 1215 (m), 1170 (w), 1093 (w), 975 (m), 846 (m), 785 (m), 702 (m), 629 (m), 617 (w), 564 (w), 547 (w), 470 (w), 434 (w), 417 (m) cm^{-1}.

CHN: $C_{31}H_{44}ClMoN_3O_3$ (638.09 g/mol) ber. C 58.35, H 6.95, N 6.59%;
gef. C 56.73, H 7.12, N 7.13%.

Tetraethylammonium-*fac*-tricarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N'*}-bromido-molybdat(0) ($(NEt_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)Br]$, 82)



Gemäß AAV 15 wurden 272 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 292 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 218 mg (1.03 mmol, 1.0 eq) NEt_4Br umgesetzt.

Ausbeute: 515 mg (75%) blaues Pulver.

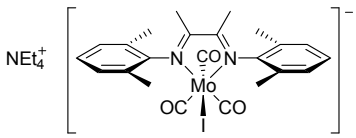
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.27 (tt, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.4 Hz, CH_3CH$_2$N), 1.96, 2.05, 2.49 (3×s, 3×6H, CH_3), 3.23 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, CH$_3$CH_2N), 6.98-7.11 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.0 (*C*H$_3$CH$_2$N), 18.5, 19.3, 21.7 (CH_3), 53.2 (t, $^1J_{CN}$ = 3 Hz, CH$_3$*C*H$_2$N), 124.7, 128.2, 128.4, 128.6, 130.9, 151.9 (C_{arom}), 164.7 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2981 (w), 1895 (s), 1801 (s), 1776 (vs), 1589 (w), 1541 (w), 1481 (m), 1444 (m), 1387 (s), 1313 (s), 1259 (w), 1213 (m), 1170 (m), 1158 (w), 1094 (w), 999 (w), 976 (m), 845 (m), 786 (s), 701 (m), 631 (w), 616 (w), 564 (w), 470 (w), 439 (w), 418 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{31}H_{44}BrMoN_3O_3$ (682.54 g/mol) ber. C 54.55, H 6.50, N 6.16%;
gef. C 48.68, H 6.44, N 5.97%.

Tetraethylammonium-*fac*-tricarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N'*}-iodido-molybdat(0) ($(NEt_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)I]$, 83)



Gemäß AAV 15 wurden 471 mg (1.73 mmol, 1.5 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 501 mg (1.71 mmol, 1.5 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 293 mg (1.14 mmol, 1.0 eq) NEt_4I umgesetzt.

Ausbeute: 691 mg (83%) dunkelblaues Pulver.

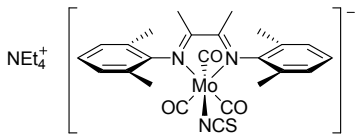
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.25 (tt, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.7 Hz, CH_3CH$_2$N), 1.96, 2.04, 2.52 (3×s, 3×6H, CH_3), 3.18 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH$_3$CH_2N), 6.98-7.13 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.0 (*C*H$_3$CH$_2$N), 18.5 (br, CH_3), 19.1 (CH_3), 23.5 (br, CH_3), 53.2 (t, $^1J_{CN}$ = 3 Hz, CH$_3$*C*H$_2$N), 124.6, 128.2, 129.3, 152.4 (C_{arom}), 162.3 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2912 (w), 1905 (s), 1813 (s), 1768 (vs), 1589 (w), 1522 (w), 1482 (w), 1437 (m), 1387 (m), 1379 (m), 1316 (s), 1257 (w), 1216 (m), 1170 (m), 1092 (w), 974 (m), 849 (m), 782 (s), 703 (m), 628 (w), 562 (w), 510 (w), 474 (w), 433 (w), 421 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{31}H_{44}IMoN_3O_3$ (729.54 g/mol) ber. C 51.04, H 6.08, N 5.76%;
gef. C 45.69, H 6.16, N 6.15%.

Tetraethylammonium-*fac*-tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*}-isothiocyanato-molybdat(0) ($(NEt_4)[Mo(CO)_3$(2,6-Me_2-Me-DAD)(NCS)], 84)



Gemäß AAV 15 wurden 271 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 292 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 187 mg (0.99 mmol, 1.0 eq) NEt_4SCN umgesetzt.

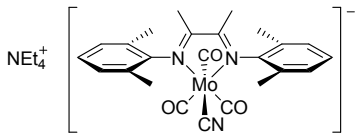
Ausbeute: 198 mg (30%) blaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.32 (tt, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.7 Hz, CH_3CH$_2$N), 1.98, 2.08, 2.36 (3×s, 3×6H, CH_3), 3.26 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH$_3$CH_2N), 7.01-7.15 (m, 6H, C_{arom}H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.0 (*C*H$_3$CH$_2$N), 18.2, 19.3, 19.4 (CH_3), 53.2 (t, $^1J_{CN}$ = 3 Hz, CH$_3$*C*H$_2$N), 125.1, 128.1, 128.5, 128.6, 129.9, 151.0 (C_{arom}), 167.4 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2987 (w), 2118 (w), 2103 (w), 1884 (s), 1742 (vs), 1456 (m), 1391 (m), 1314 (m), 1219 (w), 1182 (m), 1171 (m), 1029 (w), 999 (w), 979 (w), 783 (w), 701 (m), 662 (w), 579 (w), 477 (w) cm^{-1}.

Tetraethylammonium-*fac*-tricarbonyl-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*}-cyanido-molybdat(0) ($(NEt_4)[Mo(CO)_3$(2,6-Me_2-Me-DAD)(CN)], 85)



Gemäß AAV 17 wurden 114 mg (0.22 mmol, 1.0 eq) $[Mo(CO)_3$(2,6-Me_2-Me-DAD)(MeCN)] mit 46 mg (0.29 mmol, 1.3 eq) NEt_4CN umgesetzt.

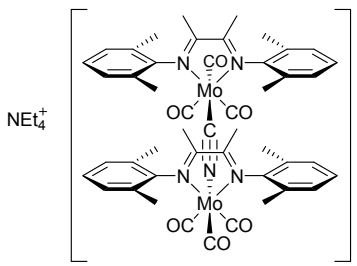
Ausbeute: 50 mg (36%) mikrokristallines, violettes Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.25 (tt, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.8 Hz, CH_3CH$_2$N), 1.91 (s, 6H, CH_3), 2.24 (br s, 12H, CH_3), 3.20 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH$_3$CH_2N), 6.99-7.12 (m, 6H, C_{arom}H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.9 (*C*H$_3$CH$_2$N), 18.4 (CH_3), 19.1 (br, CH_3), 53.1 (t, $^1J_{CN}$ = 3 Hz, CH$_3$*C*H$_2$N), 124.5, 128.3, 129.5, 152.3 (C_{arom}), 161.0 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2981 (w), 2078 (w), 1899 (s), 1797 (vs), 1589 (w), 1531 (w), 1480 (m), 1438 (m), 1387 (s), 1319 (s), 1258 (w), 1216 (m), 1170 (m), 1157 (w), 1092 (w), 976 (m), 848 (m), 792 (s), 703 (m), 624 (m), 591 (w), 561 (w), 547 (w), 516 (w), 496 (m), 438 (m), 424 (m) cm^{-1}.

Tetraethylammonium-bis{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*}-hexacarbonyl-(cyanido-1κ*C*,2κ*N*)-dimolybdat(0) ($(NEt_4)[\{Mo(CO)_3$(2,6-Me_2-Me-DAD)$\}_2(\mu$-CN)], 86)



Gemäß AAV 17 wurden 203 mg (0.40 mmol, 2.7 eq) $[Mo(CO)_3$(2,6-Me_2-Me-DAD)(MeCN)] mit 23 mg (0.15 mmol, 1.0 eq) NEt_4CN umgesetzt.

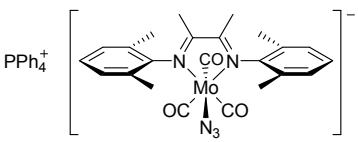
Ausbeute: 103 mg (64%) dunkelblaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.19 (tt, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^3J_{NH}$ = 1.8 Hz, CH_3CH_2N), 1.94, 1.98, 1.99, 2.30 (4×s, 4×6H, CH_3), 2.05, 2.30 (2×br s, 2×6H, CH_3), 3.05 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH_3CH_2N), 6.98-7.11 (m, 12H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.7 (CH_3CH_2N), 18.2, 18.5, 19.1, 20.6 (CH_3), 52.9 (t, $^1J_{CN}$ = 3 Hz, CH_3CH_2N), 124.6, 124.8, 128.27, 128.37, 128.42, 130.8, 151.6, 152.3 (C_{arom}), 161.2, 164.9 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2916 (w), 2096 (w), 1909 (vs), 1815 (vs), 1781 (vs), 1483 (w), 1451 (w), 1378 (m), 1327 (m), 1220 (m), 1170 (w), 1094 (w), 976 (m), 854 (m), 770 (m), 703 (m), 622 (m), 555 (w), 517 (w), 503 (w), 470 (w), 452 (m), 427 (m) cm^{-1}.

Tetraphenylphosphonium-*fac*-tricarbonyl-{*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N'*}-azido-molybdat(0) ($(PPh_4)[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(N_3)]$, 87)



Gemäß AAV 15 wurden 274 mg (1.01 mmol, 1.0 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 293 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 458 mg (1.20 mmol, 1.2 eq) PPh_4N_3 umgesetzt. Das Produkt wurde mit Diethylether versetzt, wodurch ein dunkelgrüner, öliger Rückstand entstand, welcher verworfen wurde. Die verbliebene dunkelblaue Suspension wurde bis zur Trockne eingeengt und mit Pentan digeriert, bis ein blauer Feststoff entstand, der im Vakuum getrocknet wurde.

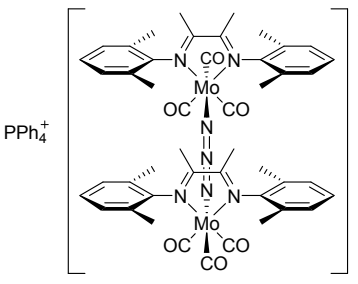
Ausbeute: 295 mg (35%) blaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.00, 2.08, 2.42 (3×s, 3×6H, CH_3), 6.96-7.11 (m, 6H, $C_{arom}H$), 7.60 (dd, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^3J_{PH}$ = 13.0 Hz, $C_{ortho}H$), 7.73 (pdt, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{PH}$ = 3.6 Hz, $C_{meta}H$), 7.90 (pt, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $C_{para}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 17.1, 18.2, 18.9 (CH_3), 118.0 (d, $^1J_{PC}$ = 90 Hz, C_{ipso}), 124.7, 128.2, 128.3, 128.6, 130.7 (C_{arom}), 131.0 (d, $^3J_{PC}$ = 13 Hz, C_{meta}), 134.9 (d, $^2J_{PC}$ = 10 Hz, C_{ortho}), 136.1 (d, $^4J_{PC}$ = 3 Hz, C_{para}), 151.2 (C_{arom}), 166.8 (C=N), 220.4 (CO) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2919 (w), 2016 (m), 1888 (s), 1791 (s), 1763 (vs), 1467 (w), 1436 (m), 1378 (w), 1314 (m), 1217 (w), 1109 (m), 995 (w), 977 (m), 847 (w), 772 (m), 757 (w), 724 (m), 690 (m), 640 (w), 524 (s), 508 (w), 447 (w) cm^{-1}.

Tetraphenylphosphonium-bis{*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N'*}-hexacarbonyl-(μ-azido)-dimolybdat(0) ($(PPh_4)[\{Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)\}_2(\mu\text{-}N_3)]$, 88)



Gemäß AAV 15 wurden 326 mg (1.20 mmol, 2.4 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 360 mg (1.23 mmol, 2.5 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 191 mg (0.50 mmol, 1.0 eq) PPh_4N_3 umgesetzt.

Ausbeute: 540 mg (81%) blaues Pulver.

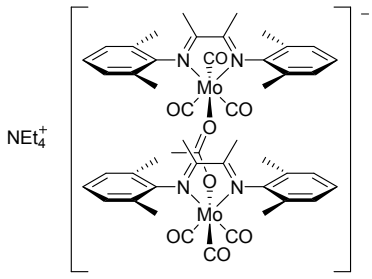
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.93, 2.04, 2.33 (3×s, 3×12H,

CH_3), 6.97-7.13 (m, 12H, $C_{arom}H$), 7.58 (dd, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^3J_{PH}$ = 12.9 Hz, $C_{ortho}H$), 7.71 (pdt, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{PH}$ = 3.5 Hz, $C_{meta}H$), 7.88 (t, 4H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $C_{para}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.2, 19.1, 19.3 (CH_3), 117.9 (d, $^1J_{PC}$ = 90 Hz, C_{ipso}), 124.8, 128.2, 128.6, 130.5 (C_{arom}), 131.0 (d, $^3J_{PC}$ = 13 Hz, C_{meta}), 134.8 (d, $^2J_{PC}$ = 10 Hz, C_{ortho}), 136.1 (d, $^4J_{PC}$ = 3 Hz, C_{para}), 151.3 (C_{arom}), 166.5 (C=N) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2108 (m), 1895 (s), 1807 (s), 1795 (s), 1774 (s), 1460 (w), 1437 (m), 1410 (w), 1378 (w), 1307 (m), 1258 (w), 1219 (w), 1109 (m), 997 (w), 976 (m), 847 (w), 769 (w), 761 (w), 723 (m), 700 (w), 690 (m), 636 (m), 525 (s), 511 (w), 473 (w), 443 (m), 424 (w) cm^{-1}.

Tetraethylammonium-bis{*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N,N'*}-hexacarbonyl-(μ-acetato)-dimolybdat(0) ($(NEt_4)[\{Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)\}_2(\mu\text{-}OAc)]$, 89)



Gemäß AAV 15 wurden 321 mg (1.18 mmol, 2.1 eq) $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, 357 mg (1.22 mmol, 2.2 eq) 2,6-Me_2-Me-DAD und 105 mg (0.56 mmol, 1.0 eq) NEt_4OAc umgesetzt.

Ausbeute: 546 mg (85%) mikrokristallines, blaues Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.15 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, CH_3CH_2N), 1.95 (s, 12H, CH_3), 2.00 (s, 3H, CH_3COO), 2.10, 2.13 (2×s, 2×12H, CH_3), 3.02 (q, 8H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, CH_3CH_2N), 6.99-7.11 (m, 6H, $C_{arom}H$) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.7 (CH_3CH_2N), 18.4, 19.3, 19.5 (CH_3), 27.7 (CH_3COO), 52.9 (t, $^1J_{CN}$ = 3 Hz, CH_3CH_2N), 124.9, 128.1, 128.5, 130.5, 150.9 (C_{arom}), 168.7 (C=N), 180.1 (CH_3COO) ppm.

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 1887 (s), 1793 (s), 1755 (vs), 1559 (m), 1460 (m), 1407 (m), 1380 (m), 1320 (m), 1305 (m), 1257 (w), 1217 (m), 1168 (w), 1094 (w), 1000 (w), 974 (m), 847 (w), 769 (m), 700 (w), 640 (w), 512 (w), 480 (w), 448 (w), 422 (w) cm^{-1}.

CHN: $C_{56}H_{71}Mo_2N_5O_8$ (1134.07 g/mol) ber. C 59.31, H 6.31, N 6.18%;
gef. C 51.85, H 6.53, N 6.32%.

8 Kristallographischer Teil

8.1 Probenpräparation und Datensammlung

Die Auswahl geeigneter Einkristalle per Lichtmikroskop mit polarisiertem Licht, ihre Präparation in inertem Öl sowie die Datensammlung am Diffraktometer erfolgte am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durch die zentrale Röntgenabteilung (G. GEISELER, M. MARSCH und R. RIEDEL; Leiter: Dr. K. HARMS). Dabei wurden zur Messung der Einkristall-Röntgendiffraktogramme Flächendetektorsystemen der Fa. STOE (IPDS II, IPDS 2T) mit Standardgraphitmonochromator (Mo-K_α-Strahlung, λ = 71.073 pm) eingesetzt. Standardmäßig wurden die Beugungsexperimente bei 100 K durchgeführt, die jeweilige Temperatur ist bei den einzelnen Datenblättern angegeben. Zellbestimmung, Integration und Datenreduktion erfolgten mit den Diffraktometer-eigenen Programmen STOE X-AREA und X-RED.[242]

8.2 Datenverarbeitung und Strukturmodell

8.2.1 Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturlösung und –verfeinerung erfolgte mit Hilfe der Programme SIR92,[243] SIR97,[244] SIR2004,[245] DIRDIF08,[246] SUPERFLIP,[247] und SHELX-97,[248] wobei die Benutzeroberflächen WinGX,[249] und shelXle[250] verwendet wurden. Für Validierungszwecke wurde PLATON[251] benutzt, die Erstellung von Grafiken erfolgte mit Diamond 3.2g[252] und Mercury 2.4.[253]
Die Behandlung der Protonen ist bei den einzelnen Datenblättern explizit angegeben, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden mit idealisierter Geometrie verfeinert, hetero-atomgebundene Protonen in der Regel in der Differenzfourierkarte lokalisiert und soweit möglich frei verfeinert.

8.2.2 Abbildungen in den Diskussionskapiteln

Die in den Kapiteln 2-6 gezeigten Strukturabbildungen sind größtenteils als Moleküldarstellungen im ORTEP-Stil (engl. *Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot*) ausgeführt, die Rotationsellipsoide sind dabei bei einer Aufenthalswahrscheinlichkeit von 50% abgeschnitten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht gezeigt, solche an Heteroatomen sind als Kugeln mit willkürlichem Radius abgebildet. Das Nummerierungsschema ist aus Übersichtsgründen nur für ausgewählte Atome eingefügt, Kristallsolvens und triviale Gegenionen sind zum Teil ebenfalls weggelassen.

8.3 Aufbau der Datenblätter

8.3.1 Strukturabbildung

Die Abbildungen zeigen, sofern nicht anders angegeben, jeweils alle symmetrisch unabhängigen Teilchen (evtl. durch nicht gezeigte Symmetrieoperationen vervollständigt) in der Molekülstruktur der Verbindung als ORTEP-Darstellung. Die Auslenkungsellipsoide sind aus Übersichtsgründen im Gegensatz zu den Kapiteln 2-6 bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit begrenzt, Wasserstoffatome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius nur an Heteroatomen dargestellt, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Regel nicht gezeigt. Gegebenenfalls in der Elementarzelle vorhandene Lösungsmittelmoleküle sind hingegen immer gezeigt.

8.3.2 Tabellarische Informationen

Unter der Strukturabbildung sind jeweils die wesentlichen kristallographischen Kenngrößen der verfeinerten Strukturlösung angegeben. Im Einzelnen sind dies (zeilenweise gelesen, nicht in allen Fällen sind alle Einträge vorhanden):

Kristalldaten

Symbol	*Einheit*	*Bedeutung*
–		Summenformel der Verbindung (vgl. Substanzname)
M	$g \cdot mol^{-1}$	molare Masse der Verbindung gemäß Summenformel
–		Kristallsystem und Raumgruppe
a, b, c	Å	Längen der kristallographischen Achsen
α, β, γ	°	von den Achsen eingeschlossene Winkel
V	$Å^3$	Volumen der Elementarzelle
Z		Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
D_{calc}	$Mg \cdot m^{-3}$	anhand von M, V und Z berechnete Dichte
μ	mm^{-1}	Absorptionskoeffizient
$F(000)$		(effektive) Anzahl von Elektronen in der Elementarzelle
–		Kristallfarbe und –form
–	mm^3	Kristallgröße

Datensammlung

Symbol	*Einheit*	*Bedeutung*
T	K	Messtemperatur
λ	Å	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
θ	°	minimaler und maximaler Beugungswinkel der gemessenen Reflexe
h, k, l		minimale und maximale Indizes gemessener Reflexe
–		Gesamtzahl gemessener Reflexe
–		Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe
–		Anzahl Reflexe mit Intensität > zweifache Standardabweichung, $I > 2\sigma(I)$
R_{int}		Zuverlässigkeitsfaktor bzgl. der Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe
$C(\theta_{max})$		Vollständigkeit gemessener Reflexe bis θ_{max} (im Normalfall 25°)
–		Art der angewendeten Absorptionskorrektur
T_{min}		minimaler Wert der Transmission gemäß Absorptionskorrektur
T_{max}		maximaler Wert der Transmission gemäß Absorptionskorrektur

Verfeinerung

Symbol	*Einheit*	*Bedeutung*
–		Anzahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe
–		Anzahl der eingesetzten Restraints
–		Anzahl der verfeinerten Parameter
–		Art der Verfeinerung (im Regelfall: komplette Matrix gegen F^2)
–		Behandlung der Wasserstoffatome
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)		"konventioneller" Zuverlässigkeitsfaktor für F bzgl. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)		gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F^2 bzgl. Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_1 (I)		"konventioneller" Zuverlässigkeitsfaktor für F bzgl. aller Reflexe
wR_2 (I)		gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F^2 bzgl. aller Reflexe
GooF(F^2)		Gütefaktor (engl. *goodness of fit*) für F^2
$\Delta\rho_{max}$	e·Å^{-3}	größtes Maximum in der Differenzfourierkarte ("größter Berg")
$\Delta\rho_{min}$	e·Å^{-3}	größtes Minimum in der Differenzfourierkarte ("größtes Loch")
E		Extinktionskoeffizient
x		Flack-Parameter

Im Anschluss sind gegebenenfalls ein kurzer Kommentar zu Merkmalen von Struktur und/oder Verfeinerung, die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter für alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome angegeben.

8.3.3 Farbzuordnung

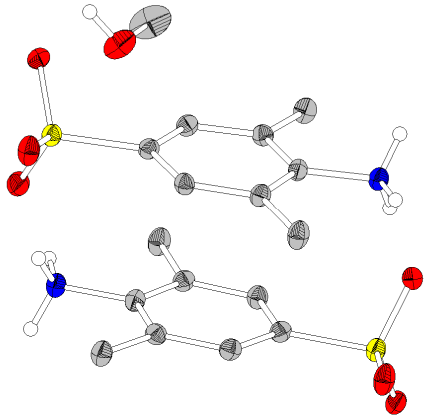
In allen Abbildungen dieses Kapitels wurden die Farben der Atome nach dem untenstehenden Schema zugeordnet. Diese Farbcodes finden auch in den Kapiteln 1-6 Anwendung, wobei als einzige Ausnahme Molybdän dort nicht mittelblau, sondern rotbraun gezeigt ist, um Verwechslungen mit den farblich ähnlichen Stickstoffatomen zu vermeiden.

H							He
Li	Be	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	Ne
Na	Mg	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	Ar
K	Ca	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	Kr
Rb	Sr	**In**	**Sn**	**Sb**	Te	**I**	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	Tc	**Ru**	Rh	**Pd**	**Ag**	Cd
La	**Hf**	**Ta**	W	Re	Os	Ir	**Pt**	Au	Hg

8.4 *Eigene Strukturen*

2,6-Dimethylanilinium-4-sulfonat-Methanol (2:1) (EK-16_1)



Kristalldaten

$C_{17}\ H_{26}\ N_2\ O_7\ S_2$	M = 434.52 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 7.1556(9) Å	b = 10.6590(12) Å	c = 13.7332(17) Å
α = 91.150(10)°	β = 99.714(10)°	γ = 105.123(9)°
V = 994.4(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.451 Mg·m^{-3}	μ = 0.310 mm^{-1}	F(000) = 460
farbloser Block	0.14 × 0.12 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.51 → 27.16°
h = –8 → 9	k = –13 → 13	l = –17 → 17
17266 gemessene Reflexe	17266 unabhängige Reflexe	9586 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.9 %	
keine Absorptionskorrektur		

Verfeinerung

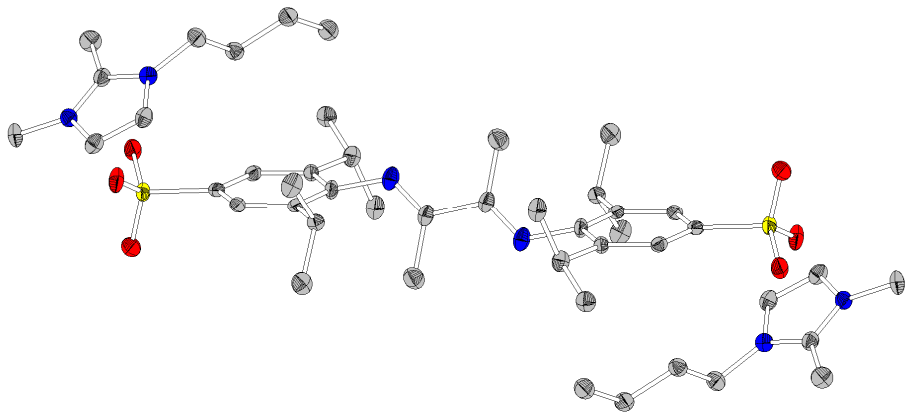
17266 Reflexe	0 Restraints	262 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0433	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0808	
R_1 (I) = 0.0908	wR_2 (I) = 0.0900	
$GooF(F^2)$ = 0.763	$\Delta\rho_{max}$ = 0.339 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.415 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	2371(2)	3133(1)	1693(1)	25(1)	C(15)	8360(2)	3672(1)	4136(1)	30(1)
C(02)	3130(2)	4184(1)	2389(1)	26(1)	C(16)	5689(2)	-935(1)	2539(1)	35(1)
C(03)	3299(2)	3920(1)	3386(1)	25(1)	C(17)	85(3)	-2744(2)	2668(2)	68(1)
C(04)	2741(2)	2653(1)	3655(1)	25(1)	N(1)	2113(2)	3367(1)	632(1)	26(1)
C(05)	2033(2)	1620(1)	2946(1)	26(1)	N(2)	7196(2)	894(1)	4263(1)	28(1)
C(06)	1824(2)	1838(1)	1944(1)	26(1)	O(1)	4563(2)	1710(1)	5150(1)	35(1)
C(07)	3811(2)	5562(1)	2102(1)	35(1)	O(2)	1132(1)	1436(1)	5046(1)	32(1)
C(08)	1074(2)	727(1)	1170(1)	32(1)	O(3)	3363(2)	3572(1)	5482(1)	36(1)
C(09)	7069(2)	1395(1)	3275(1)	26(1)	O(4)	4730(1)	2399(1)	-228(1)	30(1)
C(10)	7661(2)	2744(1)	3230(1)	26(1)	O(5)	7309(2)	4357(1)	401(1)	38(1)
C(11)	7568(2)	3208(1)	2288(1)	26(1)	O(6)	8117(1)	2457(1)	-222(1)	31(1)
C(12)	6917(2)	2359(1)	1451(1)	26(1)	O(7)	699(2)	-1590(1)	3296(1)	50(1)
C(13)	6323(2)	1019(1)	1532(1)	27(1)	S(1)	2981(1)	2350(1)	4929(1)	26(1)
C(14)	6385(2)	513(1)	2455(1)	26(1)	S(2)	6766(1)	2946(1)	256(1)	27(1)

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*N*,*N'*-bis(2,6-di-*iso*-propyl-4-sulfonatophenyl)-butan-2,3-diimin (MK23-2)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12727-12741. CCDC-Nr.: 826522.



Kristalldaten

$C_{46}H_{72}N_6O_6S_2$	M = 869.22 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 18.7969(13) Å	b = 8.4216(6) Å	c = 14.6542(11) Å
α = 90°	β = 93.811(6)°	γ = 90°
V = 2314.6(3) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.247 Mg·m^{-3}	μ = 0.169 mm^{-1}	F(000) = 940
gelber Block	0.18 × 0.12 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.17 → 26.75°
h = –23 → 23	k = –10 → 10	l = –17 → 18
12521 gemessene Reflexe	4879 unabhängige Reflexe	1353 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1533	C(25.00°) = 99.4 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.978	T_{max} = 0.9835

Verfeinerung

4879 Reflexe	0 Restraints	279 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0493	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0516	
R_1 (I) = 0.2121	wR_2 (I) = 0.0785	
$GooF(F^2)$ = 0.576	$\Delta\rho_{max}$ = 0.384 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.208 e·Å^{-3}

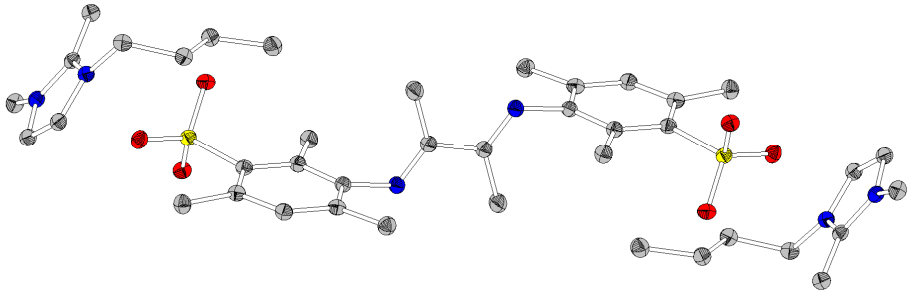
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur eine halbe Formeleinheit, da sich in der zentralen C-C-Bindung des Anions ein Inversionszentrum befindet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	9644(2)	278(6)	138(3)	33(1)	C(202)	5707(2)	6663(5)	-534(3)	35(1)
C(102)	9488(3)	2022(6)	-85(4)	47(2)	C(203)	5124(2)	7520(6)	-384(3)	35(1)
C(103)	8566(2)	-133(5)	818(3)	30(1)	C(204)	6563(2)	4915(6)	407(3)	34(1)
C(104)	7963(2)	-55(5)	228(3)	26(1)	C(205)	7203(2)	5692(6)	923(3)	33(1)
C(105)	7304(2)	140(5)	605(3)	27(1)	C(206)	7862(2)	4675(5)	893(3)	38(1)
C(106)	7260(2)	284(5)	1547(3)	25(1)	C(207)	8518(2)	5416(6)	1371(3)	44(1)
C(107)	7870(2)	188(5)	2119(3)	25(1)	C(208)	5572(2)	5950(6)	1906(3)	42(1)
C(108)	8536(2)	-13(5)	1786(3)	26(1)	C(209)	4445(2)	8140(6)	1003(3)	38(1)
C(109)	7969(2)	-207(5)	-814(3)	27(1)	N(101)	9248(2)	-634(5)	516(2)	38(1)
C(110)	7724(2)	1306(6)	-1284(3)	43(1)	N(201)	5936(2)	5955(4)	287(2)	31(1)
C(111)	7532(2)	-1616(6)	-1167(3)	45(1)	N(202)	5008(2)	7342(4)	544(3)	31(1)
C(112)	9209(2)	-69(6)	2398(3)	33(1)	O(101)	6483(2)	-70(4)	2912(2)	48(1)
C(113)	9095(2)	-646(6)	3366(3)	38(1)	O(102)	6322(2)	2309(3)	2028(2)	41(1)
C(114)	9571(2)	1535(6)	2436(3)	42(1)	O(103)	5903(1)	-181(4)	1388(2)	45(1)
C(201)	5504(2)	6403(6)	931(3)	32(1)	S(101)	6421(1)	607(2)	2005(1)	31(1)

Bis(1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium)-*N*,*N*′-bis(2,4,6-trimethyl-3-sulfonatophenyl)-butan-2,3-diimin (BO-044A)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12727-12741. CCDC-Nr.: 826521.



Kristalldaten

$C_{40}H_{60}N_6O_6S_2$	M = 785.08 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 7.4331(3) Å	b = 8.3007(4) Å	c = 17.9835(9) Å
α = 86.492(4)°	β = 84.986(4)°	γ = 65.819(3)°
V = 1007.96(8) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.293 Mg·m^{-3}	μ = 0.186 mm^{-1}	F(000) = 422
gelbes Plättchen	0.39 × 0.18 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.27 → 26.72°
h = –9 → 8	k = –10 → 10	l = –22 → 22
8050 gemessene Reflexe	4158 unabhängige Reflexe	3074 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0616	C(25.00°) = 97.7 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8745	T_{max} = 1.1296

Verfeinerung

4158 Reflexe	0 Restraints	251 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0446	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1069	
R_1 (I) = 0.0616	wR_2 (I) = 0.1122	
$GooF(F^2)$ = 0.916	$\Delta\rho_{max}$ = 0.217 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.384 e·Å^{-3}

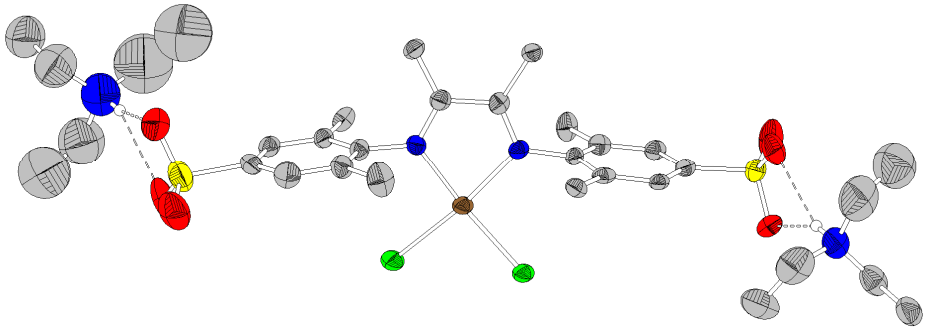
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur eine halbe Formeleinheit, da sich in der zentralen C-C-Bindung des Anions ein Inversionszentrum befindet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	4481(3)	723(2)	9727(1)	28(1)	C(204)	-24(3)	10149(2)	6817(1)	30(1)
C(102)	4947(4)	2321(3)	9686(1)	41(1)	C(205)	345(3)	9067(3)	7545(1)	30(1)
C(103)	2215(3)	1780(2)	8796(1)	26(1)	C(206)	2395(3)	7580(3)	7573(1)	32(1)
C(104)	3045(3)	1818(2)	8069(1)	26(1)	C(207)	2778(3)	6675(3)	8339(1)	38(1)
C(105)	1870(3)	3061(2)	7540(1)	26(1)	C(208)	3500(3)	7696(2)	5745(1)	29(1)
C(106)	-108(3)	4175(2)	7736(1)	27(1)	C(209)	1709(3)	6367(3)	4612(1)	33(1)
C(107)	-821(3)	4080(2)	8477(1)	29(1)	N(101)	3302(2)	467(2)	9326(1)	28(1)
C(108)	298(3)	2931(2)	9014(1)	29(1)	N(201)	-142(2)	9192(2)	6170(1)	26(1)
C(109)	5152(3)	551(3)	7894(1)	32(1)	N(202)	577(2)	7633(2)	5185(1)	27(1)
C(110)	-1584(3)	5457(3)	7228(1)	33(1)	O(101)	3475(2)	1459(2)	6292(1)	30(1)
C(111)	-498(3)	2921(3)	9812(1)	35(1)	O(102)	4866(2)	3332(2)	6759(1)	31(1)
C(201)	1361(3)	8175(2)	5708(1)	26(1)	O(103)	1709(2)	4614(2)	6213(1)	33(1)
C(202)	-1896(3)	9291(2)	5926(1)	28(1)	S(101)	3068(1)	3137(1)	6630(1)	26(1)
C(203)	-1443(3)	8307(2)	5315(1)	29(1)					

Bis(triethylammonium)-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-dichlorido-palladium(II) (BO-61A)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12727-12741. CCDC-Nr.: 826523.



Kristalldaten

$C_{32}H_{54}Cl_2N_4O_6PdS_2$	M = 832.21 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 13.5983(5) Å	b = 7.4017(3) Å	c = 38.4451(14) Å
α = 90°	β = 90.841(3)°	γ = 90°
V = 3869.1(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.429 Mg·m^{-3}	μ = 0.771 mm^{-1}	F(000) = 1736
gelbes Prisma	0.24 × 0.08 × 0.08 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.80 → 26.73°
h = –17 → 17	k = –9 → 8	l = –48 → 41
22338 gemessene Reflexe	8201 unabhängige Reflexe	3233 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1056	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8756	T_{max} = 0.9355

Verfeinerung

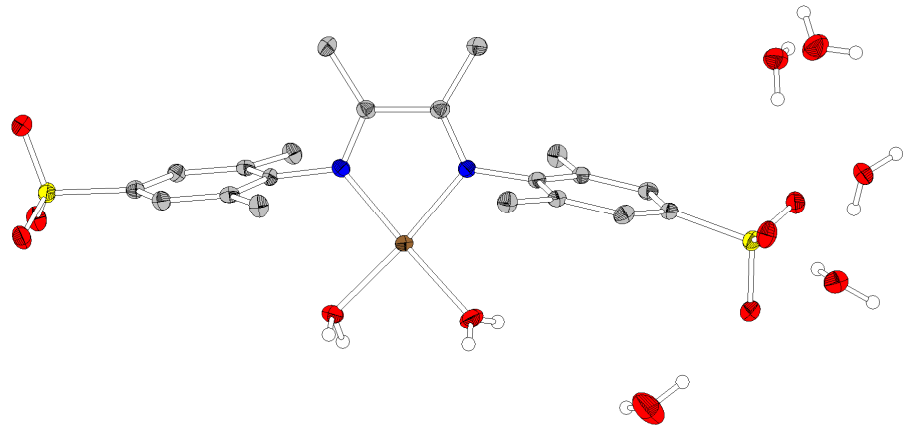
8201 Reflexe	108 Restraints	436 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0677	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1473	
R_1 (I) = 0.1552	wR_2 (I) = 0.1666	
$GooF(F^2)$ = 0.777	$\Delta\rho_{max}$ = 1.160 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.717 e·Å^{-3}

Kommentar: Die Kationen sind nur mäßig aufgelöst, ihre Bindungslängen und 1,3-Abstände wurden auf Standardwerte gesetzt. Mit ISOR-Kommandos wurde ein annähernd isotropes Verhalten der entsprechenden Auslenkungsellipsoide erzwungen.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	9404(1)	1488(1)	7452(1)	49(1)	C(110)	11964(3)	396(7)	7101(1)	47(2)
Cl(1)	9145(1)	-915(2)	7075(1)	52(1)	C(111)	10352(3)	4778(7)	7626(2)	49(2)
Cl(2)	8240(1)	409(2)	7820(1)	76(1)	C(112)	10688(3)	6457(7)	7798(2)	54(2)
S(101)	11710(1)	593(2)	5743(1)	59(1)	C(113)	9477(3)	3761(7)	8115(1)	45(1)
S(102)	8354(2)	3943(3)	9224(1)	99(1)	C(114)	8617(3)	4729(7)	8189(1)	45(1)
O(101)	12785(3)	720(7)	5784(1)	88(2)	C(115)	8318(3)	4761(7)	8533(2)	52(2)
O(102)	11307(3)	1877(7)	5506(1)	104(2)	C(116)	8835(4)	3902(8)	8791(2)	62(2)
O(103)	11497(3)	-1283(6)	5690(1)	94(2)	C(117)	9684(4)	2952(8)	8713(2)	73(2)
O(104)	8808(4)	2510(9)	9411(2)	133(2)	C(118)	10024(4)	2900(8)	8375(2)	63(2)
O(105)	8557(5)	5757(9)	9358(2)	148(3)	C(119)	8041(3)	5627(8)	7906(2)	55(2)
O(106)	7299(4)	3741(11)	9177(2)	142(3)	C(120)	10945(4)	1838(10)	8296(2)	92(2)
N(101)	10364(3)	2795(5)	7144(1)	43(1)	C(201)	3091(4)	5662(7)	5338(2)	90(2)
N(102)	9772(3)	3587(6)	7760(1)	48(1)	C(202)	3757(4)	4124(8)	5260(2)	96(2)
N(200)	3442(3)	6894(6)	5617(1)	91(2)	C(203)	4405(5)	7863(11)	5567(2)	182(4)
N(300)	1613(7)	7001(13)	9330(2)	189(4)	C(204)	4425(9)	8897(15)	5262(2)	225(5)
C(101)	10662(3)	4316(7)	7268(1)	44(1)	C(205)	3599(5)	6149(10)	5972(2)	137(3)
C(102)	11343(3)	5615(7)	7082(2)	50(2)	C(206)	2764(5)	5364(12)	6124(2)	137(3)
C(103)	10650(3)	2228(6)	6811(1)	40(1)	C(301)	1621(11)	6060(30)	8978(4)	375(7)
C(104)	10129(3)	2840(7)	6513(2)	50(2)	C(302)	2615(12)	5640(30)	8835(5)	373(7)
C(105)	10453(3)	2308(7)	6186(2)	46(2)	C(303)	1883(8)	6006(16)	9659(3)	203(5)
C(106)	11251(3)	1153(6)	6152(1)	42(1)	C(304)	1154(8)	4514(15)	9690(3)	183(4)
C(107)	11719(3)	477(6)	6453(1)	42(1)	C(305)	680(9)	8091(18)	9364(3)	238(5)
C(108)	11439(3)	1020(6)	6784(2)	44(2)	C(306)	685(13)	9090(20)	9680(4)	307(6)
C(109)	9235(3)	4040(8)	6547(2)	64(2)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-diaqua-palladium(II)-Pentahydrat (BO-031A)



Kristalldaten

$C_{20}H_{36}N_2O_{13}PdS_2$	M = 683.03 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $Pca2_1$
a = 16.2550(5) Å	b = 10.3476(3) Å	c = 16.6672(4) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2803.43(14) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.618 Mg·m^{-3}	μ = 0.876 mm^{-1}	F(000) = 1408
gelbes Prisma	0.36 × 0.2 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.97 → 26.74°
h = –20 → 20	k = –13→ 13	l = –21 → 21
32972 gemessene Reflexe	5951 unabhängige Reflexe	5237 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0328	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7926	T_{max} = 0.8438

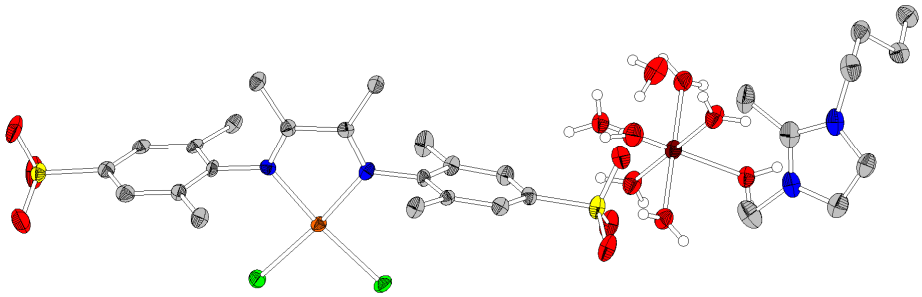
Verfeinerung

5951 Reflexe	38 Restraints	391 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome f. ideal. Geom. ber. u. verf.; (O)H-Atome lokalisiert, mit d(O–H) = 0.82 Å und U_{iso}(H) = 1.5·U_{eq}(O) verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0266	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0613	
R_1 (I) = 0.0314	wR_2 (I) = 0.0622	
$GooF(F^2)$ = 0.943	$\Delta\rho_{max}$ = 1.241 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.425 e·Å^{-3}
x = –0.02(2)		

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	4510(1)	2000(1)	3756(1)	21(1)	C(7)	3209(2)	4331(3)	5940(2)	26(1)
S(1)	2428(1)	3596(1)	7314(1)	26(1)	C(8)	3775(2)	4191(3)	5325(2)	24(1)
S(2)	7163(1)	948(1)	320(1)	27(1)	C(9)	4995(2)	1254(3)	6073(2)	30(1)
O(1)	1821(1)	2646(3)	7055(2)	38(1)	C(10)	3767(2)	5077(3)	4608(2)	30(1)
O(2)	2774(1)	3203(2)	8081(1)	32(1)	C(11)	6071(2)	3093(3)	3932(2)	24(1)
O(3)	2120(1)	4894(2)	7293(2)	35(1)	C(12)	6913(2)	3568(3)	3786(3)	28(1)
O(4)	7954(2)	1569(3)	326(2)	42(1)	C(13)	5992(2)	2000(3)	2676(2)	21(1)
O(5)	7227(2)	-468(2)	290(2)	36(1)	C(14)	5801(2)	2736(3)	2003(2)	23(1)
O(6)	6619(2)	1430(3)	-303(2)	34(1)	C(15)	6153(2)	2374(3)	1285(2)	24(1)
O(7)	3314(1)	1823(3)	4093(2)	37(1)	C(16)	6675(2)	1319(3)	1241(2)	23(1)
O(8)	4252(1)	1007(2)	2736(2)	28(1)	C(17)	6844(2)	588(3)	1915(2)	22(1)
N(1)	4881(2)	2973(3)	4715(2)	22(1)	C(18)	6488(2)	896(3)	2649(2)	21(1)
N(2)	5656(2)	2380(3)	3438(2)	22(1)	C(19)	5240(2)	3893(3)	2060(2)	29(1)
C(1)	5626(2)	3421(3)	4685(2)	25(1)	C(20)	6627(2)	78(3)	3378(2)	26(1)
C(2)	6019(2)	4191(4)	5322(2)	30(1)	O(91)	4457(2)	3857(3)	8583(2)	41(1)
C(3)	4344(2)	3179(3)	5388(2)	22(1)	O(92)	1326(2)	1936(5)	5503(3)	86(2)
C(4)	4383(2)	2340(3)	6040(2)	23(1)	O(93)	92(2)	1723(4)	4446(2)	55(1)
C(5)	3812(2)	2527(3)	6651(2)	24(1)	O(94)	1441(2)	8869(3)	8032(2)	31(1)
C(6)	3225(2)	3499(3)	6596(2)	24(1)	O(95)	789(2)	6641(2)	7483(2)	36(1)

Hexaaquaeisen(II)-1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-dichlorido-platin(II)-Dihydrat (EK-16_1A)



Kristalldaten

C_{58} H_{98} Cl_4 Fe N_8 O_{22} Pt_2 S_4	M = 1975.33 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 20.6567(11) Å	b = 13.4895(5) Å	c = 14.0500(8) Å
α = 90°	β = 90.123(4)°	γ = 90°
V = 3915.0(3) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.676 Mg·m^{-3}	μ = 4.063 mm^{-1}	F(000) = 1984
rotes Plättchen	0.18 × 0.15 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.80 → 26.79°
h = –26 → 25	k = –16 → 17	l = –17 → 17
33943 gemessene Reflexe	8323 unabhängige Reflexe	5103 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1153	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5699	T_{max} = 0.7662

Verfeinerung

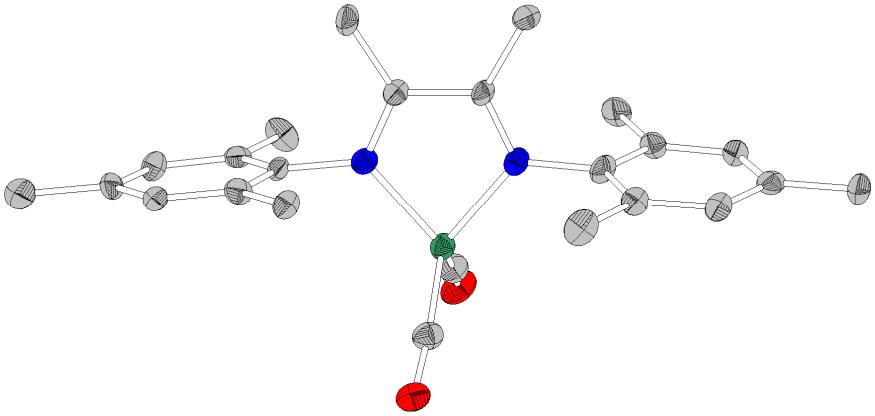
8323 Reflexe	21 Restraints	488 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome f. ideal. Geom. ber. u. verf.; (O)H-Atome mit CalcOH lokal., m. d(O–H) = 0.82 Å und gemeinsamem U_{iso}(H) verf.	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0471	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0799	
R_1 (I) = 0.0962	wR_2 (I) = 0.0904	
$GooF(F^2)$ = 0.853	$\Delta\rho_{max}$ = 1.335 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.567 e·Å^{-3}

Kommentar: Die Abbildung zeigt die asymmetrische Einheit. Die Struktur enthält jeweils zwei symmetrieäquivalente Imidazolium- und DAD-Einheiten pro Hexaaquaeisen(II)-ion.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	775(3)	1738(5)	3896(5)	29(2)	C(206)	7608(4)	725(6)	4869(6)	41(2)
C(102)	1130(4)	941(5)	4420(5)	34(2)	C(207)	7755(5)	1177(7)	5829(7)	53(2)
C(103)	1742(3)	2353(5)	3181(5)	28(2)	C(208)	5682(5)	680(8)	3944(8)	67(3)
C(104)	1987(3)	1718(5)	2474(4)	26(1)	C(209)	5742(5)	2087(8)	2260(8)	67(3)
C(105)	2639(3)	1755(5)	2307(5)	32(2)	N(101)	1047(3)	2378(4)	3339(4)	29(1)
C(106)	3037(3)	2381(5)	2812(5)	31(2)	N(102)	-158(3)	2647(4)	3563(4)	27(1)
C(107)	2788(4)	2986(5)	3526(5)	36(2)	N(201)	6743(3)	206(5)	3225(6)	51(2)
C(108)	2130(4)	2974(5)	3722(5)	33(2)	N(202)	6231(3)	1349(5)	2498(6)	50(2)
C(109)	1549(4)	1026(6)	1946(6)	39(2)	O(101)	4072(3)	3433(5)	2745(4)	54(2)
C(110)	1842(4)	3609(7)	4493(6)	54(3)	O(102)	3962(3)	2098(4)	1618(4)	53(2)
C(111)	75(3)	1895(5)	4021(5)	29(2)	O(103)	4165(3)	1745(4)	3279(4)	52(2)
C(112)	-314(4)	1220(5)	4640(6)	35(2)	O(104)	-2929(3)	4706(4)	4496(5)	62(2)
C(113)	-830(3)	2899(5)	3673(5)	27(2)	O(105)	-3178(3)	3774(6)	3074(5)	74(2)
C(114)	-1282(3)	2548(5)	3030(5)	30(2)	O(106)	-3247(3)	3011(4)	4583(5)	63(2)
C(115)	-1924(4)	2822(5)	3148(6)	36(2)	S(101)	3878(1)	2425(2)	2596(2)	41(1)
C(116)	-2111(3)	3413(6)	3915(5)	30(1)	S(102)	-2932(1)	3761(1)	4035(2)	36(1)
C(117)	-1646(4)	3752(5)	4556(5)	31(2)	Cl(1)	1279(1)	4204(1)	1953(1)	39(1)
C(118)	-998(3)	3521(5)	4448(5)	27(1)	Cl(2)	-250(1)	4550(1)	2245(2)	43(1)
C(119)	-1072(4)	1913(5)	2204(5)	37(2)	Pt(1)	479(1)	3418(1)	2784(1)	27(1)
C(120)	-484(4)	3919(5)	5093(5)	33(2)	Fe(1)	5000	5000	5000	40(1)
C(201)	7118(4)	458(6)	2445(7)	50(2)	O(91)	5167(3)	5132(4)	6465(4)	46(1)
C(202)	6784(5)	1179(7)	1988(7)	58(2)	O(92)	5447(3)	3555(4)	4973(5)	50(1)
C(203)	6208(4)	746(7)	3243(7)	54(2)	O(93)	5922(3)	5667(4)	4748(4)	41(1)
C(204)	6929(5)	-537(7)	3962(8)	59(3)	O(94)	4215(3)	-289(5)	2765(5)	54(2)
C(205)	7098(4)	-78(6)	4912(7)	52(2)	O(95)	4661(3)	1960(5)	5144(5)	65(2)

{*N*,*N*′-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-dicarbonyl-nickel(0) (BO-049A)



Kristalldaten

$C_{24}H_{28}N_2NiO_2$	M = 435.19 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pbca*
a = 17.5353(12) Å	b = 14.0674(8) Å	c = 18.5203(14) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 4568.5(5) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.265 Mg·m^{-3}	μ = 0.870 mm^{-1}	F(000) = 1840
dunkelrotes Prisma	0.33 × 0.09 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.16 → 26.73°
h = –22 → 21	k = –17 → 17	l = –23 → 23
22134 gemessene Reflexe	4651 unabhängige Reflexe	1427 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.3548	C(25.00°) = 96.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8826	T_{max} = 0.9242

Verfeinerung

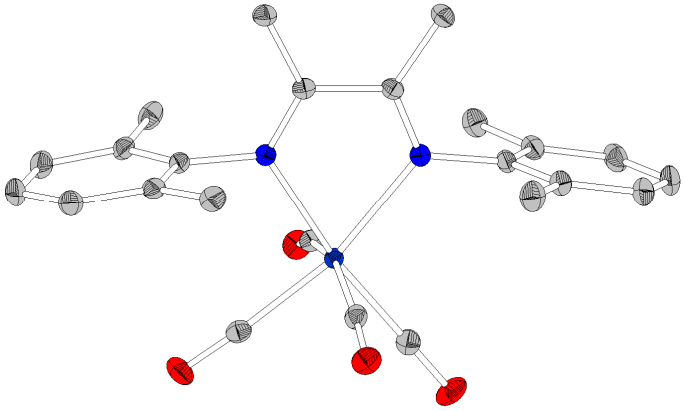
4651 Reflexe	0 Restraints	270 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0671	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0900	
R_1 (I) = 0.2310	wR_2 (I) = 0.1340	
$GooF(F^2)$ = 0.735	$\Delta\rho_{max}$ = 0.333 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.369 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	2686(4)	2841(6)	-213(5)	33(2)	C(16)	5301(4)	2824(5)	1720(5)	38(2)
C(02)	2444(4)	2288(5)	-855(5)	40(2)	C(17)	5123(4)	2238(6)	2318(5)	37(2)
C(03)	1906(4)	4137(5)	-550(4)	28(2)	C(18)	4378(5)	1965(6)	2390(5)	36(2)
C(04)	1120(4)	4075(5)	-424(4)	31(2)	C(19)	3794(4)	2215(6)	1928(5)	33(2)
C(05)	646(4)	4536(4)	-918(5)	33(2)	C(20)	4952(5)	3724(6)	598(5)	48(2)
C(06)	921(4)	5035(5)	-1501(5)	34(2)	C(21)	5721(5)	1945(6)	2829(5)	47(2)
C(07)	1709(4)	5092(5)	-1591(5)	35(2)	C(22)	2972(4)	1896(5)	2031(5)	42(2)
C(08)	2215(5)	4658(4)	-1124(4)	36(2)	C(23)	3241(4)	5364(6)	736(6)	41(2)
C(09)	807(5)	3534(6)	204(5)	44(2)	C(24)	2177(5)	4299(6)	1563(4)	42(2)
C(10)	381(5)	5510(6)	-2034(5)	50(2)	N(1)	2415(4)	3686(5)	-50(4)	34(2)
C(11)	3064(4)	4714(5)	-1213(4)	34(2)	N(2)	3424(3)	3060(4)	810(4)	32(1)
C(12)	3253(4)	2477(5)	289(4)	29(2)	O(1)	3480(3)	6136(4)	645(3)	46(2)
C(13)	3578(4)	1509(5)	185(5)	34(2)	O(2)	1744(3)	4386(5)	2035(3)	52(2)
C(14)	3993(4)	2785(6)	1330(5)	38(2)	Ni(1)	2822(1)	4257(1)	847(1)	33(1)
C(15)	4746(4)	3108(6)	1226(5)	34(2)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tetracarbonyl-molybdän(0) (BO-169A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{24}H_{24}MoN_2O_4$	M = 500.39 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.1544(3) Å	b = 9.2458(3) Å	c = 20.8950(5) Å
α = 90°	β = 104.670(2)°	γ = 90°
V = 2271.57(11) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.463 Mg·m^{-3}	μ = 0.609 mm^{-1}	$F(000)$ = 1024
dunkelrotes Plättchen	0.27 × 0.12 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.73 → 26.73°
h = –15 → 15	k = –11 → 11	l = –26 → 24
21484 gemessene Reflexe	4814 unabhängige Reflexe	3686 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0418	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8714	T_{max} = 1.0084

Verfeinerung

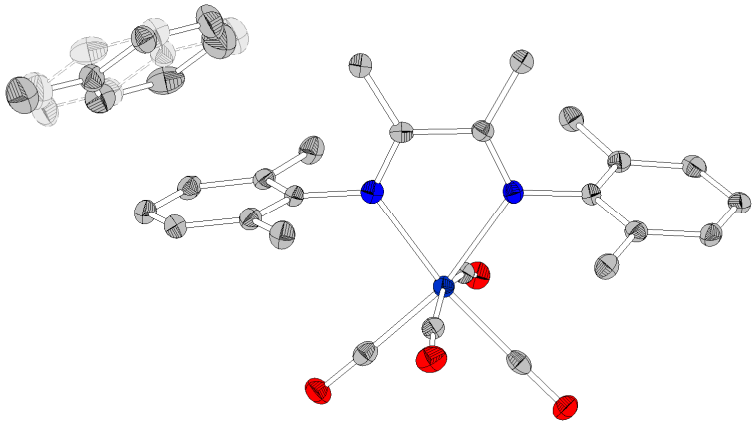
4814 Reflexe	0 Restraints	286 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0229	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0463	
R_1 (I) = 0.0365	wR_2 (I) = 0.0478	
$GooF(F^2)$ = 0.859	$\Delta\rho_{max}$ = 0.478 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.241 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2299(2)	3292(2)	7727(1)	21(1)	C(17)	2699(2)	5917(2)	5251(1)	34(1)
C(2)	2229(2)	1755(2)	7941(1)	26(1)	C(18)	2859(2)	5341(2)	5885(1)	26(1)
C(3)	2840(2)	4164(2)	8830(1)	23(1)	C(19)	-71(2)	6073(2)	6184(1)	32(1)
C(4)	3934(2)	3687(2)	9156(1)	29(1)	C(20)	3965(2)	4616(2)	6214(1)	30(1)
C(5)	4182(2)	3535(2)	9846(1)	35(1)	C(21)	1216(2)	7407(2)	7711(1)	26(1)
C(6)	3385(2)	3851(2)	10189(1)	38(1)	C(22)	2764(2)	8217(2)	7086(1)	26(1)
C(7)	2307(2)	4304(2)	9856(1)	34(1)	C(23)	4434(2)	6438(2)	7732(1)	26(1)
C(8)	2017(2)	4463(2)	9169(1)	27(1)	C(24)	3258(2)	7757(2)	8483(1)	27(1)
C(9)	4815(2)	3345(3)	8790(1)	37(1)	N(1)	2576(1)	4394(2)	8122(1)	21(1)
C(10)	833(2)	4956(2)	8822(1)	32(1)	N(2)	2153(1)	4987(2)	6871(1)	20(1)
C(11)	2046(1)	3637(2)	7010(1)	21(1)	O(1)	444(1)	8100(2)	7755(1)	34(1)
C(12)	1705(2)	2464(2)	6507(1)	26(1)	O(2)	2752(1)	9139(2)	6711(1)	36(1)
C(13)	1964(2)	5444(2)	6192(1)	23(1)	O(3)	5389(1)	6593(2)	7779(1)	35(1)
C(14)	910(2)	6049(2)	5871(1)	26(1)	O(4)	3555(1)	8462(2)	8952(1)	40(1)
C(15)	800(2)	6613(2)	5237(1)	35(1)	Mo(1)	2735(1)	6569(1)	7680(1)	19(1)
C(16)	1685(2)	6561(2)	4935(1)	38(1)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tetracarbonyl-molybdän(0)-Toluol (2:1) (AV-1)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{55} H_{56} Mo_2 N_4 O_8	M = 1092.92 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.7021(5) Å	b = 25.3075(11) Å	c = 12.1383(8) Å
α = 90°	β = 106.289(5)°	γ = 90°
V = 2565.9(3) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.415 Mg·m^{-3}	μ = 0.546 mm^{-1}	F(000) = 1124
Rotes Prisma	0.18 × 0.12 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.61 → 26.74°
h = –10 → 11	k = –31 → 29	l = –15 → 15
19256 gemessene Reflexe	5417 unabhängige Reflexe	3314 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0709	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8083	T_{max} = 1.0727

Verfeinerung

5417 Reflexe	24 Restraints	350 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0345	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0612	
R_1 (I) = 0.0858	wR_2 (I) = 0.0700	
$GooF(F^2)$ = 0.782	$\Delta\rho_{max}$ = 0.560 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.471 e·Å^{-3}

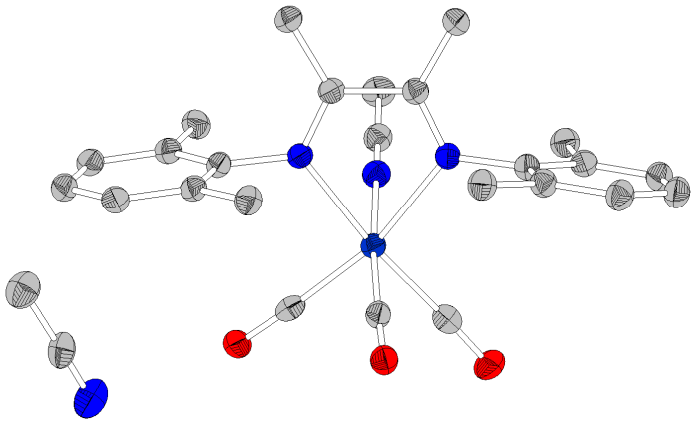
Kommentar: Ein enthaltenes Toluolmolekül ist kristallographisch bedingt fehlgeordnet, weswegen vier Atome mit ISOR-Restraints näherungsweise isotrop modelliert wurden.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2135(4)	1327(1)	1962(3)	28(1)	C(20)	6427(4)	2074(1)	2340(3)	34(1)
C(2)	1392(4)	1000(1)	924(3)	37(1)	C(21)	1095(4)	1994(1)	4458(3)	33(1)
C(3)	1907(4)	642(1)	3238(3)	28(1)	C(22)	3966(4)	2353(1)	5446(3)	31(1)
C(4)	3090(4)	251(1)	3420(3)	30(1)	C(23)	5704(4)	1597(1)	4813(3)	32(1)
C(5)	2699(4)	-252(1)	3713(3)	37(1)	C(24)	3307(4)	1262(1)	5691(3)	33(1)
C(6)	1202(4)	-366(1)	3820(3)	39(1)	C(100)	-5717(10)	-162(3)	113(7)	44(2)
C(7)	26(4)	21(1)	3604(3)	37(1)	C(101)	-4240(30)	-243(15)	790(30)	51(7)
C(8)	354(4)	534(1)	3308(3)	31(1)	C(102)	-2932(11)	67(4)	653(8)	58(2)
C(9)	4718(4)	368(1)	3271(3)	39(1)	C(103)	-3210(40)	438(15)	-210(30)	80(8)
C(10)	-939(4)	951(1)	3075(3)	40(1)	C(104)	-4752(12)	525(4)	-870(8)	65(3)
C(11)	2745(4)	1861(1)	1815(3)	27(1)	C(105)	-6060(30)	210(13)	-740(30)	40(5)
C(12)	2708(4)	2051(1)	646(3)	33(1)	C(106)	-7010(40)	-505(15)	260(30)	78(8)
C(13)	4155(4)	2610(1)	2756(3)	27(1)	N(1)	2350(3)	1174(1)	3014(2)	28(1)
C(14)	3475(4)	3088(1)	2959(3)	30(1)	N(2)	3313(3)	2120(1)	2771(2)	27(1)
C(15)	4356(4)	3549(1)	2982(3)	34(1)	O(1)	-59(3)	2165(1)	4601(2)	44(1)
C(16)	5865(4)	3535(2)	2819(3)	36(1)	O(2)	4302(3)	2732(1)	6034(2)	37(1)
C(17)	6519(4)	3059(1)	2622(3)	34(1)	O(3)	7072(3)	1535(1)	5184(2)	37(1)
C(18)	5686(4)	2587(1)	2588(3)	29(1)	O(4)	3327(3)	959(1)	6421(2)	42(1)
C(19)	1815(4)	3117(1)	3123(3)	34(1)	Mo(1)	3314(1)	1747(1)	4426(1)	27(1)

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-acetonitril-molybdän(0)-Acetonitril (1:1) (BO-154A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{27}H_{30}MoN_4O_3$	M = 554.49 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.0486(4) Å	b = 10.7159(5) Å	c = 16.9424(7) Å
α = 101.227(3)°	β = 91.254(4)°	γ = 110.102(3)°
V = 1339.70(11) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.375 Mg·m^{-3}	μ = 0.523 mm^{-1}	F(000) = 572
dunkelblaues Plättchen	0.16 × 0.1 × 0.08 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.23 → 26.73°
h = –10 → 10	k = –13 → 13	l = – 21 → 20
12303 gemessene Reflexe	5639 unabhängige Reflexe	4333 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0397	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9446	T_{max} = 0.9661

Verfeinerung

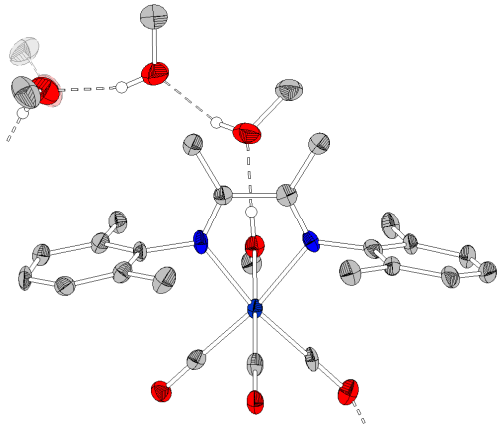
5639 Reflexe	0 Restraints	324 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0426	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0994	
R_1 (I) = 0.0563	wR_2 (I) = 0.1027	
GooF(F^2) = 0.917	$\Delta\rho_{max}$ = 0.498 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.061 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	-625(4)	3352(3)	2821(2)	37(1)	C(19)	-4809(5)	-1020(4)	2927(2)	48(1)
C(2)	-697(4)	4758(3)	2945(2)	43(1)	C(20)	-1641(5)	853(4)	633(2)	48(1)
C(3)	2454(4)	4187(3)	3234(2)	38(1)	C(21)	1585(4)	526(3)	2009(2)	41(1)
C(4)	3524(4)	4599(3)	2621(2)	40(1)	C(22)	-148(4)	-1027(4)	2924(2)	44(1)
C(5)	5176(4)	5632(3)	2852(2)	44(1)	C(23)	2673(5)	1330(3)	3594(2)	43(1)
C(6)	5738(4)	6238(3)	3656(2)	46(1)	C(24)	-1732(4)	1306(3)	4631(2)	43(1)
C(7)	4640(4)	5837(3)	4249(2)	45(1)	C(25)	-2627(5)	1473(4)	5363(2)	52(1)
C(8)	2983(4)	4797(3)	4047(2)	42(1)	C(26)	9005(5)	5745(4)	836(2)	53(1)
C(9)	2911(5)	3967(3)	1743(2)	45(1)	C(27)	9091(6)	7070(4)	705(3)	65(1)
C(10)	1811(4)	4351(4)	4697(2)	47(1)	N(1)	775(3)	3084(3)	2994(2)	36(1)
C(11)	-2187(4)	2163(3)	2412(2)	37(1)	N(2)	-1989(3)	987(3)	2319(2)	36(1)
C(12)	-3762(4)	2398(3)	2085(2)	44(1)	N(3)	-1009(4)	1182(3)	4069(2)	42(1)
C(13)	-3246(4)	-162(3)	1759(2)	39(1)	N(4)	8974(5)	4713(4)	937(2)	69(1)
C(14)	-4576(4)	-1162(3)	2043(2)	41(1)	O(1)	2267(3)	189(2)	1441(2)	45(1)
C(15)	-5717(4)	-2267(3)	1473(2)	48(1)	O(2)	-419(3)	-2178(2)	2876(2)	54(1)
C(16)	-5543(5)	-2370(4)	660(3)	53(1)	O(3)	4052(3)	1634(3)	3971(2)	50(1)
C(17)	-4229(5)	-1369(4)	388(2)	49(1)	Mo(1)	423(1)	928(1)	2969(1)	34(1)
C(18)	-3045(4)	-245(3)	934(2)	43(1)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-methanol-molybdän(0)-Methanol (1:3) (BO-183A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{27} H_{40} Mo N_2 O_7	M = 600.55 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 8.9247(9) Å	b = 17.3235(16) Å	c = 18.907(2) Å
α = 90°	β = 92.725(9)°	γ = 90°
V = 2919.9(5) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.366 Mg·m^{-3}	μ = 0.493 mm^{-1}	F(000) = 1256
violettes Plättchen	0.27 × 0.17 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.60 → 26.81°
h = –11 → 8	k = –21 → 21	l = –23 → 23
14714 gemessene Reflexe	6173 unabhängige Reflexe	2634 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1410	C(25.00°) = 99.7 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8966	T_{max} = 0.9894

Verfeinerung

6173 Reflexe	24 Restraints	369 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0716	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1524	
R_1 (I) = 0.1637	wR_2 (I) = 0.1782	
$GooF(F^2)$ = 0.829	$\Delta\rho_{max}$ = 1.899 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.001 e·Å^{-3}

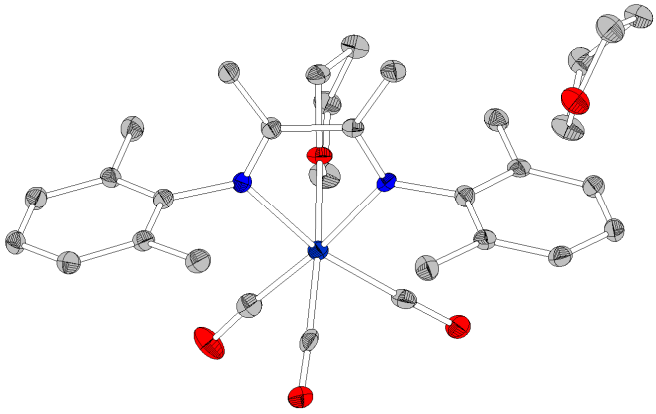
Kommentar: Eines der Methanolmoleküle ist über zwei Lagen fehlgeordnet, es wurden hier SIMU-, DFIX- und DANG-Kommandos zur Stabilisierung des Modells eingesetzt

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7152(10)	2692(5)	816(4)	34(2)	C(21)	5821(9)	3160(5)	2786(4)	33(2)
C(2)	6922(12)	2262(5)	140(4)	46(2)	C(22)	8164(10)	3957(4)	3056(5)	33(2)
C(3)	6990(10)	1587(4)	1544(4)	29(2)	C(23)	8238(10)	2400(5)	3097(5)	33(2)
C(4)	5521(10)	1333(5)	1593(4)	37(2)	C(24)	11437(8)	3166(5)	2331(4)	37(2)
C(5)	5267(11)	561(5)	1740(4)	43(2)	C(100)	1102(14)	3611(6)	49(5)	62(3)
C(6)	6423(12)	42(4)	1823(5)	45(2)	C(200)	1725(15)	1769(8)	-763(5)	77(3)
C(7)	7887(12)	274(5)	1741(4)	42(2)	C(300)	4200(30)	76(14)	74(13)	81(7)
C(8)	8179(11)	1066(5)	1622(5)	37(2)	C(301)	580(30)	58(16)	58(14)	82(8)
C(9)	4231(10)	1880(6)	1490(5)	55(2)	N(1)	7257(8)	2404(4)	1449(4)	34(2)
C(10)	9782(11)	1323(5)	1584(5)	43(2)	N(2)	7242(8)	3897(4)	1416(4)	30(2)
C(11)	7139(10)	3550(5)	800(5)	38(2)	O(1)	4735(6)	3158(4)	3103(3)	39(1)
C(12)	6900(13)	3966(5)	98(5)	49(3)	O(2)	8336(7)	4460(4)	3494(3)	50(2)
C(13)	6941(11)	4727(5)	1456(4)	37(2)	O(3)	8450(7)	1940(4)	3542(3)	42(2)
C(14)	8132(12)	5247(4)	1563(4)	38(2)	O(4)	10089(6)	3182(4)	1919(3)	38(1)
C(15)	7752(13)	6012(5)	1655(5)	48(3)	O(100)	674(9)	3051(4)	549(3)	67(2)
C(16)	6268(13)	6263(5)	1628(4)	47(3)	O(200)	1856(12)	1806(5)	-20(3)	89(3)
C(17)	5160(12)	5748(5)	1532(5)	44(2)	O(300)	2860(20)	394(14)	371(15)	86(7)
C(18)	5432(10)	4963(4)	1444(4)	34(2)	O(301)	2100(20)	326(15)	259(12)	77(7)
C(19)	9733(11)	4996(5)	1565(5)	47(2)	Mo(1)	7775(1)	3171(1)	2366(1)	28(1)
C(20)	4174(11)	4386(5)	1348(5)	46(2)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-tetrahydrofuran-molybdän(0)-Tetrahydrofuran (1:1) (BO-186K)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{31} H_{40} Mo N_2 O_5	M = 616.59 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.1441(6) Å	b = 23.6151(16) Å	c = 15.1751(10) Å
α = 90°	β = 92.979(6)°	γ = 90°
V = 2914.6(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.405 Mg·m^{-3}	μ = 0.492 mm^{-1}	F(000) = 1288
blaue Nadel	0.36 × 0.03 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.72 → 26.78°
h = –9 → 10	k = –29 → 28	l = –19 → 19
14882 gemessene Reflexe	6041 unabhängige Reflexe	3879 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0987	C(25.00°) = 97.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8553	T_{max} = 1.1091

Verfeinerung

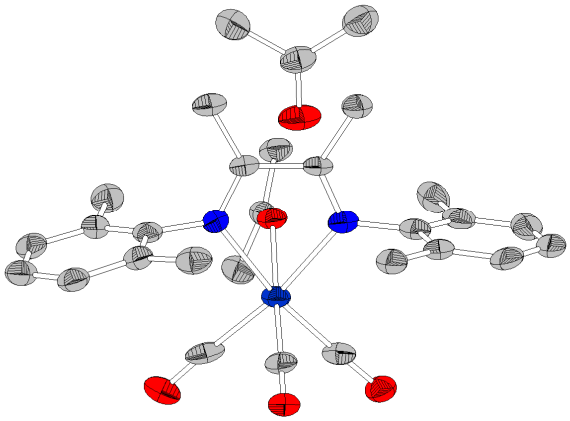
6041 Reflexe	0 Restraints	358 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0564	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1238	
R_1 (I) = 0.1028	wR_2 (I) = 0.1438	
$GooF(F^2)$ = 0.941	$\Delta\rho_{max}$ = 0.792 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.473 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	-323(6)	3235(2)	1557(3)	24(1)	C(21)	4128(6)	2609(2)	1237(4)	29(1)
C(2)	-1928(6)	3182(2)	1984(4)	30(1)	C(22)	4671(6)	3422(2)	88(3)	31(1)
C(3)	-251(6)	2268(2)	1153(3)	24(1)	C(23)	2973(7)	2420(2)	-317(3)	32(1)
C(4)	193(6)	1944(2)	1907(3)	26(1)	C(24)	-453(6)	3821(2)	-632(4)	30(1)
C(5)	-306(6)	1378(2)	1910(3)	29(1)	C(25)	-406(7)	4197(2)	-1443(3)	36(1)
C(6)	-1229(6)	1144(2)	1213(3)	30(1)	C(26)	390(7)	3808(2)	-2097(4)	35(1)
C(7)	-1706(6)	1480(2)	485(4)	32(1)	C(27)	1622(8)	3475(3)	-1529(4)	41(1)
C(8)	-1198(6)	2045(2)	450(3)	26(1)	C(28)	1438(8)	5690(2)	5259(4)	43(1)
C(9)	1122(7)	2184(2)	2697(4)	33(1)	C(29)	1673(8)	5949(2)	4366(4)	39(1)
C(10)	-1737(7)	2407(2)	-330(4)	34(1)	C(30)	1892(8)	5420(2)	3798(4)	41(1)
C(11)	645(6)	3754(2)	1692(3)	23(1)	C(31)	2873(9)	5040(3)	4413(4)	44(1)
C(12)	9(6)	4228(2)	2246(4)	33(1)	N(1)	390(5)	2838(2)	1125(3)	23(1)
C(13)	3280(6)	4187(2)	1638(3)	26(1)	N(2)	2108(5)	3755(2)	1374(3)	24(1)
C(14)	3482(6)	4666(2)	1097(3)	27(1)	O(1)	5016(5)	2310(2)	1653(3)	37(1)
C(15)	4692(6)	5055(2)	1358(4)	33(1)	O(2)	5863(4)	3657(2)	-94(3)	40(1)
C(16)	5663(6)	4979(2)	2125(4)	34(1)	O(3)	3244(6)	2024(2)	-767(3)	49(1)
C(17)	5424(6)	4512(2)	2657(4)	32(1)	O(4)	1065(4)	3499(1)	-629(2)	27(1)
C(18)	4236(6)	4108(2)	2425(3)	29(1)	O(5)	2348(5)	5169(2)	5287(3)	42(1)
C(19)	2428(7)	4745(2)	270(3)	32(1)	Mo(1)	2677(1)	3059(1)	475(1)	24(1)
C(20)	3979(7)	3604(2)	3008(4)	33(1)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-aceton-molybdän(0)-Aceton (1:1) (BO-196B)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{29}H_{36}MoN_2O_5$	M = 588.54 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 12.6114(17) Å	b = 16.5380(19) Å	c = 14.080(2) Å
α = 90°	β = 96.614(11)°	γ = 90°
V = 2917.1(7) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.340 Mg·m^{-3}	μ = 0.488 mm^{-1}	F(000) = 1224
dunkelblaue Nadel	0.51 × 0.08 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.91 → 26.82°
h = –15 → 13	k = –20 → 18	l = –17 → 17
12769 gemessene Reflexe	6150 unabhängige Reflexe	2332 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1386	C(25.00°) = 99.2 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7646	T_{max} = 1.1298

Verfeinerung

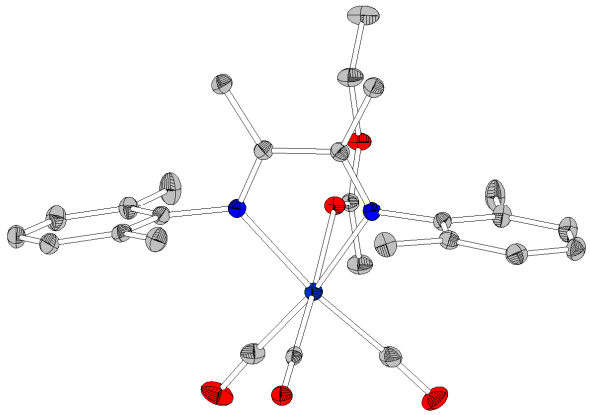
6150 Reflexe	0 Restraints	344 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0647	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1346	
R_1 (I) = 0.1715	wR_2 (I) = 0.1683	
$GooF(F^2)$ = 0.799	$\Delta\rho_{max}$ = 1.169 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.302 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6317(6)	2638(5)	2813(4)	48(2)	C(20)	3250(7)	2072(6)	3341(5)	66(2)
C(2)	7104(6)	3064(5)	3515(4)	63(2)	C(21)	3659(7)	2596(5)	902(4)	56(2)
C(3)	6184(6)	3721(5)	1701(4)	53(2)	C(22)	4238(6)	1201(5)	280(5)	57(2)
C(4)	5446(6)	4304(5)	1934(5)	51(2)	C(23)	5152(6)	2596(6)	-222(5)	65(2)
C(5)	5525(7)	5097(5)	1567(5)	62(2)	C(24)	7218(7)	1074(5)	622(5)	51(2)
C(6)	6345(8)	5276(6)	1013(5)	68(2)	C(25)	8138(6)	617(5)	1078(5)	64(2)
C(7)	7072(7)	4702(5)	818(5)	63(2)	C(26)	7044(7)	1109(5)	-451(5)	63(2)
C(8)	6991(6)	3903(5)	1138(5)	54(2)	C(100)	5640(7)	3337(6)	5863(5)	65(2)
C(9)	4617(7)	4110(5)	2580(5)	67(2)	C(101)	6450(8)	4007(5)	6036(6)	72(3)
C(10)	7780(7)	3266(5)	925(5)	66(2)	C(102)	5547(7)	2753(6)	6655(6)	84(3)
C(11)	5809(6)	1876(5)	3094(4)	51(2)	N(1)	5974(4)	2900(4)	1959(3)	45(1)
C(12)	6066(7)	1550(5)	4084(4)	60(2)	N(2)	5089(5)	1582(4)	2451(4)	54(2)
C(13)	4403(7)	952(5)	2770(4)	54(2)	O(1)	2824(4)	2915(4)	823(3)	64(1)
C(14)	4623(8)	133(6)	2635(5)	64(2)	O(2)	3695(5)	680(3)	-106(3)	65(2)
C(15)	3921(11)	-424(6)	2956(6)	85(3)	O(3)	5171(5)	2936(4)	-973(3)	75(2)
C(16)	3033(9)	-202(8)	3383(6)	85(3)	O(4)	6622(4)	1411(3)	1120(3)	52(1)
C(17)	2795(8)	619(7)	3501(5)	79(3)	O(100)	5085(5)	3280(4)	5097(3)	88(2)
C(18)	3498(7)	1188(6)	3188(5)	63(2)	Mo(1)	5026(1)	2056(1)	985(1)	51(1)
C(19)	5588(9)	-118(5)	2177(5)	78(3)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-ethylacetat-molybdän(0) (BO-197B)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{27} H_{32} Mo N_2 O_5	M = 560.48 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/m$
a = 8.5473(4) Å	b = 16.9278(6) Å	c = 9.5909(4) Å
α = 90°	β = 95.467(4)°	γ = 90°
V = 1381.37(10) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.348 Mg·m^{-3}	μ = 0.511 mm^{-1}	F(000) = 580
schwarzer Block	0.28 × 0.18 × 0.16 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.13 → 26.75°
h = –10 → 10	k = –21 → 20	l = –12 → 12
21169 gemessene Reflexe	3023 unabhängige Reflexe	2577 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0526	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8261	T_{max} = 1.0304

Verfeinerung

3023 Reflexe	0 Restraints	177 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0215	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0497	
R_1 (I) = 0.0280	wR_2 (I) = 0.0503	
$GooF(F^2)$ = 0.924	$\Delta\rho_{max}$ = 0.391 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.693 e·Å^{-3}

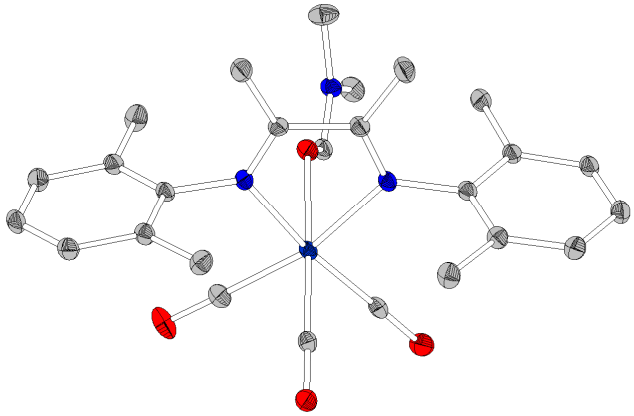
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich eine halbe Formeleinheit, die durch eine Spiegelebene ergänzt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6149(2)	2060(1)	1785(2)	22(1)	C(12)	11030(2)	1707(1)	3520(2)	29(1)
C(2)	4635(2)	1627(1)	1428(2)	30(1)	C(13)	8082(3)	2500	5888(2)	22(1)
C(3)	7666(2)	883(1)	1805(2)	22(1)	C(14)	9633(3)	2500	6730(3)	30(1)
C(4)	7813(2)	619(1)	437(2)	24(1)	C(15)	5294(3)	2500	5880(3)	33(1)
C(5)	8052(2)	-183(1)	232(2)	28(1)	C(16)	4127(3)	2500	6941(3)	45(1)
C(6)	8123(2)	-712(1)	1334(2)	31(1)	N(1)	7509(2)	1724(1)	2024(1)	21(1)
C(7)	7959(2)	-438(1)	2672(2)	32(1)	O(1)	11280(2)	2500	156(2)	25(1)
C(8)	7734(2)	357(1)	2936(2)	28(1)	O(2)	12003(2)	1247(1)	3899(2)	45(1)
C(9)	7709(2)	1183(1)	-778(2)	31(1)	O(3)	7907(2)	2500	4607(2)	24(1)
C(10)	7564(3)	634(1)	4409(2)	40(1)	O(4)	6864(2)	2500	6645(2)	26(1)
C(11)	10597(3)	2500	1171(2)	21(1)	Mo(1)	9495(1)	2500	2820(1)	19(1)

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ^2*N*,*N*′}-tricarbonyl-(*N*,*N*-dimethylformamid-κ*O*)-molybdän(0) (BO-194K1)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{26}H_{31}MoN_3O_4$	M = 545.48 g·mol^{-1}	monoklin, *Pn*
a = 10.7137(6) Å	b = 8.6261(4) Å	c = 14.0551(9) Å
α = 90°	β = 97.791(5)°	γ = 90°
V = 1286.95(12) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.408 Mg·m^{-3}	μ = 0.545 mm^{-1}	F(000) = 564
blauer Block	0.34 × 0.24 × 0.14 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.36 → 26.76°
h = –13 → 13	k = –10 → 10	l = –17 → 15
8048 gemessene Reflexe	4932 unabhängige Reflexe	4873 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0306	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6357	T_{max} = 1.1473

Verfeinerung

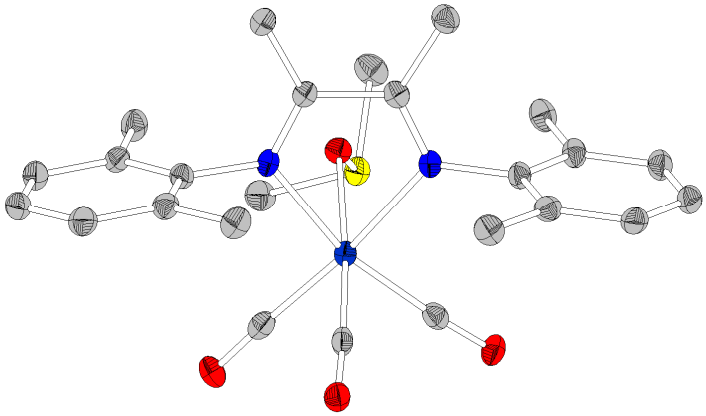
4932 Reflexe	2 Restraints	315 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0375	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0996	
R_1 (I) = 0.0378	wR_2 (I) = 0.0998	
$GooF(F^2)$ = 1.059	$\Delta\rho_{max}$ = 0.724 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.188 e·Å^{-3}
x = –0.03(3)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5564(3)	9429(4)	4912(2)	23(1)	C(18)	2175(3)	11528(4)	3256(2)	25(1)
C(2)	6648(3)	10084(5)	5576(3)	34(1)	C(19)	1392(3)	8996(4)	5335(2)	29(1)
C(3)	6850(4)	7602(3)	4236(3)	23(1)	C(20)	3271(3)	11875(4)	2721(3)	31(1)
C(4)	7566(3)	8315(4)	3593(2)	25(1)	C(21)	4175(3)	8095(4)	2242(2)	25(1)
C(5)	8714(5)	7614(3)	3463(7)	28(1)	C(22)	2228(3)	6881(4)	2828(2)	26(1)
C(6)	9116(3)	6283(4)	3953(3)	30(1)	C(23)	4697(3)	5517(3)	3099(2)	26(1)
C(7)	8396(3)	5612(4)	4590(2)	30(1)	C(24)	2738(3)	5432(3)	5052(2)	23(1)
C(8)	7240(3)	6261(4)	4737(2)	25(1)	C(25)	3021(3)	5826(5)	6768(3)	36(1)
C(9)	7138(3)	9780(4)	3074(3)	31(1)	C(26)	1469(3)	3901(4)	6003(3)	31(1)
C(10)	6468(3)	5505(4)	5423(3)	34(1)	N(1)	5640(2)	8276(3)	4335(2)	22(1)
C(11)	4317(3)	10178(3)	4848(2)	24(1)	N(2)	3455(2)	9604(3)	4197(2)	21(1)
C(12)	4162(3)	11587(4)	5442(3)	37(1)	N(3)	2440(2)	5052(3)	5902(2)	24(1)
C(13)	2276(3)	10424(3)	3992(2)	23(1)	O(1)	4302(2)	8398(3)	1451(2)	32(1)
C(14)	1283(3)	10128(3)	4522(2)	23(1)	O(2)	1239(2)	6663(3)	2378(2)	34(1)
C(15)	164(3)	10963(4)	4279(2)	26(1)	O(3)	5276(2)	4492(3)	2850(2)	40(1)
C(16)	38(3)	12046(4)	3556(3)	29(1)	O(4)	3531(2)	6444(3)	4930(2)	25(1)
C(17)	1042(4)	12340(4)	3046(4)	29(1)	Mo(1)	3896(1)	7398(1)	3505(1)	20(1)

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-(dimethylsulfoxid-κ*O*)-molybdän(0) (BO-192A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{25}H_{30}MoN_2O_4S$	M = 550.51 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.0229(3) Å	b = 14.7128(3) Å	c = 21.1374(8) Å
α = 90°	β = 91.586(3)°	γ = 90°
V = 2494.09(14) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.466 Mg·m^{-3}	μ = 0.643 mm^{-1}	F(000) = 1136
blaues Plättchen	0.27 × 0.12 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.69 → 26.74°
h = –10 → 10	k = –18 → 18	l = –26 → 26
26770 gemessene Reflexe	5284 unabhängige Reflexe	3439 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1152	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8752	T_{max} = 0.9833

Verfeinerung

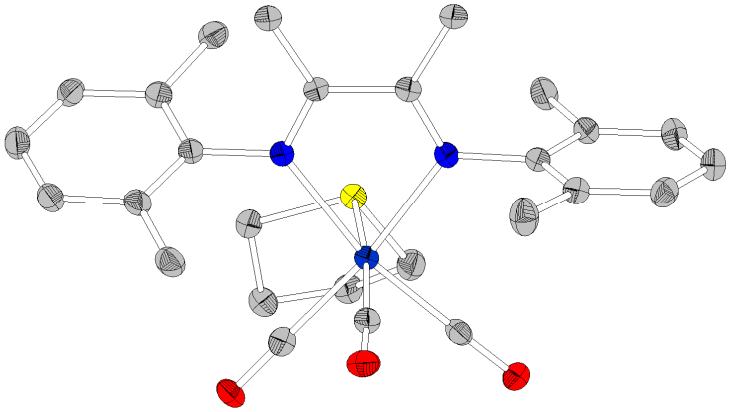
5284 Reflexe	0 Restraints	306 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0350	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0778	
R_1 (I) = 0.0579	wR_2 (I) = 0.0815	
$GooF(F^2)$ = 0.816	$\Delta\rho_{max}$ = 0.663 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.861 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5290(4)	3076(2)	4337(1)	28(1)	C(18)	866(4)	2956(2)	5508(1)	33(1)
C(2)	7000(4)	3407(2)	4497(1)	34(1)	C(19)	2242(4)	569(2)	5018(1)	38(1)
C(3)	5189(4)	3825(2)	3348(1)	29(1)	C(20)	1198(4)	3932(2)	5349(2)	39(1)
C(4)	4934(4)	4754(2)	3437(1)	33(1)	C(21)	684(4)	3615(2)	3652(1)	32(1)
C(5)	5558(4)	5361(2)	2994(2)	40(1)	C(22)	-33(4)	1834(2)	3776(1)	32(1)
C(6)	6433(4)	5041(3)	2483(2)	41(1)	C(23)	1633(4)	2590(2)	2758(2)	34(1)
C(7)	6685(4)	4122(2)	2409(2)	38(1)	C(24)	4604(5)	-388(2)	3636(2)	44(1)
C(8)	6071(4)	3484(2)	2834(1)	31(1)	C(25)	3627(4)	431(3)	2551(1)	41(1)
C(9)	3989(4)	5111(2)	3996(2)	40(1)	Mo(1)	2032(1)	2528(1)	3674(1)	26(1)
C(10)	6366(4)	2491(3)	2744(1)	39(1)	N(1)	4486(3)	3211(2)	3803(1)	28(1)
C(11)	4318(4)	2632(2)	4834(1)	29(1)	N(2)	2760(3)	2478(2)	4694(1)	27(1)
C(12)	5114(4)	2457(2)	5473(1)	37(1)	O(1)	-142(3)	4275(2)	3601(1)	36(1)
C(13)	1647(4)	2237(2)	5195(1)	29(1)	O(2)	-1246(3)	1427(2)	3881(1)	37(1)
C(14)	1377(4)	1335(2)	5355(1)	32(1)	O(3)	1324(3)	2665(2)	2215(1)	40(1)
C(15)	296(4)	1141(3)	5844(1)	38(1)	O(4)	3755(2)	1309(1)	3655(1)	30(1)
C(16)	-511(4)	1838(3)	6154(1)	40(1)	S(1)	3101(1)	428(1)	3366(1)	32(1)
C(17)	-230(4)	2731(2)	5991(1)	36(1)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-tetrahydrothiophen-molybdän(0) (BO-200A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{27}H_{32}MoN_2O_3S$	M = 560.55 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.4975(6) Å	b = 10.0132(7) Å	c = 16.7062(12) Å
α = 74.611(6)°	β = 85.013(6)°	γ = 71.811(5)°
V = 1302.02(16) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.430 Mg·m^{-3}	μ = 0.614 mm^{-1}	F(000) = 580
schwarzer Block	0.28 × 0.15 × 0.08 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.21 → 26.81°
h = –10 → 10	k = –12 → 12	l = –21 → 21
12622 gemessene Reflexe	5481 unabhängige Reflexe	4198 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1207	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8726	T_{max} = 0.9533

Verfeinerung

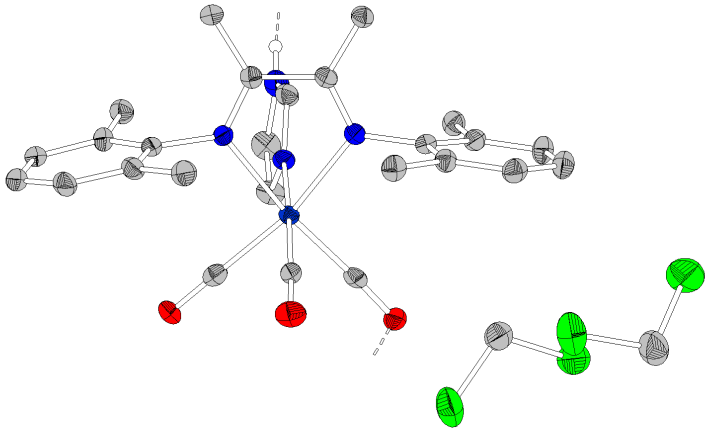
5481 Reflexe	0 Restraints	313 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0451	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1083	
R_1 (I) = 0.0584	wR_2 (I) = 0.1114	
$GooF(F^2)$ = 0.921	$\Delta\rho_{max}$ = 1.476 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.277 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7384(4)	8956(4)	1943(2)	29(1)	C(18)	2995(5)	12610(4)	771(2)	35(1)
C(2)	9164(4)	8533(4)	1677(2)	35(1)	C(19)	4226(5)	12741(4)	2891(2)	42(1)
C(3)	7679(4)	6612(4)	2804(2)	33(1)	C(20)	3388(6)	11576(4)	221(2)	48(1)
C(4)	7607(5)	5434(4)	2529(2)	36(1)	C(21)	3237(5)	8513(4)	1639(2)	36(1)
C(5)	8624(5)	4059(4)	2905(3)	42(1)	C(22)	1601(5)	10027(4)	2695(2)	34(1)
C(6)	9688(5)	3851(4)	3538(3)	46(1)	C(23)	3454(5)	7095(4)	3202(2)	37(1)
C(7)	9737(5)	5020(4)	3813(2)	41(1)	C(24)	2616(5)	9722(4)	4616(2)	40(1)
C(8)	8741(5)	6428(4)	3454(2)	37(1)	C(25)	2746(5)	8606(4)	5451(2)	39(1)
C(9)	6496(5)	5605(4)	1830(2)	41(1)	C(26)	3637(5)	7126(4)	5280(2)	39(1)
C(10)	8906(5)	7669(4)	3754(2)	39(1)	C(27)	5184(5)	7286(4)	4788(2)	37(1)
C(11)	6353(4)	10454(4)	1639(2)	32(1)	Mo(1)	3910(1)	8906(1)	2616(1)	30(1)
C(12)	7106(5)	11562(4)	1092(2)	36(1)	N(1)	6648(4)	8070(3)	2423(2)	30(1)
C(13)	3703(4)	12196(4)	1562(2)	32(1)	N(2)	4791(4)	10742(3)	1865(2)	30(1)
C(14)	3403(5)	13184(4)	2056(2)	33(1)	O(1)	2789(3)	8188(3)	1095(2)	42(1)
C(15)	2371(5)	14585(4)	1751(2)	38(1)	O(2)	207(3)	10729(3)	2712(2)	40(1)
C(16)	1671(5)	15014(4)	972(2)	42(1)	O(3)	3182(3)	5990(3)	3510(2)	42(1)
C(17)	1981(5)	14031(4)	491(2)	39(1)	S(1)	4569(1)	9113(1)	4071(1)	34(1)

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-imidazol-molybdän(0)-Dichlormethan (1:2) (BO-178A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{28} H_{32} Cl_4 Mo N_4 O_3	M = 710.32 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 14.8814(6) Å	b = 14.0546(6) Å	c = 15.0473(5) Å
α = 90°	β = 93.562(3)°	γ = 90°
V = 3141.1(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.502 Mg·m^{-3}	μ = 0.793 mm^{-1}	F(000) = 1448
dunkelgrüne Nadel	0.57 × 0.06 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.37 → 26.73°
h = –18 → 18	k = –17 → 17	l = –15 → 19
18377 gemessene Reflexe	6631 unabhängige Reflexe	3556 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1149	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8332	T_{max} = 1.0618

Verfeinerung

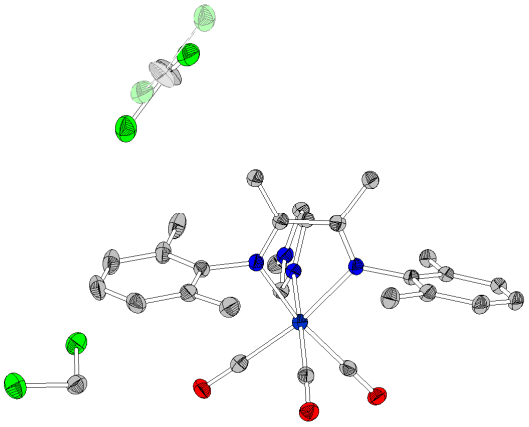
6631 Reflexe	1 Restraints	371 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atom lokalisiert, mit d(N–H) = 0.85 Å verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0551	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1179	
R_1 (I) = 0.1111	wR_2 (I) = 0.1321	
$GooF(F^2)$ = 0.816	Δρ$_{max}$ = 0.739 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.806 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3759(3)	2873(4)	10443(4)	31(1)	C(21)	2900(3)	3647(4)	7998(4)	33(1)
C(2)	4491(3)	2487(4)	11076(4)	35(1)	C(22)	1219(4)	3645(4)	8419(4)	31(1)
C(3)	4013(3)	1692(4)	9348(4)	31(1)	C(23)	2157(3)	1991(5)	8101(4)	34(1)
C(4)	4750(3)	1932(5)	8846(4)	37(1)	C(24)	1574(4)	2141(4)	10790(4)	38(1)
C(5)	5220(4)	1202(5)	8453(4)	43(2)	C(25)	398(4)	1253(5)	10385(5)	48(2)
C(6)	4966(4)	266(5)	8538(4)	44(2)	C(26)	722(4)	1684(4)	9658(4)	42(2)
C(7)	4244(4)	36(4)	9061(4)	38(1)	C(30)	1352(4)	6193(5)	7703(5)	54(2)
C(8)	3768(3)	752(4)	9472(4)	36(1)	C(40)	1886(6)	9019(6)	7526(6)	79(2)
C(9)	5052(4)	2943(5)	8744(4)	44(1)	N(1)	3499(3)	2466(3)	9690(3)	29(1)
C(10)	3020(4)	483(4)	10058(4)	41(1)	N(2)	2699(3)	4057(3)	10022(3)	29(1)
C(11)	3337(3)	3797(4)	10610(4)	31(1)	N(3)	1462(3)	2243(3)	9929(3)	30(1)
C(12)	3698(3)	4391(4)	11374(4)	34(1)	N(4)	941(4)	1543(4)	11101(4)	45(1)
C(13)	2392(3)	5024(4)	10020(4)	30(1)	O(1)	3209(3)	3975(3)	7358(3)	50(1)
C(14)	1546(3)	5255(4)	10332(4)	34(1)	O(2)	580(2)	4016(3)	8050(3)	38(1)
C(15)	1288(4)	6207(4)	10315(4)	42(1)	O(3)	2115(3)	1376(3)	7567(3)	44(1)
C(16)	1821(4)	6912(5)	9992(4)	45(1)	Mo(1)	2289(1)	3036(1)	8950(1)	27(1)
C(17)	2640(4)	6674(4)	9663(4)	42(1)	Cl(31)	1575(2)	5803(2)	6638(2)	82(1)
C(18)	2934(3)	5730(4)	9669(4)	34(1)	Cl(32)	351(1)	6837(2)	7708(1)	79(1)
C(19)	954(3)	4498(4)	10695(4)	38(1)	Cl(41)	2831(2)	8262(1)	7411(2)	81(1)
C(20)	3827(4)	5493(4)	9296(4)	40(1)	Cl(42)	1625(2)	9107(2)	8610(2)	90(1)

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-1-methylimidazol-molybdän(0)-Dichlormethan (2:3) (BO-184A1)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{57} H_{66} Cl_6 Mo_2 N_8 O_6	M = 1363.76 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 14.7026(7) Å	b = 13.4064(5) Å	c = 15.6346(8) Å
α = 90°	β = 97.696(4)°	γ = 90°
V = 3054.0(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.483 Mg·m^{-3}	μ = 0.728 mm^{-1}	F(000) = 1396
blaues Plättchen	0.48 × 0.18 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.40 → 26.73°
h = –18 → 18	k = –16 → 16	l = –19 → 19
32227 gemessene Reflexe	6460 unabhängige Reflexe	4540 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1102	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.855	T_{max} = 0.9849

Verfeinerung

6460 Reflexe	0 Restraints	377 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0338	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0755	
R_1 (I) = 0.0619	wR_2 (I) = 0.0827	
$GooF(F^2)$ = 0.906	$\Delta\rho_{max}$ = 0.661 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.451 e·Å^{-3}

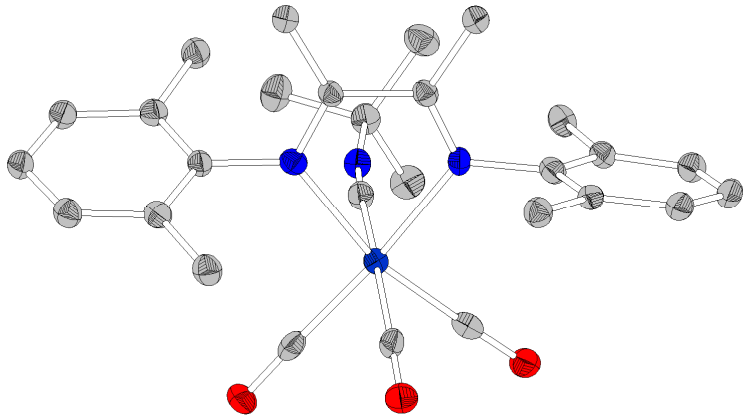
Kommentar: Eines der Dichlormethanmoleküle unterliegt einer Fehlordnung auf Grund der Kristallsymmetrie.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6743(2)	2712(2)	3423(2)	32(1)	C(22)	9350(2)	1739(2)	2011(2)	35(1)
C(2)	5947(2)	3103(2)	3822(2)	36(1)	C(23)	8462(2)	3569(2)	1506(2)	35(1)
C(3)	6610(2)	4002(2)	2375(2)	36(1)	C(24)	9943(2)	3690(2)	3298(2)	34(1)
C(4)	5886(2)	3846(2)	1706(2)	41(1)	C(25)	9925(2)	3678(2)	4689(2)	37(1)
C(5)	5487(2)	4675(2)	1270(2)	52(1)	C(26)	9162(2)	3221(2)	4289(2)	37(1)
C(6)	5768(2)	5626(3)	1506(2)	58(1)	C(27)	11316(2)	4463(2)	4166(2)	42(1)
C(7)	6461(2)	5767(2)	2190(2)	57(1)	C(100)	2350(2)	1358(2)	4540(2)	46(1)
C(8)	6899(2)	4963(2)	2630(2)	43(1)	C(200)	5626(8)	5198(8)	5229(5)	99(4)
C(9)	5527(2)	2814(2)	1469(2)	48(1)	N(1)	7070(2)	3137(2)	2775(1)	33(1)
C(10)	7663(2)	5132(2)	3362(2)	57(1)	N(2)	7763(2)	1415(2)	3205(1)	31(1)
C(11)	7145(2)	1737(2)	3673(2)	31(1)	N(3)	9174(2)	3221(2)	3408(1)	32(1)
C(12)	6801(2)	1153(2)	4380(2)	36(1)	N(4)	10419(2)	3979(2)	4049(1)	34(1)
C(13)	7992(2)	361(2)	3247(2)	31(1)	O(1)	7391(1)	1502(1)	564(1)	43(1)
C(14)	8841(2)	41(2)	3668(2)	33(1)	O(2)	9985(1)	1297(1)	1836(1)	41(1)
C(15)	9026(2)	-986(2)	3674(2)	35(1)	O(3)	8517(1)	4210(1)	1010(1)	42(1)
C(16)	8392(2)	-1656(2)	3272(2)	40(1)	Mo(1)	8262(1)	2470(1)	2292(1)	31(1)
C(17)	7571(2)	-1320(2)	2853(2)	40(1)	Cl(1)	3171(1)	2234(1)	4994(1)	65(1)
C(18)	7343(2)	-305(2)	2828(2)	36(1)	Cl(2)	1644(1)	1851(1)	3642(1)	51(1)
C(19)	9527(2)	762(2)	4101(2)	35(1)	Cl(3)	5551(2)	5742(1)	4158(1)	69(1)
C(20)	6438(2)	37(2)	2349(2)	44(1)	Cl(4)	4619(2)	4474(2)	5249(2)	93(1)
C(21)	7675(2)	1854(2)	1241(2)	35(1)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-*tert*-butylisonitril-molybdän(0) (BO-216A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{28} H_{33} Mo N_3 O_3	M = 555.51 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 37.1655(18) Å	b = 10.0977(5) Å	c = 14.3801(9) Å
α = 90°	β = 96.569(5)°	γ = 90°
V = 5361.2(5) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.376 Mg·m^{-3}	μ = 0.522 mm^{-1}	F(000) = 2304
dunkelblauer Block	0.12 × 0.09 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.09 → 26.74°
h = –46 → 46	k = –12 → 12	l = –18 → 17
15460 gemessene Reflexe	5666 unabhängige Reflexe	3026 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0629	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.939	T_{max} = 0.9843

Verfeinerung

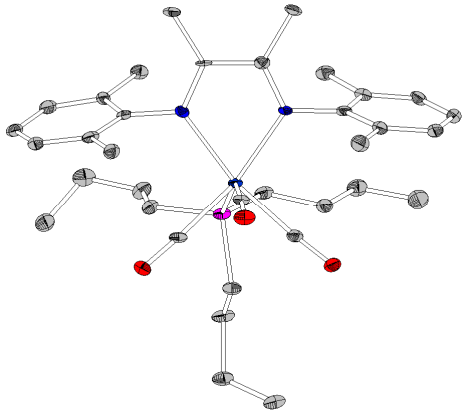
5666 Reflexe	0 Restraints	325 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0386	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0637	
R_1 (I) = 0.1059	wR_2 (I) = 0.0753	
$GooF(F^2)$ = 0.752	$\Delta\rho_{max}$ = 0.551 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.964 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6763(1)	1040(4)	8019(3)	28(1)	C(19)	5507(1)	1285(4)	7964(3)	38(1)
C(2)	7063(1)	427(4)	8664(3)	31(1)	C(20)	6446(1)	4947(4)	8434(3)	38(1)
C(3)	7014(1)	314(4)	6680(2)	29(1)	C(21)	6447(1)	3788(5)	6094(3)	37(1)
C(4)	7287(1)	1038(4)	6305(3)	32(1)	C(22)	5781(1)	2748(4)	5901(2)	34(1)
C(5)	7560(1)	330(4)	5929(3)	36(1)	C(23)	6332(1)	1674(4)	5008(3)	36(1)
C(6)	7559(1)	-1032(4)	5903(3)	37(1)	C(24)	5981(1)	107(4)	6292(3)	35(1)
C(7)	7285(1)	-1727(4)	6263(2)	35(1)	C(25)	5566(1)	-1999(4)	6321(3)	36(1)
C(8)	7009(1)	-1064(4)	6667(3)	33(1)	C(26)	5489(1)	-2111(5)	7331(3)	47(1)
C(9)	7292(1)	2526(4)	6311(3)	38(1)	C(27)	5753(1)	-3241(4)	6014(3)	46(1)
C(10)	6728(1)	-1885(4)	7088(3)	37(1)	C(28)	5221(1)	-1706(4)	5667(3)	46(1)
C(11)	6476(1)	1763(4)	8432(2)	28(1)	N(1)	6738(1)	1037(3)	7107(2)	30(1)
C(12)	6477(1)	1863(4)	9467(2)	35(1)	N(2)	6229(1)	2285(3)	7820(2)	29(1)
C(13)	5963(1)	3151(4)	8174(2)	31(1)	N(3)	5810(1)	-865(4)	6262(2)	34(1)
C(14)	5608(1)	2691(4)	8205(3)	32(1)	O(1)	6537(1)	4846(3)	5881(2)	42(1)
C(15)	5355(1)	3562(4)	8513(3)	38(1)	O(2)	5491(1)	3202(3)	5676(2)	42(1)
C(16)	5451(1)	4832(4)	8784(3)	39(1)	O(3)	6379(1)	1524(3)	4215(2)	48(1)
C(17)	5805(1)	5260(4)	8769(3)	37(1)	Mo(1)	6253(1)	1986(1)	6309(1)	28(1)
C(18)	6064(1)	4448(4)	8447(2)	31(1)					

{*N*,*N*′-Bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-tri-*n*-butyl-phosphin-molybdän(0) (BO-219A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{35} H_{51} Mo N_2 O_3 P	M = 674.69 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 19.2545(12) Å	b = 8.7969(4) Å	c = 19.7635(14) Å
α = 90°	β = 90.232(5)°	γ = 90°
V = 3347.5(4) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.339 Mg·m^{-3}	μ = 0.476 mm^{-1}	F(000) = 1424
blaues Plättchen	0.31 × 0.08 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.06 → 26.80°
h = –24 → 23	k = –11 → 10	l = –23 → 24
18815 gemessene Reflexe	7057 unabhängige Reflexe	5393 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0796	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8987	T_{max} = 0.9965

Verfeinerung

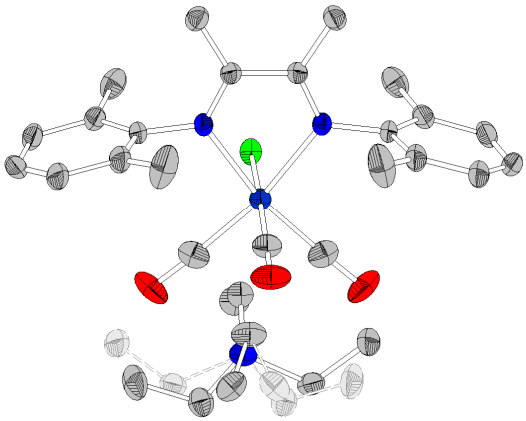
7057 Reflexe	0 Restraints	389 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0536	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1147	
R_1 (I) = 0.0751	wR_2 (I) = 0.1240	
$GooF(F^2)$ = 0.989	$\Delta\rho_{max}$ = 0.828 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.386 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2863(3)	-1642(6)	8953(3)	18(1)	C(22)	1819(3)	3021(7)	8134(3)	23(1)
C(2)	3238(4)	-2978(7)	9250(4)	28(2)	C(23)	3316(3)	2918(7)	8217(3)	20(1)
C(3)	3900(3)	-558(7)	8545(3)	19(1)	C(24)	3550(3)	926(7)	6740(3)	25(1)
C(4)	4376(3)	306(7)	8933(3)	24(1)	C(25)	3601(4)	-44(7)	6098(3)	35(2)
C(5)	5066(3)	269(7)	8755(3)	26(1)	C(26)	4316(4)	-624(8)	5965(3)	37(2)
C(6)	5289(4)	-554(7)	8194(3)	28(2)	C(27)	4854(4)	584(9)	5868(4)	35(2)
C(7)	4818(3)	-1422(7)	7839(3)	28(1)	C(28)	2067(3)	511(6)	6473(3)	28(1)
C(8)	4117(3)	-1462(7)	8004(3)	22(1)	C(29)	1311(3)	1021(7)	6495(3)	27(1)
C(9)	4159(3)	1197(8)	9550(4)	28(2)	C(30)	850(4)	185(8)	5997(3)	34(2)
C(10)	3612(3)	-2440(7)	7619(3)	25(1)	C(31)	86(4)	647(10)	6010(5)	43(2)
C(11)	2116(3)	-1547(7)	8957(4)	22(1)	C(32)	2589(4)	3461(6)	6757(2)	25(1)
C(12)	1685(3)	-2814(7)	9258(4)	24(2)	C(33)	2682(4)	3712(6)	5998(3)	34(2)
C(13)	1101(3)	-258(7)	8589(3)	21(1)	C(34)	2736(3)	5389(7)	5797(3)	32(2)
C(14)	806(3)	-1084(7)	8048(3)	25(1)	C(35)	2111(4)	6307(7)	5998(3)	37(2)
C(15)	97(3)	-969(7)	7922(4)	28(2)	N(1)	3170(3)	-461(6)	8676(3)	18(1)
C(16)	-309(3)	-87(7)	8347(4)	32(2)	N(2)	1848(3)	-316(6)	8672(3)	17(1)
C(17)	-23(4)	688(7)	8882(4)	29(2)	O(1)	2536(4)	3479(4)	9662(2)	29(1)
C(18)	683(3)	609(7)	9024(4)	25(1)	O(2)	1365(2)	3880(5)	8058(2)	30(1)
C(19)	1240(4)	-2095(7)	7603(4)	30(2)	O(3)	3798(2)	3728(5)	8183(2)	29(1)
C(20)	990(4)	1445(9)	9615(4)	33(2)	P(1)	2666(1)	1480(2)	7054(1)	23(1)
C(21)	2533(4)	2625(5)	9219(2)	25(1)	Mo(1)	2540(1)	1504(1)	8350(1)	17(1)

Tetraethylammonium-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-chlorido-molybdat(0) (BO-171B)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{31} H_{44} Cl Mo N_3 O_3	M = 638.08 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pnma*
a = 16.3875(11) Å	b = 14.9820(7) Å	c = 12.5381(6) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3078.3(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.377 Mg·m^{-3}	μ = 0.548 mm^{-1}	F(000) = 1336
blaues Prisma	0.21 × 0.12 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.05 → 26.72°
h = –20 → 20	k = –16 → 18	l = –14 → 15
17767 gemessene Reflexe	3388 unabhängige Reflexe	1828 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1894	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9253	T_{max} = 0.9827

Verfeinerung

3388 Reflexe	0 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0527	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1146	
R_1 (I) = 0.1076	wR_2 (I) = 0.1295	
$GooF(F^2)$ = 0.814	$\Delta\rho_{max}$ = 0.495 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.839 e·Å^{-3}

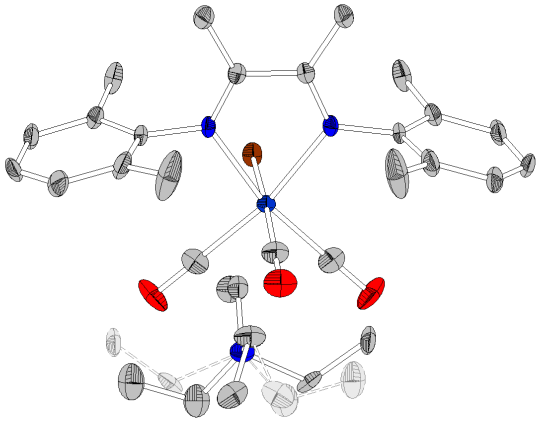
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit, die durch eine Spiegelebene vervollständigt wird. Das Kation zeigt dadurch zum Teil fehlgeordnete Ethylsubstituenten.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	780(2)	2015(3)	1403(3)	38(1)	C(102)	-37(5)	2500	8767(6)	63(2)
C(2)	-3(3)	1501(3)	1573(4)	49(1)	C(103)	929(10)	1896(10)	6769(14)	58(4)
C(3)	1579(2)	684(3)	1434(4)	41(1)	C(104)	628(10)	928(11)	6639(14)	78(5)
C(4)	1561(3)	122(3)	557(5)	49(1)	C(105)	-201(4)	2500	5732(6)	69(2)
C(5)	1774(3)	-788(4)	707(6)	61(2)	C(106)	298(7)	2815(8)	4735(9)	66(4)
C(6)	1975(3)	-1088(4)	1730(7)	77(2)	C(107)	717(8)	3502(11)	6914(14)	54(4)
C(7)	1935(3)	-548(4)	2573(6)	70(2)	C(108)	150(9)	4324(9)	6920(13)	74(4)
C(8)	1728(3)	356(4)	2474(5)	61(2)	Cl(1)	2338(1)	2500	-971(1)	49(1)
C(9)	1309(3)	458(4)	-523(5)	63(2)	Mo(1)	2569(1)	2500	1077(1)	41(1)
C(10)	1634(5)	923(5)	3446(5)	101(3)	N(1)	1497(2)	1640(2)	1311(3)	37(1)
C(11)	2921(4)	2500	2552(7)	58(2)	N(100)	274(3)	2500	6770(6)	57(2)
C(12)	3372(3)	3439(4)	908(4)	59(2)	O(1)	3167(3)	2500	3428(4)	78(2)
C(101)	-358(4)	2500	7618(6)	55(2)	O(2)	3840(2)	4038(3)	808(4)	82(1)

Tetraethylammonium-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-bromido-molybdat(0) (BO-169C)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

C_{31} H_{44} Br Mo N_3 O_3	M = 682.54 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pnma*
a = 16.322(6) Å	b = 15.164(7) Å	c = 12.656(7) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3132(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.447 Mg·m^{-3}	μ = 1.729 mm^{-1}	F(000) = 1408
dunkelblaues Prisma	0.21 × 0.09 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.88 → 26.78°
h = –16 → 20	k = –19 → 19	l = –16 → 14
13555 gemessene Reflexe	3339 unabhängige Reflexe	1914 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0876	C(25.00°) = 97.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7221	T_{max} = 0.9332

Verfeinerung

3339 Reflexe	0 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0696	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1217	
R_1 (I) = 0.1368	wR_2 (I) = 0.1417	
$GooF(F^2)$ = 1.027	$\Delta\rho_{max}$ = 1.228 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.058 e·Å^{-3}

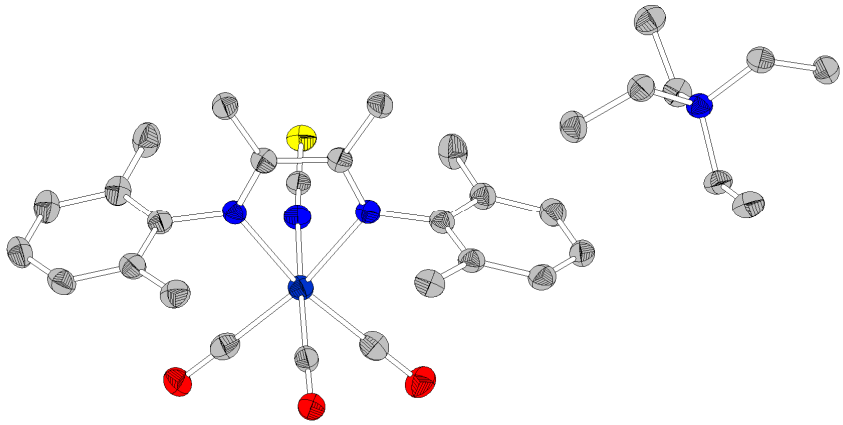
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit, die durch eine Spiegelebene vervollständigt wird. Das Kation zeigt dadurch zum Teil fehlgeordnete Ethylsubstituenten.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	763(3)	2020(4)	1388(5)	28(1)	C(102)	-103(6)	2500	8676(9)	50(3)
C(2)	-30(4)	1527(4)	1533(6)	39(2)	C(103)	920(18)	1890(17)	6760(20)	58(7)
C(3)	1571(4)	708(4)	1431(6)	32(2)	C(104)	616(15)	960(15)	6586(17)	66(6)
C(4)	1542(4)	156(4)	537(6)	36(2)	C(105)	-197(6)	2500	5661(9)	52(3)
C(5)	1755(4)	-736(4)	679(7)	46(2)	C(106)	348(9)	2818(10)	4706(12)	56(5)
C(6)	1961(4)	-1061(5)	1663(9)	58(3)	C(107)	715(13)	3468(15)	6910(20)	40(5)
C(7)	1944(5)	-526(5)	2515(9)	64(3)	C(108)	169(13)	4266(10)	6919(19)	58(5)
C(8)	1729(5)	364(5)	2431(7)	52(2)	Br(1)	2429(1)	2500	-1002(1)	36(1)
C(9)	1272(5)	500(5)	-516(6)	50(2)	Mo(1)	2578(1)	2500	1147(1)	28(1)
C(10)	1633(8)	916(6)	3410(7)	109(5)	N(1)	1488(3)	1650(3)	1327(4)	26(1)
C(11)	2881(6)	2500	2649(10)	49(3)	N(100)	260(4)	2500	6717(7)	40(2)
C(12)	3394(4)	3447(5)	973(6)	45(2)	O(1)	3088(4)	2500	3479(6)	54(2)
C(101)	-392(6)	2500	7566(8)	37(2)	O(2)	3861(3)	4012(4)	901(5)	67(2)

Tetraethylammonium-{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-thiocyanato-molybdat(0) (AV-42)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{32}H_{44}MoN_4O_3S$	M = 660.71 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.0083(4) Å	b = 13.8224(8) Å	c = 15.4853(9) Å
α = 90.554(5)°	β = 92.607(4)°	γ = 104.505(4)°
V = 1657.38(16) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.324 Mg·m^{-3}	μ = 0.495 mm^{-1}	$F(000)$ = 692
blauer Block	0.19 × 0.11 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.32 → 26.72°
h = –10 → 9	k = –17 → 17	l = –17 → 19
14637 gemessene Reflexe	6734 unabhängige Reflexe	4380 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0547	C(25.00°) = 96.2 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8362	T_{max} = 1.0886

Verfeinerung

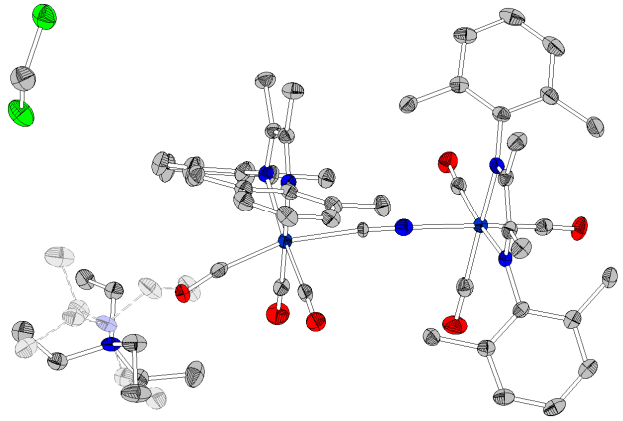
6734 Reflexe	0 Restraints	380 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0419	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0939	
R_1 (I) = 0.0658	wR_2 (I) = 0.0987	
$GooF(F^2)$ = 0.846	$\Delta\rho_{max}$ = 0.474 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.713 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6465(4)	2073(2)	7918(2)	40(1)	C(22)	12005(5)	3494(3)	6733(2)	50(1)
C(2)	4811(4)	1666(3)	8346(2)	46(1)	C(23)	11948(5)	3351(3)	8582(3)	50(1)
C(3)	8092(4)	2481(2)	9270(2)	40(1)	C(24)	10731(4)	653(2)	7421(2)	38(1)
C(4)	8032(4)	3377(3)	9686(2)	45(1)	C(101)	7141(4)	7326(3)	6786(2)	48(1)
C(5)	8377(5)	3451(3)	10580(2)	51(1)	C(102)	6242(5)	7023(3)	5903(2)	58(1)
C(6)	8692(5)	2666(3)	11039(2)	53(1)	C(103)	4647(4)	6444(2)	7638(2)	47(1)
C(7)	8665(5)	1776(3)	10625(2)	56(1)	C(104)	5393(5)	5603(3)	7953(3)	59(1)
C(8)	8356(5)	1665(3)	9727(2)	48(1)	C(105)	7134(5)	7755(3)	8310(2)	48(1)
C(9)	7547(5)	4212(3)	9220(2)	54(1)	C(106)	6235(5)	7878(3)	9125(2)	55(1)
C(10)	8322(6)	681(3)	9286(3)	64(1)	C(107)	4938(5)	8182(3)	7280(2)	49(1)
C(11)	6490(4)	2140(2)	6980(2)	39(1)	C(108)	5991(5)	9210(3)	7039(3)	59(1)
C(12)	4866(4)	1801(3)	6426(2)	46(1)	N(1)	7954(3)	2434(2)	8336(2)	39(1)
C(13)	8162(4)	2780(2)	5774(2)	40(1)	N(2)	7998(3)	2561(2)	6680(2)	40(1)
C(14)	8616(4)	2091(3)	5212(2)	45(1)	N(3)	10524(4)	1451(2)	7500(2)	47(1)
C(15)	8939(5)	2373(3)	4368(2)	51(1)	N(100)	5964(3)	7425(2)	7505(2)	42(1)
C(16)	8832(4)	3297(3)	4079(2)	49(1)	O(1)	10573(3)	5290(2)	7649(2)	54(1)
C(17)	8344(5)	3953(3)	4628(2)	50(1)	O(2)	12940(3)	3861(2)	6195(2)	60(1)
C(18)	7963(4)	3701(2)	5482(2)	43(1)	O(3)	12859(3)	3602(2)	9206(2)	59(1)
C(19)	8759(6)	1086(3)	5501(3)	64(1)	S(1)	11150(1)	-440(1)	7296(1)	50(1)
C(20)	7319(5)	4403(3)	6052(2)	50(1)	Mo(1)	10282(1)	3005(1)	7587(1)	41(1)
C(21)	10365(4)	4415(3)	7635(2)	45(1)					

Tetraethylammonium-bis{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-hexacarbonyl-μ-cyanido-dimolybdat(0)-Dichlormethan (1:1) (BO-187A)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{56}H_{70}Cl_2Mo_2N_6O_6$	M = 1185.96 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 18.8000(6) Å	b = 14.5851(3) Å	c = 21.3420(6) Å
α = 90°	β = 97.615(2)°	γ = 90°
V = 5800.4(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.358 Mg·m^{-3}	μ = 0.576 mm^{-1}	$F(000)$ = 2456
dunkelblauer Block	0.22 × 0.1 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.70 → 26.75°
h = –23 → 23	k = –18 → 16	l = –26 → 26
73410 gemessene Reflexe	12302 unabhängige Reflexe	7833 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1289	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8978	T_{max} = 0.9543

Verfeinerung

12302 Reflexe	56 Restraints	751 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0373	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0792	
R_1 (I) = 0.0655	wR_2 (I) = 0.0836	
$GooF(F^2)$ = 0.803	$\Delta\rho_{max}$ = 0.742 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.584 e·Å^{-3}

Kommentar: Das Kation unterliegt einer Orientierungsfehlordnung, die C–C- und C–N-Bindungslängen wurden deswegen mit jeweils einheitlichen Werten verfeinert (SADI-Befehl).

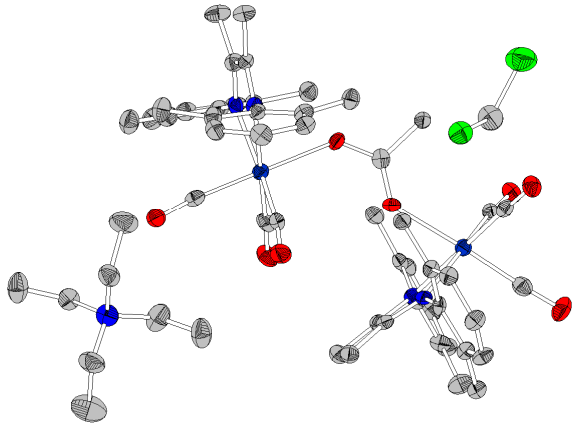
Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3528(2)	3642(2)	8860(1)	33(1)	C(15)	3663(2)	2757(2)	11596(2)	42(1)
C(2)	4026(2)	3813(3)	8374(2)	45(1)	C(16)	3790(2)	3600(3)	11871(2)	47(1)
C(3)	2514(2)	4050(2)	8127(1)	35(1)	C(17)	3792(2)	4380(3)	11494(2)	47(1)
C(4)	2491(2)	5011(2)	8059(2)	44(1)	C(18)	3639(2)	4325(2)	10841(2)	39(1)
C(5)	2176(2)	5375(3)	7481(2)	60(1)	C(19)	3421(2)	1721(2)	10654(2)	44(1)
C(6)	1903(2)	4806(3)	6994(2)	65(1)	C(20)	3594(2)	5174(2)	10438(2)	47(1)
C(7)	1945(2)	3864(3)	7066(2)	52(1)	C(21)	1812(2)	4518(2)	9707(2)	38(1)
C(8)	2248(2)	3471(2)	7635(1)	38(1)	C(22)	1838(2)	2954(2)	10275(2)	39(1)
C(9)	2800(2)	5639(2)	8588(2)	49(1)	C(23)	1238(2)	3252(2)	8961(2)	41(1)
C(10)	2284(2)	2442(2)	7701(1)	40(1)	C(24)	2918(2)	-719(2)	10174(1)	34(1)
C(11)	3799(2)	3473(2)	9515(1)	34(1)	C(25)	3008(2)	-882(3)	10870(1)	45(1)
C(12)	4589(2)	3446(3)	9741(2)	46(1)	C(26)	1681(2)	-1071(2)	10065(1)	32(1)
C(13)	3506(2)	3450(2)	10569(1)	33(1)	C(27)	1605(2)	-2026(2)	10107(1)	37(1)
C(14)	3530(2)	2655(2)	10939(1)	36(1)	C(28)	1000(2)	-2365(3)	10339(2)	44(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(29)	492(2)	-1788(3)	10523(2)	48(1)
C(30)	579(2)	-844(3)	10492(1)	43(1)
C(31)	1175(2)	-467(2)	10263(1)	36(1)
C(32)	2164(2)	-2671(2)	9906(2)	44(1)
C(33)	1285(2)	553(2)	10246(2)	39(1)
C(34)	3544(2)	-604(2)	9843(1)	33(1)
C(35)	4278(2)	-713(3)	10203(2)	45(1)
C(36)	3985(2)	-539(2)	8851(1)	34(1)
C(37)	4273(2)	261(2)	8632(1)	35(1)
C(38)	4814(2)	180(3)	8245(1)	45(1)
C(39)	5055(2)	-673(3)	8087(2)	54(1)
C(40)	4771(2)	-1455(3)	8312(2)	56(1)
C(41)	4229(2)	-1410(2)	8699(2)	44(1)
C(42)	4027(2)	1186(2)	8813(2)	41(1)
C(43)	3934(2)	-2275(3)	8954(2)	61(1)
C(44)	2113(2)	-1548(2)	8427(1)	39(1)
C(45)	2418(2)	30(2)	7949(2)	37(1)
C(46)	1239(2)	-170(2)	8632(1)	40(1)
C(47)	2317(2)	1872(2)	9246(1)	25(1)
N(100)	119(5)	6320(7)	8157(4)	41(2)
C(101)	436(4)	6998(6)	8658(3)	47(2)
C(102)	-18(11)	7828(11)	8746(10)	59(5)
C(103)	-29(4)	6774(6)	7511(4)	47(2)
C(104)	618(5)	7185(10)	7264(5)	73(4)
C(105)	686(5)	5570(6)	8155(4)	58(3)
C(106)	485(6)	4798(6)	7688(4)	70(3)
C(107)	-587(7)	5928(8)	8303(5)	52(2)
C(108)	-567(6)	5384(7)	8905(5)	73(3)
C(109)	-405(3)	7181(4)	8321(3)	43(2)
C(110)	135(8)	7893(9)	8583(7)	55(4)
C(111)	457(4)	6195(5)	7842(3)	43(2)
C(112)	279(5)	6666(5)	7210(3)	47(2)
C(113)	-761(4)	5620(5)	8008(4)	52(2)
C(114)	-627(4)	4597(5)	8009(4)	68(2)
C(115)	235(3)	5863(6)	8912(3)	52(2)
C(116)	-254(4)	5811(7)	9415(3)	72(3)
C(200)	3205(2)	8127(3)	7151(2)	71(1)
N(1)	2822(1)	3694(2)	8733(1)	31(1)
N(2)	3301(1)	3401(2)	9893(1)	31(1)
N(3)	2301(1)	-732(2)	9809(1)	30(1)
N(4)	3405(1)	-495(2)	9229(1)	32(1)
N(5)	2331(1)	1109(2)	9124(1)	39(1)
N(101)	-123(4)	6216(6)	8276(4)	38(2)
O(1)	1503(1)	5166(2)	9854(1)	52(1)
O(2)	1667(1)	2769(2)	10763(1)	52(1)
O(3)	680(1)	3241(2)	8654(1)	63(1)
O(4)	1983(2)	-2237(2)	8153(1)	54(1)
O(5)	2498(1)	203(2)	7430(1)	50(1)
O(6)	617(1)	-56(2)	8539(1)	63(1)
Mo(1)	2191(1)	3320(1)	9477(1)	29(1)
Mo(2)	2278(1)	-337(1)	8816(1)	29(1)
Cl(1)	2418(1)	8047(1)	6617(1)	77(1)
Cl(2)	3972(1)	7792(1)	6806(1)	74(1)

Tetraethylammonium-bis{*N*,*N*′-bis(2,6-dimethylphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-hexacarbonyl-μ-acetato-dimolybdat(0)-Dichlormethan (1:1) (AV-29)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: B. Oelkers, A. Venker, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{57}H_{73}Cl_2Mo_2N_5O_8$	M = 1218.98 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 15.1281(8) Å	b = 29.3076(14) Å	c = 15.1729(13) Å
α = 90°	β = 118.880(5)°	γ = 90°
V = 5890.5(7) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.375 Mg·m^{-3}	μ = 0.571 mm^{-1}	$F(000)$ = 2528
dunkelblauer Block	0.19 × 0.12 × 0.07 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.68 → 26.86°
h = –19 → 18	k = –37 → 33	l = –19 → 18
28881 gemessene Reflexe	12420 unabhängige Reflexe	4461 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1090	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9185	T_{max} = 0.9481

Verfeinerung

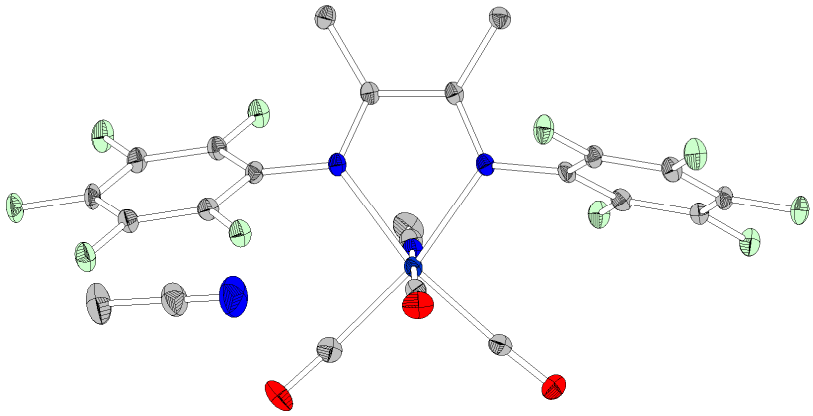
12420 Reflexe	0 Restraints	684 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0473	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0595	
R_1 (I) = 0.1629	wR_2 (I) = 0.0762	
$GooF(F^2)$ = 0.651	$\Delta\rho_{max}$ = 0.659 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.594 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9798(3)	1809(2)	8727(4)	33(1)	C(17)	8770(4)	2341(2)	4723(4)	44(2)
C(2)	10200(4)	2095(2)	9660(4)	42(2)	C(18)	9178(4)	2175(2)	5702(4)	36(1)
C(3)	10821(4)	1167(2)	9621(4)	35(1)	C(19)	6790(3)	1638(2)	5541(4)	39(2)
C(4)	11824(4)	1265(2)	9894(5)	43(2)	C(20)	10277(3)	2224(2)	6431(4)	45(2)
C(5)	12581(4)	1051(2)	10724(4)	46(2)	C(21)	10381(4)	975(2)	7019(4)	46(2)
C(6)	12360(4)	740(2)	11263(4)	46(2)	C(22)	8517(4)	750(2)	5923(5)	40(2)
C(7)	11361(4)	635(2)	10972(4)	38(2)	C(23)	9734(4)	415(2)	7803(4)	43(2)
C(8)	10580(4)	846(2)	10142(4)	34(1)	C(24)	4887(4)	777(2)	8619(5)	41(2)
C(9)	12091(3)	1595(2)	9296(5)	55(2)	C(25)	4405(4)	424(2)	8967(5)	56(2)
C(10)	9507(3)	723(2)	9857(4)	41(2)	C(26)	6311(4)	844(2)	10220(4)	38(2)
C(11)	9156(3)	2006(2)	7726(4)	32(1)	C(27)	6118(4)	1085(2)	10917(5)	46(2)
C(12)	8880(4)	2508(2)	7656(4)	41(2)	C(28)	6658(4)	959(2)	11929(4)	53(2)
C(13)	8522(4)	1941(2)	5973(4)	33(1)	C(29)	7328(4)	602(2)	12236(5)	48(2)
C(14)	7503(3)	1883(2)	5261(4)	34(1)	C(30)	7498(4)	377(2)	11537(5)	44(2)
C(15)	7130(4)	2054(2)	4297(4)	39(2)	C(31)	7008(4)	493(2)	10523(4)	36(1)
C(16)	7779(4)	2283(2)	4036(4)	45(2)	C(32)	5334(4)	1467(2)	10585(5)	61(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(33)	7173(4)	225(2)	9770(4)	47(2)
C(34)	4296(3)	941(2)	7592(4)	36(2)
C(35)	3264(4)	749(2)	6887(5)	53(2)
C(36)	4118(3)	1536(2)	6434(4)	35(1)
C(37)	4208(3)	1442(2)	5578(4)	40(2)
C(38)	3729(4)	1733(2)	4744(4)	43(2)
C(39)	3167(4)	2096(2)	4764(5)	50(2)
C(40)	3024(4)	2170(2)	5586(5)	48(2)
C(41)	3480(4)	1884(2)	6417(4)	44(2)
C(42)	4763(3)	1025(2)	5539(4)	45(2)
C(43)	3282(4)	1953(2)	7310(4)	53(2)
C(44)	5906(3)	2017(2)	8966(4)	36(2)
C(45)	6430(4)	1973(2)	7647(5)	43(2)
C(46)	7630(4)	1611(2)	9483(5)	44(2)
C(47)	7298(4)	804(2)	7522(4)	36(2)
C(48)	7192(4)	340(2)	7041(4)	40(2)
C(101)	4195(4)	3591(2)	7374(5)	58(2)
C(102)	3832(5)	3099(3)	7301(6)	89(3)
C(103)	5205(4)	3588(2)	9251(4)	50(2)
C(104)	4392(5)	3815(3)	9362(5)	75(2)
C(105)	5434(4)	4170(2)	8235(6)	73(2)
C(106)	6456(5)	4345(3)	9059(6)	108(3)
C(107)	6001(5)	3379(2)	8229(6)	77(2)
C(108)	6163(5)	3421(3)	7346(5)	78(2)
C(200)	5706(4)	686(2)	3665(5)	69(2)
N(1)	10051(3)	1378(2)	8713(3)	33(1)
N(2)	8937(3)	1741(2)	6956(3)	36(1)
N(3)	5747(3)	971(2)	9162(3)	38(1)
N(4)	4702(3)	1287(2)	7361(3)	35(1)
N(100)	5232(3)	3691(2)	8277(4)	54(2)
O(1)	11085(3)	928(2)	6854(3)	66(1)
O(2)	8088(3)	594(2)	5097(3)	50(1)
O(3)	10083(3)	40(1)	8122(3)	49(1)
O(4)	5741(2)	2364(1)	9267(3)	46(1)
O(5)	6497(3)	2303(2)	7226(3)	56(1)
O(6)	8455(3)	1707(1)	10110(3)	58(1)
O(7)	7984(2)	1075(1)	7598(2)	33(1)
O(8)	6649(2)	897(1)	7802(3)	38(1)
Mo(1)	9272(1)	1012(1)	7266(1)	34(1)
Mo(2)	6253(1)	1496(1)	8436(1)	35(1)
Cl(1)	5124(1)	176(1)	3035(2)	114(1)
Cl(2)	4935(1)	1156(1)	3043(1)	63(1)

{*N*,*N*′-Bis(pentafluorphenyl)butan-2,3-diimin-κ²*N*,*N*′}-tricarbonyl-acetonitril-molybdän(0)-Acetonitril (1:1) (BO-168A)



Kristalldaten

$C_{23}H_{12}F_{10}MoN_4O_3$	M = 678.31 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 12.1850(4) Å	b = 8.1905(4) Å	c = 25.6226(9) Å
α = 90°	β = 98.987(3)°	γ = 90°
V = 2525.77(17) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.784 Mg·m^{-3}	μ = 0.628 mm^{-1}	$F(000)$ = 1336
dunkelblauer Block	0.27 × 0.18 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.61 → 26.75°
h = –15 → 15	k = –10 → 10	l = –32 → 32
32111 gemessene Reflexe	5359 unabhängige Reflexe	4095 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0988	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7181	T_{max} = 1.2088

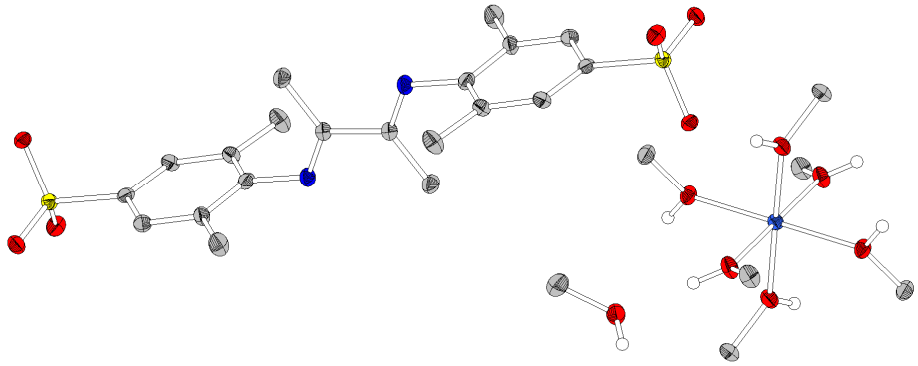
Verfeinerung

5359 Reflexe	0 Restraints	374 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0477	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1149	
R_1 (I) = 0.0592	wR_2 (I) = 0.1174	
$GooF(F^2)$ = 0.935	$\Delta\rho_{max}$ = 1.601 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.586 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3006(3)	4459(4)	6973(1)	19(1)	C(22)	2483(4)	7752(7)	607(2)	48(1)
C(2)	2732(3)	3175(5)	7347(1)	24(1)	C(23)	3616(5)	7171(7)	615(2)	56(1)
C(3)	1359(3)	3988(4)	6368(1)	20(1)	N(1)	2403(2)	4786(4)	6510(1)	19(1)
C(4)	444(3)	4390(4)	6610(1)	21(1)	N(2)	4055(2)	6661(4)	6749(1)	19(1)
C(5)	-591(3)	3707(4)	6446(2)	24(1)	N(3)	4137(2)	4925(4)	5758(1)	24(1)
C(6)	-738(3)	2606(5)	6036(1)	25(1)	N(4)	1589(4)	8192(7)	601(2)	72(2)
C(7)	150(3)	2184(5)	5789(1)	23(1)	O(1)	1115(2)	9123(4)	6247(1)	35(1)
C(8)	1184(3)	2864(4)	5960(1)	23(1)	O(2)	1176(2)	5725(4)	5012(1)	35(1)
C(9)	3973(3)	5496(4)	7103(1)	19(1)	O(3)	3861(3)	9745(4)	5505(1)	42(1)
C(10)	4733(3)	5298(5)	7616(1)	24(1)	F(1)	558(2)	5478(3)	7006(1)	29(1)
C(11)	4983(3)	7732(5)	6825(1)	21(1)	F(2)	-1450(2)	4134(3)	6689(1)	32(1)
C(12)	6071(3)	7172(5)	6855(1)	24(1)	F(3)	-1737(2)	1939(3)	5875(1)	31(1)
C(13)	6954(3)	8247(5)	6903(2)	26(1)	F(4)	9(2)	1137(3)	5387(1)	29(1)
C(14)	6787(3)	9895(5)	6917(2)	27(1)	F(5)	2038(2)	2413(3)	5718(1)	27(1)
C(15)	5714(3)	10488(5)	6885(2)	25(1)	F(6)	6271(2)	5571(3)	6832(1)	27(1)
C(16)	4832(3)	9414(5)	6839(1)	23(1)	F(7)	8001(2)	7663(3)	6928(1)	35(1)
C(17)	1789(3)	8196(5)	6164(1)	25(1)	F(8)	7644(2)	10947(3)	6964(1)	36(1)
C(18)	1829(3)	6102(5)	5369(1)	24(1)	F(9)	5534(2)	12102(3)	6899(1)	34(1)
C(19)	3526(3)	8563(5)	5670(2)	29(1)	F(10)	3806(2)	10042(3)	6814(1)	26(1)
C(20)	4781(3)	4045(5)	5647(2)	27(1)	Mo(1)	2912(1)	6633(1)	6002(1)	18(1)
C(21)	5613(4)	2927(6)	5504(2)	39(1)					

Hexamethanolcobalt(II)-*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-sulfonatophenyl)butan-2,3-diimin-Methanol (1:2) (BO-078B)



Kristalldaten

C_{28} H_{54} Co N_2 O_{14} S_2	M = 765.80 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 14.2543(11) Å	b = 7.8777(4) Å	c = 16.5963(12) Å
α = 90°	β = 91.122(6)°	γ = 90°
V = 1863.27(22) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.365 Mg·m^{-3}	μ = 0.636 mm^{-1}	F(000) = 814
hellgelbes Plättchen	0.12 × 0.12 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.45 → 26.75°
h = –17 → 17	k = –9 → 9	l = –20 → 20
10624 gemessene Reflexe	3925 unabhängige Reflexe	2478 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0960	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8874	T_{max} = 0.9287

Verfeinerung

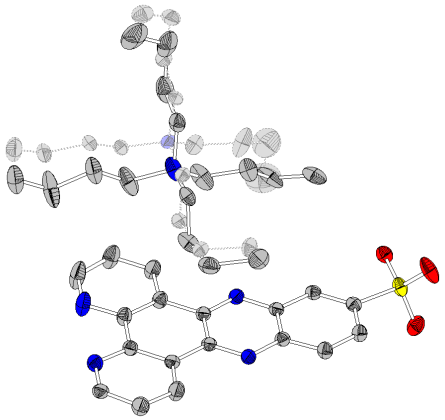
3925 Reflexe	0 Restraints	225 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0541	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1256	
R_1 (I) = 0.1065	wR_2 (I) = 0.1687	
$GooF(F^2)$ = 0.984	$\Delta\rho_{max}$ = 0.506 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.905 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich eine halbe Formeleinheit, die durch die Kristallsymmetrie ergänzt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Co(1)	0	5000	0	21(1)	C(3)	1495(3)	8469(6)	3987(3)	25(1)
S(1)	2930(1)	5609(1)	1972(1)	22(1)	C(4)	1755(3)	9348(6)	3283(3)	26(1)
O(1)	3173(2)	6873(4)	1365(2)	28(1)	C(5)	2212(3)	8474(5)	2683(3)	25(1)
O(2)	3749(2)	4777(4)	2339(2)	29(1)	C(6)	2396(3)	6743(5)	2755(3)	22(1)
O(3)	2237(2)	4386(4)	1674(2)	25(1)	C(7)	2159(3)	5901(5)	3458(3)	23(1)
O(4)	1461(2)	4962(5)	179(2)	29(1)	C(8)	1716(3)	6737(6)	4087(3)	25(1)
O(5)	63(2)	6771(4)	-896(2)	31(1)	C(9)	1517(4)	11203(6)	3184(3)	37(1)
O(6)	-206(2)	6864(4)	873(2)	28(1)	C(10)	1492(4)	5839(7)	4856(3)	37(1)
O(7)	4007(3)	1408(4)	2244(2)	37(1)	C(11)	2168(3)	5583(7)	-344(3)	31(1)
N(1)	1087(3)	9391(5)	4616(2)	27(1)	C(12)	-422(4)	8355(6)	-955(3)	34(1)
C(1)	193(3)	9479(6)	4661(3)	23(1)	C(13)	452(3)	7259(6)	1508(3)	30(1)
C(2)	-498(3)	8641(7)	4101(3)	31(1)	C(14)	4339(4)	767(8)	3004(4)	48(1)

Tetra-*n*-butylammonium-dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin-11-sulfonat (SZAC09)



Kristalldaten

$C_{34}\,H_{45}\,N_5\,O_3\,S$	M = 603.81 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 14.7602(6) Å	b = 9.5134(3) Å	c = 23.3764(10) Å
α = 90°	β = 102.414(3)°	γ = 90°
V = 3205.8(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.251 Mg·m^{-3}	μ = 0.143 mm^{-1}	F(000) = 1296
hellgelbes Plättchen	0.31 × 0.3 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.64 → 26.79°
h = –18 → 18	k = –12 → 12	l = –29 → 29
35860 gemessene Reflexe	6762 unabhängige Reflexe	3673 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0747	C(25.00°) = 99.4 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9332	T_{max} = 1.0105

Verfeinerung

6762 Reflexe	26 Restraints	550 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0517	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1131	
R_1 (I) = 0.1104	wR_2 (I) = 0.1305	
$GooF(F^2)$ = 0.874	$\Delta\rho_{max}$ = 0.265 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.306 e·Å^{-3}

Kommentar: Das Kation wurde als fehlgeordnet über zwei Lagen beschrieben. Eine nach dem Beugungsbild alternativ denkbare Lösung als Überstruktur mit Verdreifachung einer Achse konnte auf Grund der begrenzten Reflexintensität nicht gelöst und verfeinert werden.

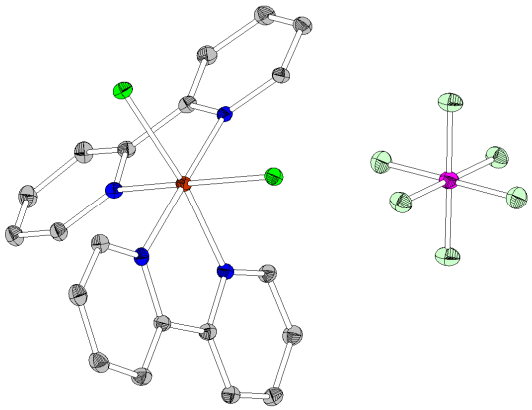
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1A)	3570(5)	1817(6)	3736(3)	51(2)	C(1B)	3345(4)	1819(6)	3288(4)	80(2)
C(2A)	4320(7)	966(9)	3560(5)	80(3)	C(2B)	4107(5)	909(7)	3181(4)	60(2)
C(3A)	5149(9)	1869(13)	3477(6)	134(4)	C(3B)	4823(4)	1858(6)	3010(3)	69(2)
C(4A)	5002(11)	2826(17)	3053(6)	176(6)	C(4B)	5528(4)	1131(6)	2851(2)	65(2)
C(5A)	3076(5)	21(7)	4385(3)	37(2)	C(5B)	2936(4)	327(10)	4067(4)	54(2)
C(6A)	3519(11)	661(13)	4957(7)	43(3)	C(6B)	3386(5)	1236(9)	4561(4)	85(3)
C(7A)	3777(6)	-428(8)	5443(4)	56(2)	C(7B)	3657(12)	353(19)	5126(8)	111(8)
C(8A)	2944(5)	-1181(7)	5584(3)	63(2)	C(8B)	2850(7)	-205(13)	5347(4)	122(4)
C(9A)	2047(5)	2032(6)	3996(3)	51(2)	C(9B)	1856(4)	2181(6)	3529(5)	86(2)
C(10A)	1194(5)	1370(9)	4163(3)	60(2)	C(10B)	1079(5)	1703(8)	3797(4)	83(2)
C(11A)	464(5)	2384(9)	4231(3)	75(2)	C(11B)	352(6)	2864(9)	3741(6)	134(4)
C(12A)	-395(5)	1644(12)	4383(4)	87(3)	C(12B)	-440(5)	2440(9)	4001(5)	94(3)
C(13A)	2337(6)	57(8)	3361(3)	37(2)	C(13B)	2140(5)	-73(7)	3059(4)	46(2)
C(14A)	1974(5)	806(7)	2774(3)	40(2)	C(14B)	1773(5)	367(10)	2439(5)	62(3)
C(15A)	1695(6)	-319(9)	2295(4)	39(2)	C(15B)	1499(5)	-885(9)	2040(3)	66(2)
C(16A)	2536(5)	-979(7)	2116(3)	49(2)	C(16B)	2343(6)	-1694(10)	1915(4)	83(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(201)	770(2)	5355(4)	2550(2)	85(1)
C(202)	1733(2)	5460(3)	2659(1)	71(1)
C(203)	2192(2)	4678(3)	2318(1)	54(1)
C(204)	1692(2)	3824(3)	1880(1)	45(1)
C(205)	2146(2)	2944(2)	1509(1)	37(1)
C(206)	1608(2)	2072(2)	1075(1)	37(1)
C(207)	602(2)	2063(2)	994(1)	39(1)
C(208)	50(2)	1215(3)	583(1)	64(1)
C(209)	-895(2)	1208(4)	527(1)	66(1)
C(210)	-1271(2)	2055(3)	894(1)	46(1)
C(211)	164(2)	2889(2)	1353(1)	39(1)
C(212)	722(2)	3785(3)	1804(1)	47(1)
C(213)	3473(2)	2123(2)	1265(1)	35(1)
C(214)	4454(2)	2123(2)	1338(1)	37(1)
C(215)	4872(2)	1265(2)	1008(1)	37(1)
C(216)	4331(2)	336(2)	595(1)	41(1)
C(217)	3390(2)	324(2)	507(1)	43(1)
C(218)	2935(2)	1225(2)	838(1)	38(1)
N(1A)	2753(5)	993(7)	3867(3)	41(2)
N(1B)	2570(3)	1051(6)	3489(4)	60(2)
N(201)	263(2)	4551(3)	2140(1)	68(1)
N(202)	-769(1)	2881(2)	1297(1)	47(1)
N(203)	3070(1)	2978(2)	1603(1)	40(1)
N(204)	1998(1)	1217(2)	742(1)	40(1)
O(201)	6454(1)	2228(2)	1553(1)	45(1)
O(202)	6408(1)	-96(2)	1128(1)	73(1)
O(203)	6183(1)	1940(2)	501(1)	58(1)
S(201)	6089(1)	1332(1)	1055(1)	44(1)

Bis(bipyridin-κ²*N*,*N*′)dichloridoruthenium(III)-hexafluorophosphat (CPS05)

Diese Struktur ist bereits literaturbekannt, vgl dazu: R. Prajapati, V. K. Yadav, S. K. Dubey, B. Durham, L. Mishra, *Indian J. Chem.* **2008**, *47A*, 1780-1786. CSD-Code: AHEHIF; CCDC-Nr.: 667743.



Kristalldaten

$C_{20}H_{16}Cl_2F_6N_4PRu$	M = 629.31 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 14.9299(11) Å	b = 13.2325(6) Å	c = 12.3709(8) Å
α = 90°	β = 108.501(5)°	γ = 90°
V = 2317.7(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.804 Mg·m^{-3}	μ = 1.041 mm^{-1}	$F(000)$ = 1244
gelbe Nadel	0.24 × 0.06 × 0.01 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.11 → 26.70°
h = –17 → 18	k = –16 → 16	l = –15 → 15
7821 gemessene Reflexe	2467 unabhängige Reflexe	1854 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0589	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8758	T_{max} = 1.0001

Verfeinerung

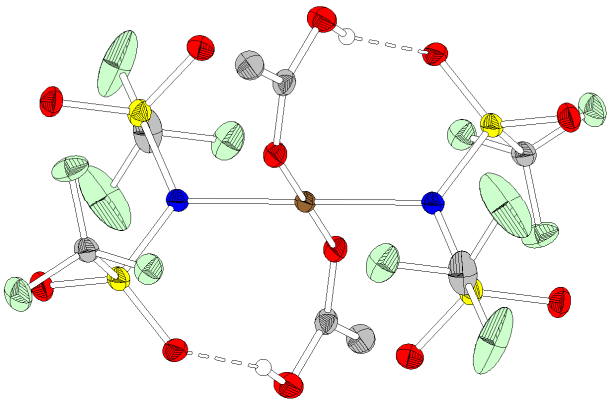
2467 Reflexe	0 Restraints	156 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0311	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0582	
R_1 (I) = 0.0510	wR_2 (I) = 0.0613	
$GooF(F^2)$ = 0.863	$\Delta\rho_{max}$ = 0.602 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.807 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich eine halbe Formeleinheit, die durch die Kristallsymmetrie ergänzt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5069(2)	8636(2)	5140(2)	19(1)	C(10)	3723(2)	6407(2)	7819(3)	21(1)
C(2)	4785(2)	8617(3)	3963(3)	24(1)	N(1)	4701(2)	8020(2)	5747(2)	18(1)
C(3)	4095(2)	7941(3)	3389(3)	27(1)	N(2)	4017(2)	6939(2)	7064(2)	18(1)
C(4)	3710(2)	7296(3)	4008(3)	24(1)	F(1)	6474(1)	6984(2)	4633(2)	31(1)
C(5)	4022(2)	7346(2)	5187(2)	19(1)	F(2)	7647(1)	7116(1)	3839(2)	30(1)
C(6)	3661(2)	6710(2)	5931(2)	19(1)	F(3)	7040(1)	8529(2)	4384(2)	31(1)
C(7)	3024(2)	5929(3)	5561(3)	25(1)	Ru(1)	5000	8071(1)	7500	15(1)
C(8)	2736(2)	5380(3)	6341(3)	26(1)	P(1)	7500	7500	5000	23(1)
C(9)	3080(2)	5627(3)	7484(3)	25(1)	Cl(1)	3793(1)	9269(1)	7167(1)	21(1)

trans-Bis{bis(trifluormethansulfonyl)imido}-bis(essigsäure-κ*O*)-palladium(II) (DSBO-016)



Kristalldaten

$C_8\ H_8\ F_{12}\ N_2\ O_{12}\ Pd\ S_4$	M = 786.84 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pbca*
a = 11.1138(3) Å	b = 12.3648(3) Å	c = 16.8937(7) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2321.53(13) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.251 Mg·m^{-3}	μ = 1.315 mm^{-1}	F(000) = 1536
gelbes Plättchen	0.17 × 0.12 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.69 → 26.73°
h = –14 → 13	k = –14 → 15	l = –21 → 21
19266 gemessene Reflexe	2443 unabhängige Reflexe	1943 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0540	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.775	T_{max} = 0.9703

Verfeinerung

2443 Reflexe	0 Restraints	180 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0412	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1039	
R_1 (I) = 0.0535	wR_2 (I) = 0.1097	
$GooF(F^2)$ = 0.986	$\Delta\rho_{max}$ = 0.775 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.337 e·Å^{-3}

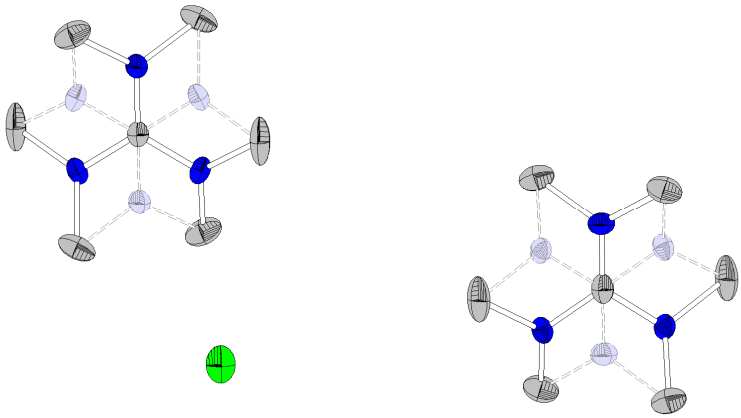
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich eine halbe Formeleinheit, die durch die Kristallsymmetrie ergänzt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8464(3)	9747(3)	488(2)	29(1)	O(6)	4507(2)	7551(2)	799(2)	35(1)
C(2)	4908(4)	10760(5)	2259(3)	51(1)	F(1)	8330(2)	9534(2)	-278(1)	36(1)
C(3)	3658(3)	8259(3)	852(2)	27(1)	F(2)	9461(2)	9281(2)	736(2)	42(1)
C(4)	2532(3)	7884(3)	1249(2)	35(1)	F(3)	8552(2)	10803(2)	577(2)	41(1)
N(1)	6117(3)	10085(2)	962(2)	25(1)	F(4)	4754(3)	11569(4)	2749(2)	103(2)
O(1)	7587(2)	9093(2)	1847(2)	32(1)	F(5)	3863(2)	10533(2)	1935(2)	48(1)
O(2)	6802(2)	8272(2)	606(2)	30(1)	F(6)	5286(4)	9909(4)	2647(3)	114(2)
O(3)	7083(2)	11404(2)	1924(2)	36(1)	S(1)	7179(1)	9195(1)	1056(1)	26(1)
O(4)	5395(3)	11954(2)	1045(2)	36(1)	S(2)	6004(1)	11164(1)	1511(1)	29(1)
O(5)	3721(2)	9203(2)	605(2)	27(1)	Pd(1)	5000	10000	0	22(1)

N,N,N′,N′,N″,N″-Hexamethylguanidiniumchlorid (BO-173F)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green. Chem.* **2011**, *13*, 608-618. CCDC-Nr.: 797179; CSD-Code: ITOWIY.



Kristalldaten

$C_7\ H_{18}\ Cl\ N_3$	M = 179.69 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/m$
a = 13.622(3) Å	b = 7.8211(11) Å	c = 9.8987(17) Å
α = 90°	β = 104.10(2)°	γ = 90°
V = 1022.9(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.167 Mg·m^{-3}	μ = 0.324 mm^{-1}	F(000) = 392
farbloses Plättchen	0.36 × 0.27 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.12 → 25.96°
h = –16 → 16	k = –9 → 9	l = –12 → 12
4051 gemessene Reflexe	1080 unabhängige Reflexe	745 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0638	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: keine		

Verfeinerung

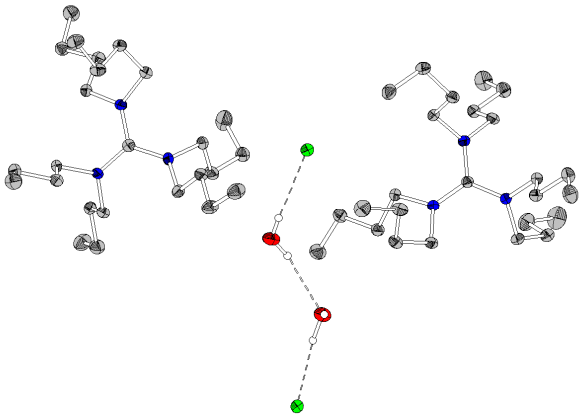
1080 Reflexe	0 Restraints	77 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0701	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.2253	
R_1 (I) = 0.0933	wR_2 (I) = 0.2320	
$GooF(F^2)$ = 1.257	$\Delta\rho_{max}$ = 0.466 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.280 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit, durch die jeweils vierzählige Symmetrie der beiden kristallographisch unabhängigen Kationen wird die angedeutete Fehlordnung erzeugt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5000	0	0	37(2)	N(1)	5000	-1603(12)	0	40(2)
C(2)	3969(4)	-2607(6)	-474(5)	56(1)	N(2)	4213(4)	-978(8)	238(6)	35(1)
C(3)	3596(5)	0	1137(6)	69(2)	N(11)	0	6666(11)	5000	35(2)
C(11)	0	5000	5000	30(2)	N(12)	829(4)	5896(8)	4892(6)	35(1)
C(12)	646(4)	7627(6)	4177(5)	60(1)	Cl(1)	1819(1)	0	7489(2)	59(1)
C(13)	1854(4)	5000	5504(6)	70(2)					

N,N,N′,N′,N″,N″-Hexa-*n*-butylguanidiniumchlorid-Hydrat (BO-131A)



Kristalldaten

$C_{25}\,H_{56}\,Cl\,N_3\,O$	M = 450.18 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 20.5587(10) Å	b = 13.7216(4) Å	c = 20.8631(9) Å
α = 90°	β = 94.646(4)°	γ = 90°
V = 5866.1(4) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.019 Mg·m^{-3}	μ = 0.149 mm^{-1}	F(000) = 2016
farbloses Plättchen	0.18 × 0.18 × 0.07 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.78 → 26.72°
h = –25 → 25	k = –17 → 16	l = –25 → 26
43212 gemessene Reflexe	12422 unabhängige Reflexe	4693 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1158	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.968	T_{max} = 0.9998

Verfeinerung

12422 Reflexe	0 Restraints	553 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome lokalisiert, Pos. fixiert, U_{iso}(H) = 1.5·U_{eq}(O)	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0413	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0618	
R_1 (I) = 0.1409	wR_2 (I) = 0.0777	
$GooF(F^2)$ = 0.663	Δρ$_{max}$ = 0.197 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.165 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten.

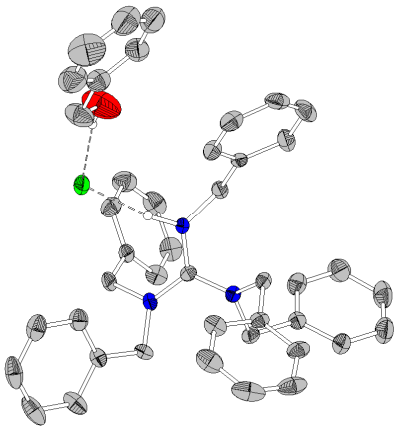
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2285(1)	5399(2)	627(1)	26(1)	C(143)	1151(1)	3655(2)	2213(1)	35(1)
C(2)	2464(1)	3329(2)	5712(1)	27(1)	C(144)	788(1)	2703(2)	2316(1)	47(1)
C(111)	2763(1)	6025(2)	-328(1)	29(1)	C(151)	2617(1)	6559(2)	1506(1)	27(1)
C(112)	3436(1)	5594(2)	-379(1)	32(1)	C(152)	3246(1)	7069(2)	1361(1)	31(1)
C(113)	3882(1)	6279(2)	-707(1)	39(1)	C(153)	3650(1)	7416(2)	1962(1)	35(1)
C(114)	4537(1)	5828(2)	-818(1)	49(1)	C(154)	4000(1)	6585(2)	2336(1)	42(1)
C(121)	2023(1)	4574(2)	-427(1)	32(1)	C(161)	1810(1)	7046(2)	599(1)	30(1)
C(122)	1436(1)	4951(2)	-859(1)	36(1)	C(162)	1156(1)	7095(2)	883(1)	32(1)
C(123)	832(1)	5110(2)	-512(1)	49(1)	C(163)	700(1)	7849(2)	554(1)	39(1)
C(124)	255(1)	5507(3)	-950(2)	69(1)	C(164)	57(1)	7931(2)	864(1)	56(1)
C(131)	2661(1)	3712(2)	818(1)	29(1)	C(211)	2758(1)	2249(2)	6646(1)	27(1)
C(132)	3160(1)	3390(2)	1358(1)	33(1)	C(212)	3454(1)	1878(2)	6597(1)	33(1)
C(133)	3714(1)	4108(2)	1507(1)	39(1)	C(213)	3792(1)	1704(2)	7266(1)	38(1)
C(134)	4179(1)	3776(2)	2069(1)	49(1)	C(214)	4507(1)	1409(2)	7255(1)	47(1)
C(141)	1946(1)	4534(2)	1578(1)	28(1)	C(221)	2054(1)	1655(2)	5682(1)	30(1)
C(142)	1521(1)	3632(2)	1612(1)	30(1)	C(222)	1350(1)	1700(2)	5862(1)	32(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(223)	916(1)	934(2)	5526(1)	40(1)
C(224)	223(1)	963(2)	5730(1)	51(1)
C(231)	2966(1)	2699(2)	4765(1)	31(1)
C(232)	3567(1)	3216(2)	4560(1)	33(1)
C(233)	4042(1)	2526(2)	4267(1)	43(1)
C(234)	4617(1)	3059(2)	4007(1)	51(1)
C(241)	2124(1)	4033(2)	4654(1)	30(1)
C(242)	1532(1)	3497(2)	4325(1)	39(1)
C(243)	1056(1)	4203(2)	3965(1)	39(1)
C(244)	673(1)	4819(2)	4405(1)	60(1)
C(251)	2774(1)	5046(2)	5884(1)	30(1)
C(252)	3260(1)	5380(2)	6433(1)	33(1)
C(253)	3775(1)	4622(2)	6634(1)	37(1)
C(254)	4297(1)	5009(2)	7135(1)	45(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(261)	2035(1)	4207(2)	6610(1)	28(1)
C(262)	1553(1)	5049(2)	6589(1)	32(1)
C(263)	1126(1)	4987(2)	7149(1)	35(1)
C(264)	683(1)	5872(2)	7195(1)	46(1)
N(11)	2326(1)	5354(2)	-16(1)	27(1)
N(12)	2295(1)	4585(2)	986(1)	26(1)
N(13)	2230(1)	6278(1)	906(1)	27(1)
N(21)	2436(1)	2452(2)	6002(1)	27(1)
N(22)	2531(1)	3366(2)	5074(1)	28(1)
N(23)	2420(1)	4156(2)	6049(1)	26(1)
Cl(1)	2817(1)	4716(1)	3133(1)	36(1)
Cl(2)	2043(1)	9057(1)	1813(1)	37(1)
O(1)	2456(1)	1244(1)	1974(1)	51(1)
O(2)	2615(1)	2448(1)	3145(1)	60(1)

N,N,N′,N′,N″-Pentabenzylguanidiniumchlorid-Benzylalkohol (1:1) (CP_4_1)



Kristalldaten

C_{43} H_{44} Cl N_3 O	M = 654.26 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.5072(13) Å	b = 22.650(3) Å	c = 14.1996(12) Å
α = 90°	β = 116.060(10)°	γ = 90°
V = 3613.6(7) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.203 Mg·m^{-3}	μ = 0.143 mm^{-1}	F(000) = 1392
farbloses Plättchen	0.45 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.80 → 26.05°
h = –13 → 15	k = –27 → 27	l = –17 → 17
17645 gemessene Reflexe	6989 unabhängige Reflexe	1546 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1693	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9672	T_{max} = 0.9768

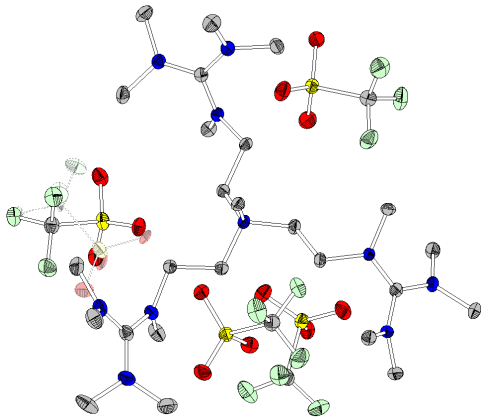
Verfeinerung

6989 Reflexe	0 Restraints	438 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C,O)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atom lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0460	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0628	
R_1 (I) = 0.2290	wR_2 (I) = 0.1047	
$GooF(F^2)$ = 0.553	Δρ$_{max}$ = 0.203 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.230 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2965(4)	1643(2)	1999(3)	31(1)	C(43)	4855(5)	1292(2)	604(4)	55(2)
C(11)	1562(4)	2450(2)	1125(4)	40(1)	C(44)	5669(6)	996(3)	370(5)	68(2)
C(12)	721(5)	2686(2)	1533(4)	40(1)	C(45)	5266(7)	701(3)	-581(6)	75(2)
C(13)	666(5)	2468(2)	2412(4)	51(2)	C(46)	4099(7)	690(3)	-1259(5)	73(2)
C(14)	-136(5)	2707(3)	2745(5)	63(2)	C(47)	3295(6)	989(2)	-1013(4)	55(2)
C(15)	-875(5)	3157(3)	2209(6)	74(2)	C(51)	2181(4)	746(2)	943(3)	35(1)
C(16)	-839(6)	3370(2)	1327(6)	78(2)	C(52)	850(5)	769(2)	267(4)	39(1)
C(17)	-44(5)	3141(2)	990(5)	62(2)	C(53)	135(5)	1032(2)	665(5)	52(2)
C(21)	3392(4)	2631(2)	2817(4)	42(1)	C(54)	-1077(6)	1073(3)	75(6)	73(2)
C(22)	4716(5)	2586(2)	3151(4)	38(1)	C(55)	-1591(6)	849(3)	-927(6)	79(2)
C(23)	5478(5)	2486(2)	4179(4)	54(2)	C(56)	-896(7)	588(3)	-1323(5)	73(2)
C(24)	6696(6)	2473(2)	4511(5)	67(2)	C(57)	343(5)	544(2)	-728(4)	54(2)
C(25)	7135(5)	2545(2)	3797(5)	66(2)	C(61)	1620(7)	619(3)	5984(6)	90(2)
C(26)	6384(5)	2639(2)	2764(5)	62(2)	C(62)	1432(7)	19(3)	6350(5)	67(2)
C(27)	5171(5)	2665(2)	2442(4)	49(2)	C(63)	2097(7)	-467(3)	6450(5)	76(2)
C(31)	4420(4)	911(2)	3143(4)	38(1)	C(64)	1843(9)	-1007(3)	6765(6)	99(3)
C(32)	4090(5)	310(2)	3412(4)	37(1)	C(65)	893(11)	-1038(4)	7028(7)	117(4)
C(33)	3335(5)	231(2)	3869(4)	47(1)	C(66)	274(10)	-553(5)	6966(8)	137(4)
C(34)	3109(6)	-328(2)	4135(4)	59(2)	C(67)	521(8)	-33(4)	6634(6)	107(3)
C(35)	3655(6)	-810(2)	3961(5)	65(2)	N(1)	2674(3)	2219(1)	1958(3)	34(1)
C(36)	4402(6)	-746(2)	3488(5)	70(2)	N(2)	3520(3)	1376(2)	2922(3)	32(1)
C(37)	4614(5)	-188(2)	3218(4)	54(2)	N(3)	2705(3)	1340(1)	1102(3)	32(1)
C(41)	2761(5)	1613(2)	188(3)	40(1)	Cl(1)	2996(1)	1758(1)	4814(1)	52(1)
C(42)	3661(5)	1292(2)	-77(4)	39(1)	O(1)	2650(6)	620(2)	5950(6)	136(2)

Tris{2-(pentamethylguanidinio)ethyl}methylammonium-tetrakis(trifluormethansulfonat) (BO-140A)



Kristalldaten

$C_{29}H_{60}F_{12}N_{10}O_{12}S_4$	M = 1097.11 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 12.8825(8) Å	b = 13.4997(10) Å	c = 16.0751(9) Å
α = 93.020(7)°	β = 94.924(5)°	γ = 118.315(5)°
V = 2438.1(3) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.494 Mg·m^{-3}	μ = 0.304 mm^{-1}	F(000) = 1144
farbloses Plättchen	0.33 × 0.1 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.72 → 26.77°
h = –16 → 16	k = –17 → 15	l = –20 → 20
24519 gemessene Reflexe	10295 unabhängige Reflexe	5123 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0782	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9089	T_{max} = 1.0289

Verfeinerung

10295 Reflexe	49 Restraints	679 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0441	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0828	
R_1 (I) = 0.1025	wR_2 (I) = 0.0928	
$GooF(F^2)$ = 0.742	$\Delta\rho_{max}$ = 0.300 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.399 e·Å^{-3}

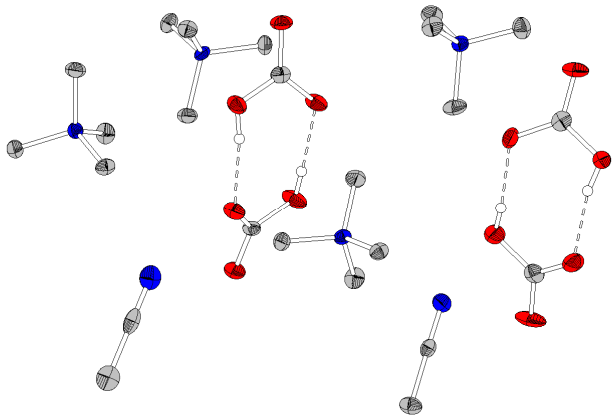
Kommentar: Eines der vier Triflatanionen ist fehlgeordnet (Besetzung der Lagen = 85:15) und wurde mit Hilfe von Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
N(1)	399(2)	6408(2)	2560(1)	27(1)	C(7)	1028(3)	10746(3)	1153(2)	51(1)
N(2)	69(2)	9052(2)	2878(2)	30(1)	C(8)	-961(3)	9133(3)	1230(2)	49(1)
N(3)	1116(2)	11012(2)	2969(2)	41(1)	C(9)	-914(2)	5542(2)	2471(2)	28(1)
N(4)	186(2)	9982(2)	1684(2)	39(1)	C(10)	-1202(2)	4336(2)	2168(2)	27(1)
N(5)	-2497(2)	3658(2)	1968(1)	26(1)	C(11)	-2991(2)	3117(2)	1195(2)	26(1)
N(6)	-3997(2)	3072(2)	851(2)	31(1)	C(12)	-3216(2)	3553(2)	2648(2)	33(1)
N(7)	-2480(2)	2612(2)	784(2)	32(1)	C(13)	-4317(3)	3945(3)	1087(2)	40(1)
N(8)	2972(2)	6208(2)	3736(2)	27(1)	C(14)	-4867(3)	2159(3)	236(2)	42(1)
N(9)	3746(2)	5952(2)	5020(1)	30(1)	C(15)	-2409(3)	2617(3)	-113(2)	45(1)
N(10)	4357(2)	7768(2)	4653(1)	27(1)	C(16)	-1853(3)	2095(3)	1230(2)	38(1)
C(1)	555(2)	7525(2)	2956(2)	30(1)	C(17)	1071(2)	5994(2)	3140(2)	29(1)
C(2)	-108(2)	8009(2)	2420(2)	29(1)	C(18)	2403(2)	6803(2)	3329(2)	29(1)
C(3)	468(2)	10017(2)	2509(2)	34(1)	C(19)	3692(2)	6643(2)	4468(2)	27(1)
C(4)	-333(3)	8968(3)	3709(2)	45(1)	C(20)	2808(2)	5165(2)	3284(2)	31(1)
C(5)	1928(3)	11158(3)	3725(2)	56(1)	C(21)	2715(2)	4859(2)	5105(2)	35(1)
C(6)	1085(3)	12038(3)	2757(3)	59(1)	C(22)	4847(2)	6240(3)	5563(2)	33(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(23)	4612(3)	8324(2)	5498(2)	35(1)
C(24)	4902(2)	8512(2)	4004(2)	34(1)
C(25)	849(2)	6554(2)	1718(2)	30(1)
C(26)	1610(3)	8439(3)	5722(2)	42(1)
C(27)	4657(3)	9890(3)	1973(2)	40(1)
C(28)	2766(3)	4029(3)	587(2)	37(1)
C(29)	5943(3)	7108(3)	2246(2)	36(1)
C(29A)	5519(14)	6386(14)	2259(8)	37(6)
O(1)	-20(2)	6752(2)	4757(1)	44(1)
O(2)	176(2)	6559(2)	6239(1)	41(1)
O(3)	1661(2)	6591(2)	5393(2)	47(1)
O(4)	3269(2)	9714(2)	3059(1)	41(1)
O(5)	2485(2)	9401(2)	1594(1)	42(1)
O(6)	3887(2)	11306(2)	2226(2)	45(1)
O(7)	1124(2)	4369(2)	1101(1)	49(1)
O(8)	544(2)	2795(2)	40(1)	41(1)
O(9)	1564(2)	4712(2)	-331(1)	51(1)
O(10)	5183(2)	5119(2)	2733(2)	45(1)
O(11)	5914(3)	6714(3)	3781(3)	41(1)
O(12)	7277(3)	6411(3)	2974(3)	39(1)
O(10A)	7271(11)	8206(13)	3217(6)	44(5)
O(11A)	7398(14)	6499(15)	3217(7)	31(8)
O(12A)	5960(11)	6699(16)	3946(9)	41(11)
F(1)	2207(2)	8915(2)	5085(1)	56(1)
F(2)	2382(2)	8756(2)	6406(1)	65(1)
F(3)	880(2)	8879(2)	5822(2)	67(1)
F(4)	4942(2)	10177(2)	1211(1)	61(1)
F(5)	5627(2)	10472(2)	2517(1)	66(1)
F(6)	4380(2)	8793(2)	1962(1)	48(1)
F(7)	2759(2)	3452(2)	1236(1)	54(1)
F(8)	3067(2)	3609(2)	-50(1)	60(1)
F(9)	3629(2)	5092(2)	797(1)	54(1)
F(10)	4853(4)	6983(4)	2140(3)	44(1)
F(11)	6700(2)	8213(2)	2467(1)	50(1)
F(12)	6157(3)	6824(4)	1498(2)	48(1)
F(10A)	4750(20)	6800(20)	2264(12)	25(6)
F(11A)	4920(11)	5251(12)	2236(7)	47(4)
F(12A)	6100(20)	6670(20)	1579(14)	84(18)
S(1)	757(1)	6905(1)	5505(1)	32(1)
S(2)	3435(1)	10107(1)	2241(1)	34(1)
S(3)	1334(1)	3977(1)	323(1)	33(1)
S(4)	6106(1)	6248(1)	3035(1)	35(1)
S(4A)	6590(6)	6977(7)	3207(4)	38(2)

Tetramethylammoniumhydrogencarbonat-Acetonitril (2:1) (CP_18_1)



Kristalldaten

$C_{12}H_{29}N_3O_6$	M = 311.38 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 13.7558(15) Å	b = 21.0208(15) Å	c = 13.0638(12) Å
α = 90°	β = 113.869(7)°	γ = 90°
V = 3454.4(6) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.197 Mg·m^{-3}	μ = 0.095 mm^{-1}	F(000) = 1360
farbloses Prisma	0.4 × 0.12 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.62 → 26.78°
h = –17 → 17	k = –26 → 26	l = –16 → 16
43400 gemessene Reflexe	43400 unabhängige Reflexe	12618 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: keine		

Verfeinerung

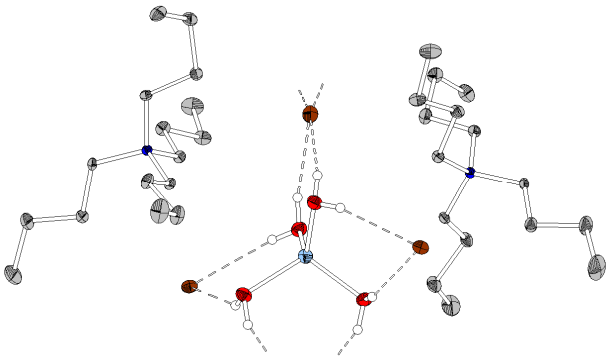
43400 Reflexe	6 Restraints	410 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome lokalisiert, mit gemeinsamem d(O–H) und U_{iso} verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0589	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0891	
R_1 (I) = 0.1955	wR_2 (I) = 0.1195	
$GooF(F^2)$ = 0.647	$\Delta\rho_{max}$ = 0.376 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.230 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten des Salzes, wobei die Hydrogencarbonat-ionen über Wasserstoffbrückenbindungen zu Dimeren verknüpft sind.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(5)	44(2)	188(1)	2630(2)	35(1)	C(92)	7658(2)	827(1)	4634(2)	37(1)
C(6)	4164(2)	1900(1)	7873(2)	30(1)	C(101)	2788(2)	492(1)	-667(2)	36(1)
C(7)	5082(2)	163(1)	7643(2)	27(1)	C(102)	2305(2)	908(1)	-114(2)	26(1)
C(8)	9155(2)	1883(1)	2945(2)	32(1)	N(1)	751(1)	1928(1)	6512(1)	26(1)
C(11)	1017(2)	1301(1)	6135(2)	38(1)	N(2)	5641(1)	3238(1)	6262(1)	24(1)
C(12)	-421(2)	2011(1)	6027(2)	39(1)	N(3)	8290(1)	3935(1)	3751(1)	25(1)
C(13)	1175(2)	1932(1)	7749(2)	37(1)	N(4)	3507(1)	1029(1)	4119(1)	24(1)
C(14)	1248(2)	2453(1)	6119(2)	36(1)	N(9)	7196(2)	1153(1)	4968(1)	46(1)
C(21)	6079(2)	2669(1)	5895(2)	34(1)	N(10)	1926(1)	1242(1)	309(1)	34(1)
C(22)	4457(1)	3176(1)	5886(2)	32(1)	O(51)	-685(1)	461(1)	1815(1)	51(1)
C(23)	6150(2)	3288(1)	7499(1)	32(1)	O(52)	665(1)	543(1)	3478(1)	44(1)
C(24)	5873(2)	3828(1)	5755(2)	30(1)	O(53)	217(1)	-402(1)	2696(1)	55(1)
C(31)	7716(2)	3529(1)	4270(2)	35(1)	O(61)	3562(1)	1421(1)	7727(1)	39(1)
C(32)	7858(2)	3816(1)	2524(1)	29(1)	O(62)	5062(1)	1815(1)	7691(1)	38(1)
C(33)	8140(2)	4623(1)	3959(2)	36(1)	O(63)	4014(1)	2438(1)	8171(1)	41(1)
C(34)	9448(1)	3787(1)	4289(2)	31(1)	O(71)	5381(1)	642(1)	7247(1)	34(1)
C(41)	3371(2)	343(1)	4359(2)	35(1)	O(72)	4202(1)	241(1)	7852(1)	46(1)
C(42)	3101(2)	1445(1)	4784(2)	39(1)	O(73)	5495(1)	-369(1)	7838(1)	36(1)
C(43)	4659(1)	1155(1)	4439(2)	30(1)	O(81)	8762(1)	2366(1)	3188(1)	46(1)
C(44)	2897(2)	1155(1)	2908(1)	29(1)	O(82)	8518(1)	1513(1)	2134(1)	38(1)
C(91)	8254(2)	402(1)	4206(2)	50(1)	O(83)	10138(1)	1733(1)	3427(1)	39(1)

Tetraaqualithium-bis(tetra-*n*-butylammonium)-tribromid (EK-12_2_2)



Kristalldaten

$C_{32}\ H_{80}\ Br_3\ Li\ N_2\ O_4$	M = 803.66 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pbnb*
a = 15.0818(4) Å	b = 15.6556(4) Å	c = 18.8449(4) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 4449.56(19) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.200 Mg·m^{-3}	μ = 2.750 mm^{-1}	F(000) = 1704
farbloses Prisma	0.45 × 0.27 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.67 → 26.72°
h = –18 → 19	k = –19 → 19	l = –23 → 23
29243 gemessene Reflexe	4676 unabhängige Reflexe	4204 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0329	C(25.00°) = 99.1 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.4588	T_{max} = 0.5668

Verfeinerung

4676 Reflexe	4 Restraints	211 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome lokalisiert, mit d(O–H) = 0.85 Å verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0600	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1797	
R_1 (I) = 0.0657	wR_2 (I) = 0.1840	
GooF(F^2) = 1.070	$\Delta\rho_{max}$ = 1.382 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –2.977 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur eine halbe Formeleinheit. Die $[Li(H_2O)_4]^+$-Kationen bilden mit einem Drittel der Bromidionen eine kolumnare Wasserstoffbrückenstruktur. Die Tetrabutylammoniumionen und die verbleibenden Bromidionen ordnen sich in den entstehenden Lücken an.

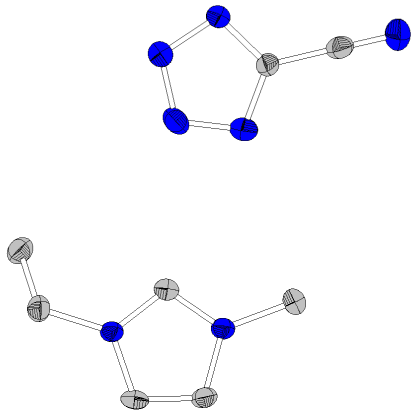
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	9634(3)	975(2)	5751(2)	17(1)	C(12)	8761(6)	3736(5)	3440(4)	65(2)
C(02)	9609(3)	659(3)	6511(2)	24(1)	C(13)	8160(2)	1729(3)	5737(2)	16(1)
C(03)	10139(3)	-170(3)	6584(2)	26(1)	C(14)	7664(3)	1092(3)	5274(2)	23(1)
C(04)	11134(3)	-61(3)	6471(3)	30(1)	C(15)	6697(3)	1069(3)	5525(3)	25(1)
C(05)	9457(3)	2513(2)	6103(2)	17(1)	C(16)	6163(3)	382(3)	5146(3)	38(1)
C(06)	10448(3)	2677(3)	6128(2)	23(1)	Br(1)	1705(1)	1336(1)	4598(1)	24(1)
C(07)	10634(3)	3365(3)	6682(3)	31(1)	Br(2)	7500	992(1)	7500	45(1)
C(08)	11620(4)	3513(5)	6786(3)	46(2)	N(1)	9149(2)	1811(2)	5608(2)	13(1)
C(09)	9347(3)	2033(2)	4839(2)	16(1)	Li(1)	7500	8479(7)	7500	30(2)
C(10)	8961(3)	2860(3)	4561(2)	25(1)	O(1)	8411(2)	7780(2)	7033(2)	29(1)
C(11)	9101(4)	2909(3)	3762(3)	36(1)	O(2)	7979(2)	9188(2)	8259(2)	28(1)

8.5 *Andere Strukturen*

8.5.1 Timm Bergholz

1-Ethyl-3-methylimidazolium-5-cyanotetrazolid (TB-110-4-1)



Kristalldaten

$C_8\ H_{11}\ N_7$	M = 205.24 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 5.1946(8) Å	b = 7.3045(13) Å	c = 14.382(3) Å
α = 92.448(14)°	β = 95.315(14)°	γ = 106.395(13)°
V = 519.92(15) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.311 Mg·m^{-3}	μ = 0.091 mm^{-1}	F(000) = 216
farbloses, irreguläres Bruchstück	0.4 × 0.3 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.43 → 27.07°
h = –6 → 6	k = –9 → 9	l = –18 → 18
8964 gemessene Reflexe	8964 unabhängige Reflexe	4442 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.0 %	
Absorptionskorrektur: keine		

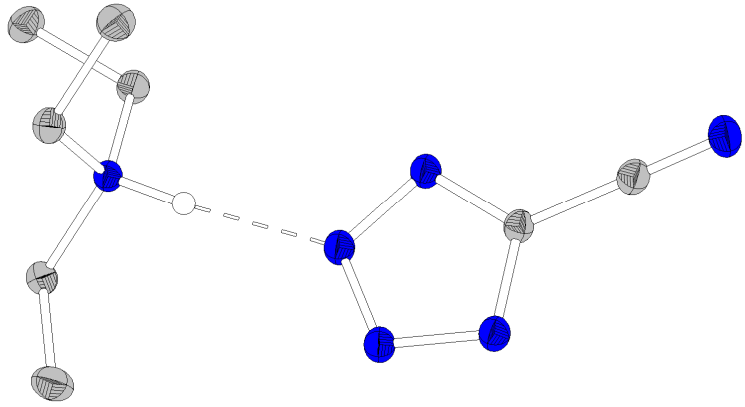
Verfeinerung

8964 Reflexe	0 Restraints	139 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0510	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1068	
R_1 (I) = 0.1004	wR_2 (I) = 0.1182	
$GooF(F^2)$ = 0.758	$\Delta\rho_{max}$ = 0.157 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.261 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	7438(3)	6906(2)	7358(1)	35(1)	N(11)	9266(3)	7778(2)	6812(1)	32(1)
C(12)	10972(3)	8674(2)	8266(1)	39(1)	N(12)	8430(3)	7434(2)	8247(1)	34(1)
C(13)	11495(3)	8884(2)	7370(1)	39(1)	N(21)	-2444(3)	1893(2)	6974(1)	42(1)
C(14)	8950(4)	7542(3)	5777(1)	44(1)	N(22)	-755(3)	2711(2)	6366(1)	50(1)
C(15)	6251(3)	7658(3)	5357(1)	47(1)	N(23)	1437(3)	3908(2)	6827(1)	49(1)
C(16)	7009(3)	6807(3)	9069(1)	47(1)	N(24)	1260(3)	3907(2)	7744(1)	47(1)
C(21)	-1125(3)	2666(2)	7801(1)	34(1)	N(25)	-2993(4)	1762(3)	9368(1)	65(1)
C(22)	-2187(4)	2165(3)	8669(1)	45(1)					

Triethylammonium-5-cyanotetrazolid (TB-K5)



Kristalldaten

$C_8\ H_{16}\ N_6$	M = 196.27 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 9.9813(5) Å	b = 10.9444(4) Å	c = 10.0551(5) Å
α = 90°	β = 95.088(4)°	γ = 90°
V = 1094.08(9) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.192 Mg·m^{-3}	μ = 0.080 mm^{-1}	$F(000)$ = 424
farbloser, irregulärer Block	0.52 × 0.25 × 0.17 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.63 → 26.79°
h = –12 → 12	k = –13 → 13	l = –12 → 12
13198 gemessene Reflexe	2310 unabhängige Reflexe	1962 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0308	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8985	T_{max} = 1.0446

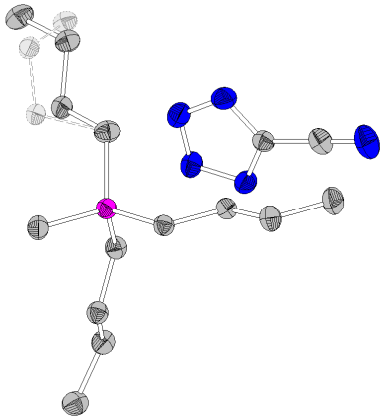
Verfeinerung

2310 Reflexe	0 Restraints	134 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atom in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0335	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0795	
R_1 (I) = 0.0424	wR_2 (I) = 0.0821	
$GooF(F^2)$ = 1.044	$\Delta\rho_{max}$ = 0.131 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.217 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	9183(1)	2514(1)	5025(1)	26(1)	C(22)	1214(1)	7031(1)	9745(1)	28(1)
C(12)	10004(1)	1641(1)	5927(1)	37(1)	N(11)	8435(1)	3422(1)	5809(1)	22(1)
C(13)	7293(1)	2833(1)	6449(1)	26(1)	N(21)	1806(1)	4906(1)	9371(1)	27(1)
C(14)	6545(1)	3732(1)	7259(1)	32(1)	N(22)	1310(1)	4056(1)	8508(1)	27(1)
C(15)	8020(1)	4528(1)	4990(1)	26(1)	N(23)	307(1)	4533(1)	7721(1)	26(1)
C(16)	6949(1)	4279(1)	3870(1)	30(1)	N(24)	114(1)	5704(1)	8035(1)	26(1)
C(21)	1050(1)	5890(1)	9051(1)	23(1)	N(25)	1337(1)	7940(1)	10311(1)	36(1)

Tri-*n*-butylmethylphosphonium-5-cyanotetrazolid (TB-K6)



Kristalldaten

$C_{15}H_{30}N_5P$	M = 311.41 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 7.6574(2) Å	b = 17.2935(7) Å	c = 13.9363(4) Å
α = 90°	β = 91.802(2)°	γ = 90°
V = 1844.58(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.121 Mg·m^{-3}	μ = 0.152 mm^{-1}	F(000) = 680
farbloser, irregulärer Block	0.45 × 0.35 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.64 → 26.74°
h = –9 → 9	k = –21 → 21	l = –17 → 17
27096 gemessene Reflexe	3890 unabhängige Reflexe	3042 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0693	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8381	T_{max} = 1.0735

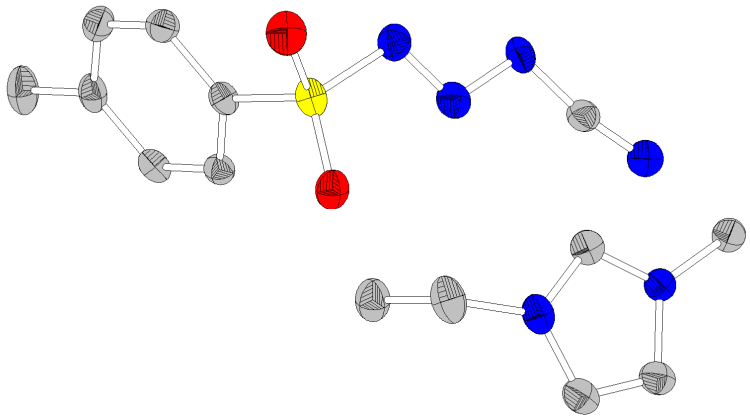
Verfeinerung

3890 Reflexe	0 Restraints	224 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0432	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1147	
R_1 (I) = 0.0555	wR_2 (I) = 0.1190	
$GooF(F^2)$ = 1.016	Δρ$_{max}$ = 0.230 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.380 e·Å^{-3}
E = 0.034(4)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(21)	9128(2)	3453(1)	1629(1)	42(1)	C(18A)	4929(8)	1503(4)	-261(4)	47(2)
C(22)	9174(2)	4271(1)	1773(1)	56(1)	C(109)	3923(2)	3064(1)	3577(1)	40(1)
C(101)	6542(2)	1807(1)	3441(1)	43(1)	C(110)	5099(2)	3731(1)	3277(1)	43(1)
C(102)	6690(2)	1485(1)	4461(1)	43(1)	C(111)	4455(3)	4501(1)	3652(1)	55(1)
C(103)	8511(2)	1174(1)	4701(1)	48(1)	C(112)	5555(3)	5183(1)	3349(2)	64(1)
C(104)	8593(3)	725(1)	5640(1)	56(1)	C(113)	2776(2)	1477(1)	3461(1)	48(1)
C(105)	4276(2)	2201(1)	1786(1)	50(1)	N(21)	8145(2)	3103(1)	956(1)	56(1)
C(106)	4556(5)	1499(2)	1220(2)	45(1)	N(22)	8577(2)	2354(1)	1057(1)	55(1)
C(107)	4429(4)	1633(2)	144(2)	50(1)	N(23)	9736(2)	2275(1)	1755(1)	54(1)
C(108)	4708(4)	893(2)	-425(2)	62(1)	N(24)	10123(2)	2969(1)	2135(1)	51(1)
C(16A)	3767(9)	1285(3)	1388(4)	44(1)	N(25)	9245(3)	4925(1)	1890(2)	81(1)
C(17A)	3355(7)	1302(3)	316(3)	42(1)	P(1)	4400(1)	2137(1)	3071(1)	39(1)

1-Ethyl-3-methylimidazolium-1-toluolsulfonyl-3-cyano-triazenid (TB-K7)



Kristalldaten

$C_{14}H_{18}N_6O_2S$	M = 334.40 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.2054(18) Å	b = 9.5727(9) Å	c = 14.797(2) Å
α = 90°	β = 107.100(12)°	γ = 90°
V = 1652.5(4) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.344 Mg·m^{-3}	μ = 0.215 mm^{-1}	F(000) = 704
farbloses Plättchen	0.42 × 0.27 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.67 → 26.69°
h = –15 → 15	k = –12 → 12	l = –18 → 18
23707 gemessene Reflexe	3481 unabhängige Reflexe	2337 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0558	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9011	T_{max} = 0.9922

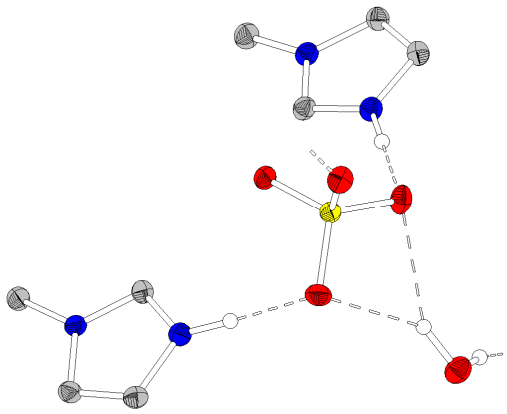
Verfeinerung

3481 Reflexe	0 Restraints	211 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0449	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1184	
R_1 (I) = 0.0743	wR_2 (I) = 0.1269	
$GooF(F^2)$ = 1.020	$\Delta\rho_{max}$ = 0.630 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.302 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9840(2)	6118(2)	3521(2)	40(1)	C(17)	4344(2)	2133(3)	9990(2)	61(1)
C(2)	10697(2)	8111(2)	4018(2)	44(1)	C(18)	10998(2)	3178(2)	9430(2)	43(1)
C(3)	9653(2)	8399(3)	3433(2)	47(1)	N(1)	9129(2)	7147(2)	3124(1)	45(1)
C(4)	7939(2)	6928(3)	2517(2)	58(1)	N(2)	10798(2)	6681(2)	4066(1)	37(1)
C(5)	7125(2)	6768(3)	3086(2)	57(1)	N(11)	8499(2)	2069(2)	8064(2)	49(1)
C(6)	11774(2)	5899(2)	4671(2)	41(1)	N(12)	9259(2)	2952(2)	8479(1)	44(1)
C(11)	6413(2)	2744(2)	8131(2)	36(1)	N(13)	10201(2)	2244(2)	9024(1)	43(1)
C(12)	5697(2)	1588(2)	8016(2)	43(1)	N(14)	11799(2)	3835(2)	9849(2)	57(1)
C(13)	5036(2)	1401(3)	8615(2)	45(1)	O(11)	6919(2)	2041(2)	6610(1)	58(1)
C(14)	5062(2)	2348(3)	9327(2)	43(1)	O(12)	7503(1)	4385(2)	7277(1)	49(1)
C(15)	5779(2)	3515(2)	9426(2)	41(1)	S(11)	7335(1)	2925(1)	7421(1)	42(1)
C(16)	6448(2)	3723(2)	8835(2)	36(1)					

1-Methylimidazoliumsulfat-Monohydrat (TB-K3)



Kristalldaten

$C_8\ H_{16}\ N_4\ O_5\ S$	M = 280.31 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 9.8881(5) Å	b = 9.9670(4) Å	c = 13.4509(7) Å
α = 90°	β = 111.479(4)°	γ = 90°
V = 1233.59(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.509 Mg·m^{-3}	μ = 0.284 mm^{-1}	F(000) = 592
farbloses Plättchen	0.5 × 0.15 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.60 → 26.72°
h = –12 → 12	k = –12 → 12	l = –16 → 16
10672 gemessene Reflexe	10672 unabhängige Reflexe	7330 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 69.5 %	
Absorptionskorrektur: keine		

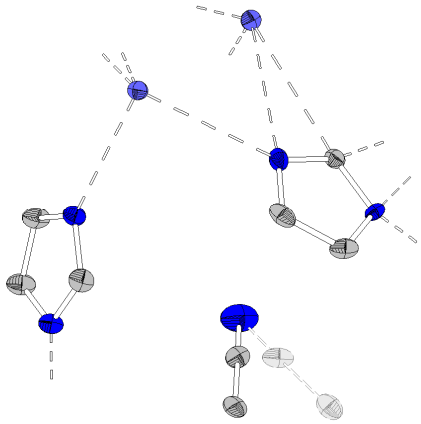
Verfeinerung

10672 Reflexe	0 Restraints	182 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N,O)H-Atome in d. Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0530	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1339	
R_1 (I) = 0.0733	wR_2 (I) = 0.1398	
$GooF(F^2)$ = 0.917	$\Delta\rho_{max}$ = 0.343 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.401 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2901(2)	3140(2)	8843(1)	27(1)	O(1)	6125(1)	3870(1)	10086(1)	29(1)
C(2)	2466(2)	974(1)	8832(1)	30(1)	O(2)	8109(2)	2477(1)	11191(1)	33(1)
C(3)	1180(2)	1624(2)	8567(1)	29(1)	O(3)	8079(1)	3303(1)	9501(1)	35(1)
C(4)	398(2)	4052(1)	8311(1)	30(1)	O(4)	6392(1)	1613(1)	9554(1)	37(1)
C(5)	3845(2)	3578(2)	11329(1)	29(1)	O(5)	7510(1)	3981(1)	12758(1)	37(1)
C(6)	1570(2)	3142(2)	11117(1)	29(1)	N(1)	1479(2)	2977(1)	8581(1)	26(1)
C(7)	2341(2)	1981(1)	11394(1)	29(1)	N(2)	3528(2)	1931(1)	9004(1)	29(1)
C(8)	4953(2)	1326(2)	11843(1)	34(1)	N(3)	3755(2)	2276(1)	11523(1)	28(1)
S(1)	7175(1)	2819(1)	10097(1)	25(1)	N(4)	2536(1)	4122(1)	11086(1)	29(1)

Kaliumimidazolid-Acetonitril (2:1) (TB-K2)



Kristalldaten

$C_8\ H_9\ K_2\ N_5$	M = 253.40 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 14.5011(10) Å	b = 14.2113(8) Å	c = 14.9729(11) Å
α = 90°	β = 118.061(5)°	γ = 90°
V = 2722.9(3) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.236 Mg·m^{-3}	μ = 0.674 mm^{-1}	F(000) = 1040
farbloses Plättchen	0.15 × 0.09 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.53 → 26.72°
h = –15 → 18	k = –17 → 17	l = –18 → 18
8711 gemessene Reflexe	2373 unabhängige Reflexe	1276 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1496	C(25.00°) = 82.7 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9143	T_{max} = 0.971

Verfeinerung

2373 Reflexe	0 Restraints	157 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0659	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1348	
R_1 (I) = 0.1348	wR_2 (I) = 0.1554	
$GooF(F^2)$ = 0.892	$\Delta\rho_{max}$ = 0.485 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.395 e·Å^{-3}

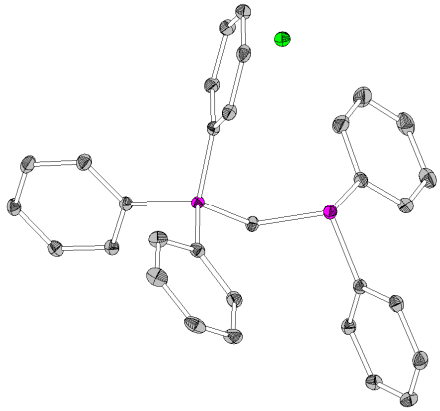
Kommentar: Kalium- und Imidazolidionen bilden eine Raumnetzstruktur, in die fehlgeordnetes Lösungsmittel (Acetonitril) eingebettet ist.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
K(1)	4320(1)	4335(1)	5647(1)	26(1)	C(4)	5204(5)	2048(5)	4736(5)	34(1)
K(2)	5689(1)	-493(1)	3987(1)	25(1)	C(5)	6050(5)	2365(4)	3887(5)	36(2)
N(1)	3371(3)	4991(3)	3162(3)	25(1)	C(6)	5828(6)	3177(5)	4181(5)	39(2)
N(2)	1714(4)	4802(3)	2362(4)	31(1)	C(100)	2535(14)	2405(9)	3193(17)	30(4)
N(3)	5282(4)	2962(4)	4711(4)	31(1)	C(101)	2367(11)	2445(7)	4055(11)	36(4)
N(4)	5654(4)	1652(3)	4237(4)	29(1)	C(200)	1942(17)	2402(8)	2593(15)	35(4)
C(1)	2536(4)	4822(4)	3264(4)	26(1)	C(201)	996(11)	2392(8)	2679(11)	40(4)
C(2)	2030(6)	4959(4)	1644(4)	36(2)	N(100)	2664(7)	2405(5)	2483(7)	64(2)
C(3)	3087(5)	5067(4)	2134(4)	34(1)					

8.5.2 Silas Böttger

P-(*P'*,*P'*-Diphenylphosphinomethyl)-*P*,*P*,*P*-triphenylphosphoniumchlorid (SCB02.1)



Kristalldaten

C_{31} H_{27} Cl P_2	M = 496.92 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
a = 11.1741(3) Å	b = 14.9262(4) Å	c = 15.4931(4) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2584.05(12) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.277 Mg·m^{-3}	μ = 0.290 mm^{-1}	F(000) = 1040
farbloses Plättchen	0.27 × 0.21 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.67 → 26.75°
h = –14 → 13	k = –18 → 18	l = –19 → 19
17946 gemessene Reflexe	5439 unabhängige Reflexe	5087 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0366	C(25.00°) = 99.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9139	T_{max} = 1.0174

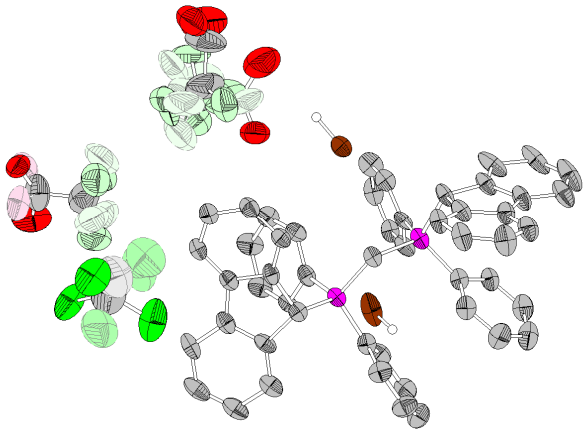
Verfeinerung

5439 Reflexe	0 Restraints	307 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0244	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0585	
R_1 (I) = 0.0273	wR_2 (I) = 0.0591	
$GooF(F^2)$ = 1.062	$\Delta\rho_{max}$ = 0.521 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.204 e·Å^{-3}
x = 0.01(4)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9760(1)	313(1)	6802(1)	18(1)	C(18)	5372(1)	-215(1)	7443(1)	25(1)
C(2)	8515(1)	1795(1)	7699(1)	20(1)	C(19)	6364(1)	339(1)	7522(1)	21(1)
C(3)	7791(2)	2153(1)	8348(1)	26(1)	C(20)	9870(1)	1204(1)	5156(1)	18(1)
C(4)	7552(2)	3064(1)	8356(1)	30(1)	C(21)	11123(1)	1217(1)	5181(1)	21(1)
C(5)	8013(1)	3615(1)	7721(1)	29(1)	C(22)	11748(2)	1853(1)	4715(1)	24(1)
C(6)	8755(2)	3261(1)	7089(1)	29(1)	C(23)	11142(2)	2495(1)	4241(1)	28(1)
C(7)	9011(2)	2354(1)	7076(1)	24(1)	C(24)	9909(2)	2495(1)	4210(1)	27(1)
C(8)	9580(1)	343(1)	8693(1)	17(1)	C(25)	9275(1)	1841(1)	4661(1)	21(1)
C(9)	10815(1)	459(1)	8759(1)	19(1)	C(26)	9471(1)	-685(1)	5258(1)	21(1)
C(10)	11381(1)	263(1)	9536(1)	22(1)	C(27)	10181(1)	-746(1)	4521(1)	24(1)
C(11)	10724(2)	-41(1)	10237(1)	25(1)	C(28)	10510(2)	-1576(1)	4188(1)	31(1)
C(12)	9495(2)	-139(1)	10172(1)	28(1)	C(29)	10139(2)	-2351(1)	4587(1)	38(1)
C(13)	8919(2)	48(1)	9400(1)	23(1)	C(30)	9412(2)	-2299(1)	5305(1)	46(1)
C(14)	7488(1)	-33(1)	7645(1)	17(1)	C(31)	9068(2)	-1477(1)	5632(1)	38(1)
C(15)	7618(1)	-969(1)	7688(1)	21(1)	P(1)	8834(1)	618(1)	7701(1)	16(1)
C(16)	6633(2)	-1514(1)	7591(1)	26(1)	P(2)	8968(1)	380(1)	5729(1)	19(1)
C(17)	5510(1)	-1132(1)	7470(1)	27(1)	Cl(1)	2737(1)	1113(1)	7108(1)	23(1)

P,P′-Bis(fluorenyl)-*P,P,P′,P′*-tetraphenylmethylendiphosphonium-dibromid-Trifluoressigsäure-Chloroform (1:3:1) (SCB03)



Kristalldaten

$C_{58}\ H_{43}\ Br_2\ Cl_3\ F_9\ O_6\ P_2$	M = 1335.03 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 20.3943(13) Å	b = 9.8466(4) Å	c = 30.014(2) Å
α = 90°	β = 103.300(5)°	γ = 90°
V = 5865.6(6) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.512 Mg·m^{-3}	μ = 1.651 mm^{-1}	$F(000)$ = 2684
farbloses Plättchen	0.2 × 0.15 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.39 → 26.81°
h = –25 → 25	k = –12 → 11	l = –37 → 38
40995 gemessene Reflexe	12453 unabhängige Reflexe	3163 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1647	$C(25.00°)$ = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7139	T_{max} = 1.01

Verfeinerung

12453 Reflexe	388 Restraints	807 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0776	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1728	
R_1 (I) = 0.2426	wR_2 (I) = 0.2206	
$GooF(F^2)$ = 0.726	$\Delta\rho_{max}$ = 0.900 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.632 e·Å^{-3}

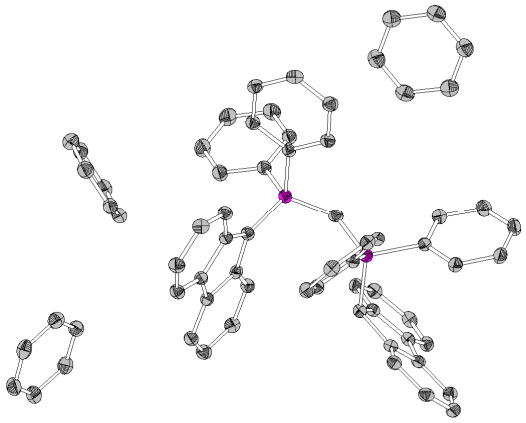
Kommentar: Zwei der drei benötigten aciden Protonen sind höchstwahrscheinlich an den Bromidionen lokalisiert und über H-Brücken zu den TFA-Molekülen stabilisiert. Das letzte Proton konnte nicht lokalisiert werden, es muss sich jedoch zwischen zwei der TFA-Moleküle befinden. Das fehlgeordnete Lösungsmittel wurde mit Hilfe von diversen Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2444(3)	4365(5)	6235(2)	54(2)	C(15)	3012(3)	2554(6)	7016(2)	60(2)
C(2)	3728(3)	5043(5)	6884(2)	53(2)	C(16)	3479(3)	1553(6)	7226(2)	57(2)
C(3)	4353(3)	4421(5)	7215(2)	61(2)	C(17)	3373(3)	834(7)	7601(2)	74(2)
C(4)	4901(3)	3780(6)	7108(3)	75(2)	C(18)	2815(4)	1106(6)	7775(3)	86(2)
C(5)	5422(4)	3336(7)	7472(3)	84(3)	C(19)	2354(4)	2131(7)	7573(2)	76(2)
C(6)	5378(4)	3550(7)	7907(3)	91(3)	C(20)	2459(3)	2844(6)	7196(2)	60(2)
C(7)	4826(4)	4217(7)	8018(3)	85(2)	C(21)	3664(3)	2815(6)	6226(2)	59(2)
C(8)	4300(3)	4666(6)	7660(2)	65(2)	C(22)	3653(3)	1426(6)	6149(2)	67(2)
C(9)	3704(3)	5444(6)	7661(2)	65(2)	C(23)	3989(3)	833(7)	5851(2)	79(2)
C(10)	3466(3)	5992(7)	8017(2)	76(2)	C(24)	4341(4)	1641(7)	5609(3)	85(2)
C(11)	2920(4)	6849(8)	7920(3)	86(3)	C(25)	4362(4)	3021(7)	5686(3)	87(2)
C(12)	2603(3)	7186(7)	7476(2)	73(2)	C(26)	4036(3)	3583(6)	5981(2)	72(2)
C(13)	2842(3)	6646(6)	7111(2)	63(2)	C(27)	1093(3)	4357(5)	5589(2)	59(2)
C(14)	3381(3)	5730(6)	7206(2)	56(2)	C(28)	639(3)	3497(6)	5226(2)	69(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(29)	254(3)	2354(6)	5266(3)	93(3)
C(30)	-104(4)	1737(6)	4852(3)	104(3)
C(31)	-53(4)	2217(8)	4432(3)	122(4)
C(32)	314(4)	3361(7)	4390(3)	94(3)
C(33)	662(4)	3981(6)	4789(2)	77(2)
C(34)	1050(4)	5243(6)	4848(2)	68(2)
C(35)	1198(4)	6145(7)	4524(3)	92(3)
C(36)	1573(4)	7302(7)	4672(3)	103(3)
C(37)	1792(4)	7557(6)	5127(2)	82(2)
C(38)	1646(3)	6654(6)	5461(2)	68(2)
C(39)	1291(3)	5508(6)	5313(2)	66(2)
C(40)	1593(3)	1909(5)	6134(2)	52(2)
C(41)	1893(3)	630(5)	6146(2)	61(2)
C(42)	1700(3)	-414(6)	6397(2)	61(2)
C(43)	1219(4)	-193(6)	6639(2)	73(2)
C(44)	912(3)	1068(6)	6641(2)	79(2)
C(45)	1112(3)	2133(6)	6392(2)	65(2)
C(46)	2170(3)	2802(5)	5367(2)	56(2)
C(47)	1926(3)	1619(6)	5113(2)	65(2)
C(48)	2125(4)	1286(7)	4726(3)	85(3)
C(49)	2550(4)	2120(8)	4566(3)	99(3)
C(50)	2789(4)	3328(7)	4793(3)	90(3)
C(51)	2591(4)	3625(7)	5187(2)	73(2)
P(1)	3208(1)	3637(2)	6586(1)	53(1)
P(2)	1841(1)	3318(2)	5835(1)	56(1)
Br(1)	1088(1)	5912(1)	6692(1)	67(1)
Br(2)	3382(1)	7358(1)	5961(1)	114(1)
C(100)	891(5)	4806(17)	7928(5)	199(5)
C(101)	1096(3)	4366(5)	8416(1)	167(4)
F(100)	814(3)	3162(5)	8464(1)	246(9)
F(101)	890(3)	5288(5)	8682(1)	179(7)
F(102)	1768(3)	4252(5)	8539(1)	221(8)
F(103)	1501(3)	5306(5)	8659(1)	159(4)
F(104)	1425(3)	3180(5)	8441(1)	120(3)
F(105)	547(3)	4216(5)	8585(1)	203(5)
O(100)	1345(3)	4831(7)	7711(2)	136(2)
O(101)	299(5)	5146(13)	7754(3)	250(5)
C(200)	544(5)	9380(12)	8132(6)	195(5)
C(201)	1191(2)	8987(7)	8078(2)	195(4)
F(200)	1165(2)	7712(7)	7919(2)	278(6)
F(201)	1634(2)	9054(7)	8484(2)	229(6)
F(202)	1386(2)	9824(7)	7781(2)	170(4)
F(203)	1625(2)	10015(7)	8204(2)	226(8)
F(204)	1156(2)	8673(7)	7639(2)	229(8)
F(205)	1404(2)	7903(7)	8342(2)	247(9)
O(200)	392(4)	10373(10)	8253(3)	214(4)
O(201)	237(5)	8326(11)	8251(4)	246(5)
C(300)	3659(5)	7481(8)	9749(3)	146(4)
C(301)	3446(3)	7413(6)	9249(1)	176(5)
F(300)	2979(3)	6442(6)	9128(1)	143(3)
F(301)	3980(3)	7123(6)	9075(1)	229(5)
F(302)	3187(3)	8612(6)	9085(1)	173(4)
F(303)	3784(3)	8343(6)	9064(1)	188(8)
F(304)	2784(3)	7661(6)	9117(1)	199(9)
F(305)	3577(3)	6172(6)	9107(1)	233(9)
O(300)	3438(5)	8394(12)	9950(3)	129(4)
O(301)	4011(6)	6339(9)	9831(5)	165(5)
O(302)	3293(6)	6827(15)	9967(5)	117(5)
O(303)	3997(8)	8690(11)	9856(4)	137(6)
C(400)	4430(11)	2009(9)	9132(3)	215(4)
Cl(40)	4730(3)	1050(4)	9586(1)	163(2)
Cl(41)	4514(3)	1312(5)	8650(2)	188(2)
Cl(42)	4370(3)	3660(5)	9227(2)	189(2)
C(401)	4168(5)	2312(11)	9087(8)	252(4)
Cl(43)	3815(5)	832(9)	8927(4)	288(6)
Cl(44)	3757(5)	3453(11)	8715(5)	300(6)
Cl(45)	5011(4)	2377(10)	9137(4)	234(4)

P′-Fluorenyliden-*P*-fluorenyl-*P*,*P*,*P′*,*P′*-tetraphenylphosphoranylidenmethylphosphoran-Benzen (1:2.5) (SCB76.1b)



Kristalldaten

$C_{66}\,H_{53}\,P_2$	M = 908.02 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 11.8031(7) Å	b = 12.0056(7) Å	c = 18.5227(11) Å
α = 87.835(5)°	β = 87.811(5)°	γ = 68.084(4)°
V = 2432.5(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.240 Mg·m^{-3}	μ = 0.133 mm^{-1}	F(000) = 958
gelber Block	0.13 × 0.13 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.83 → 26.78°
h = –14 → 13	k = –15 → 14	l = –23 → 23
21186 gemessene Reflexe	10158 unabhängige Reflexe	4913 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0629	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9386	T_{max} = 1.0401

Verfeinerung

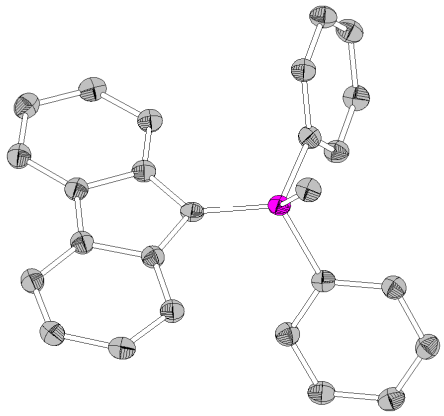
10158 Reflexe	0 Restraints	613 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0394	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0701	
R_1 (I) = 0.1060	wR_2 (I) = 0.0802	
$GooF(F^2)$ = 0.693	$\Delta\rho_{max}$ = 0.248 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.307 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
P(1)	7529(1)	7384(1)	6875(1)	29(1)	C(16)	10777(2)	5092(2)	6015(1)	46(1)
P(2)	7465(1)	9255(1)	7985(1)	30(1)	C(17)	10632(2)	3995(2)	6037(1)	48(1)
C(1)	6356(2)	7024(2)	7283(1)	30(1)	C(18)	9575(2)	3923(2)	6348(1)	49(1)
C(2)	6522(2)	6372(2)	7969(1)	29(1)	C(19)	8663(2)	4924(2)	6624(1)	40(1)
C(3)	7527(2)	5851(2)	8409(1)	33(1)	C(20)	7053(2)	8098(2)	5996(1)	29(1)
C(4)	7424(2)	5290(2)	9059(1)	35(1)	C(21)	6958(2)	9274(2)	5846(1)	34(1)
C(5)	6297(2)	5212(2)	9283(1)	37(1)	C(22)	6647(2)	9776(2)	5158(1)	40(1)
C(6)	5298(2)	5692(2)	8851(1)	34(1)	C(23)	6454(2)	9123(2)	4620(1)	38(1)
C(7)	5373(2)	6290(2)	8197(1)	30(1)	C(24)	6536(2)	7946(2)	4763(1)	36(1)
C(8)	4494(2)	6903(2)	7664(1)	30(1)	C(25)	6841(2)	7445(2)	5446(1)	33(1)
C(9)	3247(2)	7114(2)	7640(1)	35(1)	C(26)	8175(2)	8149(2)	7390(1)	32(1)
C(10)	2584(2)	7742(2)	7058(1)	38(1)	C(27)	7494(2)	8750(2)	8944(1)	30(1)
C(11)	3148(2)	8195(2)	6506(1)	38(1)	C(28)	8810(2)	8129(2)	9190(1)	29(1)
C(12)	4375(2)	8013(2)	6523(1)	33(1)	C(29)	9752(2)	7116(2)	8929(1)	33(1)
C(13)	5086(2)	7357(2)	7099(1)	30(1)	C(30)	10885(2)	6741(2)	9251(1)	35(1)
C(14)	8802(2)	6034(2)	6603(1)	31(1)	C(31)	11086(2)	7366(2)	9815(1)	36(1)
C(15)	9874(2)	6094(2)	6291(1)	37(1)	C(32)	10151(2)	8376(2)	10078(1)	34(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(33)	9019(2)	8747(2)	9765(1)	31(1)
C(34)	7880(2)	9741(2)	9945(1)	30(1)
C(35)	7652(2)	10573(2)	10490(1)	34(1)
C(36)	6474(2)	11441(2)	10555(1)	36(1)
C(37)	5579(2)	11469(2)	10093(1)	34(1)
C(38)	5797(2)	10634(2)	9552(1)	32(1)
C(39)	6972(2)	9764(2)	9479(1)	29(1)
C(40)	8209(2)	10334(2)	7989(1)	31(1)
C(41)	9418(2)	9997(2)	7733(1)	39(1)
C(42)	10010(2)	10795(2)	7739(1)	46(1)
C(43)	9414(3)	11939(2)	7991(1)	46(1)
C(44)	8210(2)	12291(2)	8253(1)	42(1)
C(45)	7616(2)	11484(2)	8257(1)	37(1)
C(46)	5888(2)	10046(2)	7773(1)	30(1)
C(47)	5532(2)	11095(2)	7341(1)	33(1)
C(48)	4327(2)	11696(2)	7170(1)	35(1)
C(49)	3440(2)	11251(2)	7419(1)	37(1)
C(50)	3786(2)	10198(2)	7837(1)	37(1)
C(51)	4989(2)	9603(2)	8017(1)	33(1)
C(101)	5986(3)	3969(2)	6769(1)	49(1)
C(102)	6934(2)	3031(2)	6448(1)	45(1)
C(103)	6809(2)	2693(2)	5765(1)	43(1)
C(104)	5750(2)	3275(2)	5396(1)	46(1)
C(105)	4804(2)	4211(2)	5719(1)	46(1)
C(106)	4928(3)	4568(2)	6400(1)	46(1)
C(201)	3262(2)	4181(2)	8187(1)	38(1)
C(202)	2197(2)	4484(2)	7824(1)	43(1)
C(203)	1240(2)	4177(2)	8120(1)	46(1)
C(204)	1388(2)	3572(2)	8779(1)	49(1)
C(205)	2468(3)	3262(2)	9141(1)	47(1)
C(206)	3411(2)	3571(2)	8844(1)	41(1)
C(301)	9758(3)	8966(2)	5009(1)	53(1)
C(302)	9868(2)	9450(2)	5645(1)	50(1)
C(303)	9890(2)	9506(2)	4354(1)	48(1)

Fluorenylidenmethyldiphenylphosphoran (SCB09.3)



Kristalldaten

$C_{26}H_{21}P$	M = 364.40 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 10.4957(5) Å	b = 11.0945(7) Å	c = 16.5960(8) Å
α = 90°	β = 97.762(4)°	γ = 90°
V = 1914.81(18) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.264 Mg·m^{-3}	μ = 0.151 mm^{-1}	$F(000)$ = 768
gelbes Prisma	0.35 × 0.15 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.96 → 26.80°
h = –13 → 13	k = –14 → 13	l = –20 → 20
18330 gemessene Reflexe	4043 unabhängige Reflexe	2738 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1173	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9708	T_{max} = 0.9874

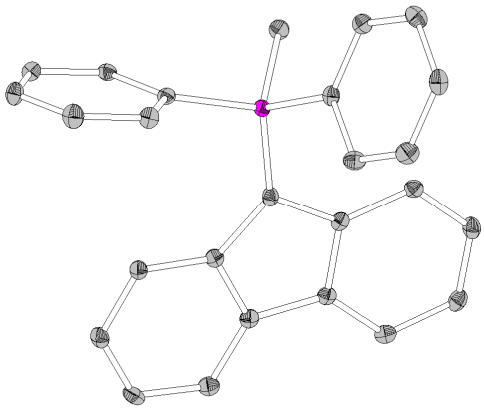
Verfeinerung

4043 Reflexe	0 Restraints	245 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0394	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0858	
R_1 (I) = 0.0713	wR_2 (I) = 0.0931	
$GooF(F^2)$ = 0.884	$\Delta\rho_{max}$ = 0.222 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.466 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2862(2)	270(2)	8903(1)	33(1)	C(15)	1142(2)	1198(2)	10674(1)	37(1)
C(2)	3258(2)	300(2)	8099(1)	34(1)	C(16)	902(2)	832(2)	11438(1)	41(1)
C(3)	3399(2)	1258(2)	7557(1)	37(1)	C(17)	1889(2)	420(2)	12006(1)	42(1)
C(4)	3750(2)	1001(2)	6802(1)	39(1)	C(18)	3142(2)	377(2)	11820(1)	40(1)
C(5)	3968(2)	-181(2)	6561(1)	40(1)	C(19)	3395(2)	745(2)	11057(1)	36(1)
C(6)	3828(2)	-1133(2)	7078(1)	38(1)	C(20)	1430(2)	2533(2)	9049(1)	33(1)
C(7)	3470(2)	-901(2)	7847(1)	34(1)	C(21)	558(2)	2156(2)	8390(1)	38(1)
C(8)	3200(2)	-1703(2)	8493(1)	34(1)	C(22)	-439(2)	2913(2)	8066(1)	41(1)
C(9)	3268(2)	-2955(2)	8553(1)	39(1)	C(23)	-544(2)	4058(2)	8387(1)	40(1)
C(10)	2923(2)	-3524(2)	9228(1)	42(1)	C(24)	318(2)	4440(2)	9041(1)	39(1)
C(11)	2479(2)	-2838(2)	9847(1)	41(1)	C(25)	1293(2)	3675(2)	9379(1)	37(1)
C(12)	2416(2)	-1600(2)	9808(1)	36(1)	C(26)	4152(2)	2448(2)	9581(1)	38(1)
C(13)	2801(2)	-986(2)	9130(1)	33(1)	P(1)	2712(1)	1540(1)	9476(1)	32(1)
C(14)	2407(2)	1152(2)	10483(1)	33(1)					

Fluorenylidenmethyldiphenylphosphoran (SCB58.2)



Kristalldaten

$C_{26}H_{21}P$	M = 364.40 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 9.7259(6) Å	b = 10.0117(7) Å	c = 10.7394(7) Å
α = 93.023(5)°	β = 101.965(5)°	γ = 110.430(5)°
V = 949.69(11) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.274 Mg·m^{-3}	μ = 0.152 mm^{-1}	$F(000)$ = 384
oranges Prisma	0.3 × 0.18 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.96 → 26.71°
h = –12 → 12	k = –12 → 12	l = –13 → 13
10565 gemessene Reflexe	4017 unabhängige Reflexe	2770 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0847	$C(25.00°)$ = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.963	T_{max} = 0.9868

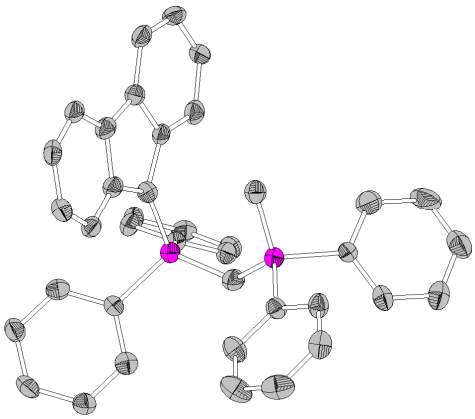
Verfeinerung

4017 Reflexe	0 Restraints	245 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0398	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0851	
R_1 (I) = 0.0628	wR_2 (I) = 0.0891	
$GooF(F^2)$ = 0.851	$\Delta\rho_{max}$ = 0.655 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.336 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1755(2)	-369(2)	2028(2)	16(1)	C(15)	4942(2)	3723(2)	3536(2)	20(1)
C(2)	388(2)	-1521(2)	2123(2)	16(1)	C(16)	6236(2)	4342(2)	4520(2)	24(1)
C(3)	-944(2)	-1575(2)	2487(2)	17(1)	C(17)	6516(2)	3581(2)	5526(2)	24(1)
C(4)	-2071(2)	-2889(2)	2462(2)	21(1)	C(18)	5512(2)	2217(2)	5546(2)	25(1)
C(5)	-1938(2)	-4190(2)	2085(2)	22(1)	C(19)	4230(2)	1584(2)	4553(2)	22(1)
C(6)	-636(2)	-4173(2)	1743(2)	20(1)	C(20)	711(2)	1887(2)	2655(2)	16(1)
C(7)	521(2)	-2862(2)	1758(2)	17(1)	C(21)	-489(2)	1857(2)	1658(2)	17(1)
C(8)	1978(2)	-2558(2)	1477(2)	16(1)	C(22)	-1758(2)	2010(2)	1945(2)	21(1)
C(9)	2684(2)	-3468(2)	1122(2)	19(1)	C(23)	-1828(2)	2203(2)	3216(2)	23(1)
C(10)	4150(2)	-2882(2)	979(2)	21(1)	C(24)	-634(2)	2256(2)	4210(2)	25(1)
C(11)	4916(2)	-1389(2)	1174(2)	21(1)	C(25)	633(2)	2094(2)	3930(2)	20(1)
C(12)	4224(2)	-463(2)	1499(2)	18(1)	C(26)	2639(2)	2297(2)	862(2)	20(1)
C(13)	2742(2)	-1032(2)	1658(2)	16(1)	P(1)	2237(1)	1468(1)	2264(1)	14(1)
C(14)	3930(2)	2338(2)	3541(2)	16(1)					

P′-Fluorenyliden-*P*-methyl-*P*,*P*,*P′*,*P′*-tetraphenylphosphoranylidenmethylphosphoran (SCB08.2)



Kristalldaten

$C_{39}H_{32}P_2$	M = 562.59 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $Pc2_1n$
a = 10.3940(8) Å	b = 14.9685(7) Å	c = 19.1058(10) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2972.5(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.257 Mg·m^{-3}	μ = 0.173 mm^{-1}	F(000) = 1184
gelbe Nadel	0.43 × 0.11 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.13 → 26.80°
h = –11 → 13	k = –18 → 18	l = –22 → 24
18628 gemessene Reflexe	6282 unabhängige Reflexe	2944 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0656	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.878	T_{max} = 1.0598

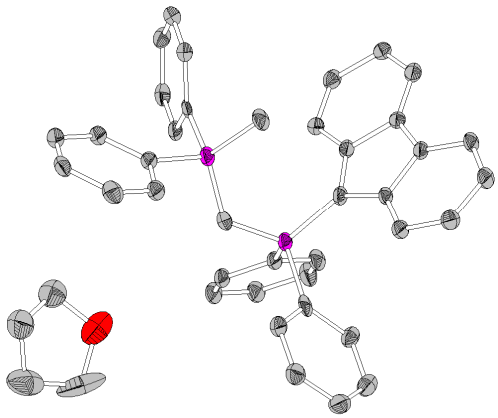
Verfeinerung

6282 Reflexe	1 Restraints	372 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0440	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0665	
R_1 (I) = 0.1313	wR_2 (I) = 0.0868	
$GooF(F^2)$ = 0.781	$\Delta\rho_{max}$ = 0.267 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.172 e·Å^{-3}
x = 0.55(10)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4716(4)	2294(2)	4175(2)	43(1)	C(22)	6487(4)	4478(3)	2775(3)	52(1)
C(2)	5621(4)	1749(3)	3789(2)	44(1)	C(23)	7366(5)	5075(3)	3035(3)	55(1)
C(3)	6936(4)	1869(3)	3629(2)	45(1)	C(24)	7559(4)	5144(3)	3757(3)	51(1)
C(4)	7593(5)	1205(3)	3279(3)	50(1)	C(25)	6871(4)	4605(2)	4199(3)	48(1)
C(5)	6999(5)	407(3)	3078(2)	50(1)	C(26)	5598(4)	3343(3)	5376(2)	50(1)
C(6)	5715(5)	275(3)	3243(2)	49(1)	C(27)	5700(4)	1390(2)	5560(2)	47(1)
C(7)	5030(5)	925(2)	3611(2)	48(1)	C(28)	5401(4)	2560(3)	6746(2)	40(1)
C(8)	3721(5)	939(3)	3875(2)	43(1)	C(29)	4246(5)	2150(3)	6899(3)	78(2)
C(9)	2742(5)	305(3)	3852(2)	51(1)	C(30)	3713(5)	2229(3)	7571(3)	93(2)
C(10)	1575(5)	482(3)	4175(3)	50(1)	C(31)	4295(6)	2731(3)	8061(3)	75(2)
C(11)	1410(4)	1289(3)	4525(3)	50(1)	C(32)	5416(5)	3173(3)	7913(3)	59(1)
C(12)	2372(4)	1920(3)	4565(2)	51(1)	C(33)	5953(5)	3067(3)	7253(2)	51(1)
C(13)	3545(4)	1771(2)	4231(2)	40(1)	C(34)	7822(4)	2479(3)	6039(2)	41(1)
C(14)	3479(4)	3978(2)	4524(2)	40(1)	C(35)	8343(4)	1989(3)	6581(2)	49(1)
C(15)	2836(4)	4143(3)	3907(2)	46(1)	C(36)	9651(5)	2007(3)	6706(3)	60(1)
C(16)	1741(4)	4663(3)	3894(3)	51(1)	C(37)	10447(4)	2522(3)	6268(3)	71(2)
C(17)	1290(5)	5039(2)	4507(3)	51(1)	C(38)	9920(5)	2999(3)	5730(3)	71(2)
C(18)	1919(5)	4882(3)	5133(3)	51(1)	C(39)	8610(5)	2969(3)	5610(3)	55(1)
C(19)	3011(4)	4355(2)	5141(2)	45(1)	P(1)	4978(1)	3333(1)	4536(1)	43(1)
C(20)	5989(4)	3990(2)	3943(2)	42(1)	P(2)	6081(1)	2482(1)	5878(1)	40(1)
C(21)	5809(4)	3925(3)	3229(3)	48(1)					

P'-Fluorenyliden-*P*-methyl-*P*,*P*,*P'*,*P'*-tetraphenylphosphoranylidenmethylphosphoran-Tetrahydrofuran (1:1) (SCB50.1a)



Kristalldaten

C_{43} H_{40} O P_2	M = 634.69 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 11.5660(14) Å	b = 12.3140(13) Å	c = 12.5135(16) Å
α = 99.775(9)°	β = 90.350(10)°	γ = 101.324(9)°
V = 1720.7(4) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.225 Mg·m^{-3}	μ = 0.159 mm^{-1}	F(000) = 672
farbloser Block	0.23 × 0.18 × 0.08 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.71 → 26.77°
h = –14 → 14	k = –15 → 15	l = –13 → 15
15866 gemessene Reflexe	7272 unabhängige Reflexe	3054 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1043	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8848	T_{max} = 1.1049

Verfeinerung

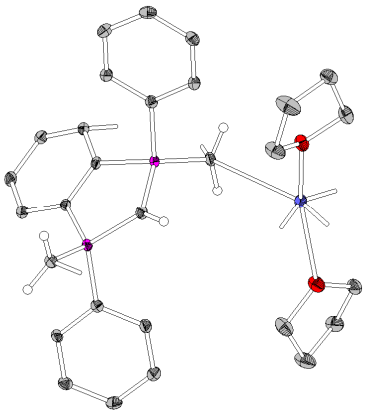
7272 Reflexe	30 Restraints	416 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0724	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1572	
R_1 (I) = 0.1529	wR_2 (I) = 0.1768	
$GooF(F^2)$ = 0.779	$\Delta\rho_{max}$ = 0.831 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.540 e·Å^{-3}

Kommentar: Das THF-Molekül wurde mit Hilfe von SIMU-Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7317(3)	1444(3)	7929(4)	33(1)	C(24)	7824(4)	5836(3)	8228(4)	42(1)
C(2)	7698(3)	1569(3)	9027(4)	31(1)	C(25)	7123(4)	4768(3)	7889(4)	37(1)
C(3)	7726(3)	2405(3)	9944(4)	33(1)	C(26)	5252(4)	2444(3)	7615(4)	34(1)
C(4)	8146(4)	2298(3)	10926(4)	37(1)	C(27)	4608(4)	419(3)	8609(4)	42(1)
C(5)	8589(3)	1314(3)	11067(4)	37(1)	C(28)	2900(4)	1748(3)	8211(4)	35(1)
C(6)	8576(4)	495(3)	10186(4)	37(1)	C(29)	2458(4)	1136(3)	7206(4)	38(1)
C(7)	8140(3)	570(3)	9172(4)	31(1)	C(30)	1261(4)	1004(4)	6928(4)	49(1)
C(8)	8013(3)	-154(3)	8139(4)	34(1)	C(31)	534(4)	1518(3)	7639(4)	41(1)
C(9)	8363(4)	-1194(3)	7818(4)	38(1)	C(32)	971(4)	2137(4)	8618(4)	47(1)
C(10)	8167(4)	-1725(3)	6762(4)	45(1)	C(33)	2159(4)	2273(3)	8906(4)	39(1)
C(11)	7588(4)	-1274(3)	6013(4)	42(1)	C(34)	4670(3)	2542(3)	9951(4)	34(1)
C(12)	7238(4)	-241(3)	6305(4)	37(1)	C(35)	4287(4)	2029(4)	10818(4)	38(1)
C(13)	7469(3)	339(3)	7369(4)	30(1)	C(36)	4528(4)	2555(4)	11880(4)	44(1)
C(14)	6851(4)	2187(3)	5920(4)	36(1)	C(37)	5202(4)	3657(4)	12099(4)	44(1)
C(15)	7992(4)	2293(3)	5478(4)	40(1)	C(38)	5569(4)	4201(4)	11244(4)	43(1)
C(16)	8101(4)	2072(3)	4365(4)	47(1)	C(39)	5329(3)	3671(3)	10180(4)	35(1)
C(17)	7121(5)	1786(4)	3688(5)	51(1)	C(102)	2295(5)	4125(5)	6551(6)	75(2)
C(18)	5998(4)	1680(4)	4101(4)	48(1)	C(103)	1349(7)	4040(6)	5730(6)	95(2)
C(19)	5891(4)	1912(3)	5209(4)	43(1)	C(104)	1948(10)	4733(6)	4961(7)	120(3)
C(20)	7637(4)	3818(3)	7828(4)	32(1)	C(105)	3215(9)	4600(7)	5015(6)	126(3)
C(21)	8828(4)	3967(3)	8084(4)	38(1)	O(101)	3364(4)	4179(4)	6005(4)	99(2)
C(22)	9522(4)	5034(3)	8432(4)	45(1)	P(1)	6713(1)	2430(1)	7369(1)	32(1)
C(23)	9005(4)	5968(3)	8489(4)	42(1)	P(2)	4441(1)	1840(1)	8563(1)	34(1)

Bis(tetrahydrofuran)kalium-1,3-dimethyliden-1,3-diphenyl-benzo-1,3-diphospholan-2-id (SCB49.1)



Kristalldaten

C_{29} H_{35} K O_2 P_2	M = 516.61 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 26.734(2) Å	b = 9.0477(6) Å	c = 24.681(2) Å
α = 90°	β = 115.860(6)°	γ = 90°
V = 5372.0(7) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.278 Mg·m^{-3}	μ = 0.341 mm^{-1}	F(000) = 2192
gelbe Nadel	0.49 × 0.04 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.69 → 26.91°
h = –34 → 33	k = –11 → 11	l = –30 → 31
19897 gemessene Reflexe	5726 unabhängige Reflexe	3594 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0996	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9027	T_{max} = 1.015

Verfeinerung

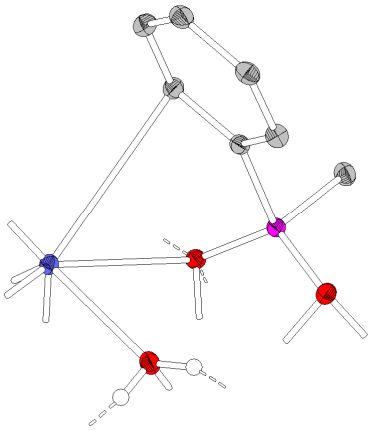
5726 Reflexe	0 Restraints	327 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome an anionischen C-Atomen lokalisiert und frei verfeinert; sonstige H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0521	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0855	
R_1 (I) = 0.1023	wR_2 (I) = 0.0968	
$GooF(F^2)$ = 0.921	$\Delta\rho_{max}$ = 0.294 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.342 e·Å^{-3}

Kommentar: Durch die in der Abbildung angedeuteten Anion-Kation-Kontakte wird eine Doppelstrang-Kettenstruktur ausgebildet. Gezeigt sind nur die Protonen an (formal) anionischen C-Atomen.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6980(1)	3133(3)	1488(1)	20(1)	C(18)	5575(1)	3868(3)	2072(1)	26(1)
C(2)	6651(1)	755(3)	806(1)	17(1)	C(19)	5017(1)	4031(3)	1689(2)	26(1)
C(3)	6199(1)	1734(3)	572(1)	17(1)	C(20)	4846(1)	3993(3)	1071(1)	24(1)
C(4)	5708(1)	1288(3)	87(1)	21(1)	C(21)	5229(1)	3800(3)	845(1)	20(1)
C(5)	5664(1)	-128(3)	-150(1)	23(1)	C(22)	8934(1)	4594(4)	2883(2)	39(1)
C(6)	6110(1)	-1090(3)	85(1)	21(1)	C(23)	9515(2)	4709(5)	2914(2)	53(1)
C(7)	6606(1)	-652(3)	555(1)	19(1)	C(24)	9830(1)	3401(4)	3298(2)	33(1)
C(8)	7468(1)	406(3)	2125(1)	21(1)	C(25)	9469(1)	2932(4)	3596(2)	35(1)
C(9)	7828(1)	1412(3)	1286(1)	19(1)	C(26)	6723(1)	2443(4)	3454(2)	38(1)
C(10)	8369(1)	1543(3)	1738(1)	21(1)	C(27)	6415(2)	1879(4)	3787(2)	45(1)
C(11)	8816(1)	1585(3)	1595(1)	26(1)	C(28)	6691(1)	397(4)	4020(2)	34(1)
C(12)	8736(1)	1521(3)	1004(1)	26(1)	C(29)	7285(1)	712(4)	4149(2)	32(1)
C(13)	8205(1)	1400(3)	551(1)	25(1)	P(1)	7244(1)	1417(1)	1483(1)	16(1)
C(14)	7755(1)	1354(3)	689(1)	23(1)	P(2)	6326(1)	3538(1)	947(1)	16(1)
C(15)	6239(1)	5160(3)	582(1)	21(1)	K(1)	8057(1)	2044(1)	3298(1)	22(1)
C(16)	5798(1)	3640(3)	1226(1)	18(1)	O(1)	8914(1)	3222(2)	3160(1)	28(1)
C(17)	5960(1)	3668(3)	1844(1)	22(1)	O(2)	7261(1)	1789(2)	3709(1)	32(1)

Kalium-methylphenylphosphinat-Hydrat (SCB83.1a)



Kristalldaten

$C_7\ H_{10}\ K\ O_3\ P$	M = 212.22 g·mol^{-1}	monoklin, *Cc*
a = 5.7756(4) Å	b = 25.4109(15) Å	c = 6.5409(5) Å
α = 90°	β = 108.784(6)°	γ = 90°
V = 908.83(11) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.551 Mg·m^{-3}	μ = 0.724 mm^{-1}	F(000) = 440
gelbe Nadel	0.46 × 0.07 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.60 → 26.71°
h = –7 → 7	k = –32 → 29	l = –8 → 7
3086 gemessene Reflexe	1735 unabhängige Reflexe	1688 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0275	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7653	T_{max} = 0.9766

Verfeinerung

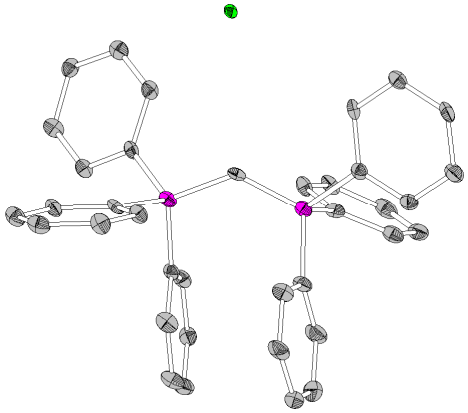
1735 Reflexe	2 Restraints	118 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0258	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0663	
R_1 (I) = 0.0268	wR_2 (I) = 0.0665	
$GooF(F^2)$ = 1.042	Δρ$_{max}$ = 0.169 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.513 e·Å^{-3}
x = –0.04(4)		

Kommentar: Die Struktur besteht aus polymeren Strängen.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3469(4)	1417(1)	5407(4)	17(1)	C(7)	-468(4)	1179(1)	1509(4)	22(1)
C(2)	5494(4)	1714(1)	5359(4)	22(1)	P(1)	2230(1)	900(1)	3430(1)	16(1)
C(3)	6459(4)	2098(1)	6897(4)	23(1)	K(1)	4616(1)	325(1)	8868(1)	17(1)
C(4)	5414(4)	2200(1)	8503(4)	24(1)	O(1)	4062(3)	760(1)	2346(3)	20(1)
C(5)	3415(4)	1906(1)	8561(4)	25(1)	O(2)	1453(3)	457(1)	4633(3)	18(1)
C(6)	2446(4)	1518(1)	7030(4)	20(1)	O(3)	8210(3)	250(1)	6984(3)	21(1)

Bis(triphenylphosphonio)methanid-chlorid (SCB78)



Kristalldaten

$C_{37}\,H_{31}\,Cl\,P_2$	M = 573.01 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 9.4795(13) Å	b = 19.0060(18) Å	c = 16.900(2) Å
α = 90°	β = 102.830(10)°	γ = 90°
V = 2968.8(6) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.282 Mg·m^{-3}	μ = 0.262 mm^{-1}	F(000) = 1200
farbloses Plättchen	0.21 × 0.07 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.64 → 26.74°
h = –11 → 11	k = –24 → 21	l = –21 → 15
12820 gemessene Reflexe	6212 unabhängige Reflexe	1426 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.2138	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9624	T_{max} = 0.9868

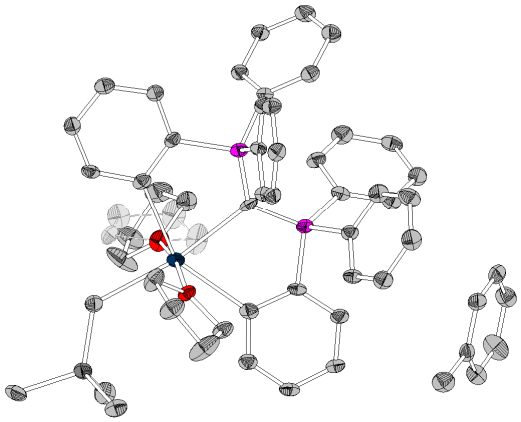
Verfeinerung

6212 Reflexe	0 Restraints	361 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0541	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0848	
R_1 (I) = 0.2364	wR_2 (I) = 0.1270	
$GooF(F^2)$ = 0.551	$\Delta\rho_{max}$ = 0.502 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.258 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8504(6)	2030(3)	8892(4)	22(2)	C(21)	6817(6)	3972(3)	9489(5)	29(2)
C(2)	9572(6)	1125(3)	7792(4)	23(2)	C(22)	6184(7)	4576(3)	9099(5)	34(2)
C(3)	8185(7)	813(3)	7562(4)	26(2)	C(23)	6170(7)	4684(4)	8282(5)	35(2)
C(4)	7863(7)	378(3)	6884(5)	29(2)	C(24)	6797(7)	4187(4)	7864(5)	32(2)
C(5)	8924(7)	256(3)	6458(5)	29(2)	C(25)	7416(7)	3585(3)	8248(5)	29(2)
C(6)	10300(7)	555(3)	6671(5)	33(2)	C(26)	7387(6)	2440(3)	10312(4)	23(2)
C(7)	10615(7)	996(3)	7355(5)	27(2)	C(27)	6425(6)	1874(3)	10125(4)	26(2)
C(8)	11318(6)	2301(3)	8506(5)	28(2)	C(28)	5564(6)	1706(4)	10672(5)	29(2)
C(9)	10791(7)	2790(4)	7878(4)	29(2)	C(29)	5620(7)	2087(3)	11377(4)	28(2)
C(10)	11699(7)	3317(4)	7710(5)	39(2)	C(30)	6608(6)	2641(3)	11553(4)	28(2)
C(11)	13133(7)	3363(4)	8155(5)	45(2)	C(31)	7486(7)	2812(3)	11029(4)	26(2)
C(12)	13630(8)	2888(4)	8768(6)	45(2)	C(32)	10141(6)	3008(3)	10096(4)	24(2)
C(13)	12713(7)	2369(4)	8939(5)	42(2)	C(33)	10880(6)	2694(3)	10813(4)	28(2)
C(14)	11020(6)	1071(3)	9479(4)	23(2)	C(34)	12273(6)	2922(3)	11184(4)	27(2)
C(15)	10536(7)	958(3)	10173(4)	27(2)	C(35)	12937(7)	3453(3)	10851(5)	34(2)
C(16)	11262(7)	467(3)	10760(5)	31(2)	C(36)	12213(7)	3774(3)	10148(4)	31(2)
C(17)	12452(8)	120(3)	10616(5)	39(2)	C(37)	10815(7)	3547(3)	9761(4)	31(2)
C(18)	12929(7)	215(3)	9908(5)	33(2)	P(1)	10033(2)	1662(1)	8702(1)	23(1)
C(19)	12247(7)	695(3)	9344(4)	29(2)	P(2)	8385(2)	2692(1)	9567(1)	24(1)
C(20)	7440(6)	3472(3)	9061(4)	21(2)	Cl(1)	4848(2)	1190(1)	8061(1)	17(1)

{*P,P'*-Bis(phenyl-2-id)-*P,P,P',P'*-tetraphenylcarbodiphosphoran-κ³*C,C',C''*}-bis(tetrahydrofuran)-trimethylsilylmethyl-yttrium(III) (SCB92.1)



Kristalldaten

C_{56} H_{63} O_2 P_2 Si Y	M = 947.00 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 12.2468(8) Å	b = 26.1452(13) Å	c = 15.6691(10) Å
α = 90°	β = 95.079(5)°	γ = 90°
V = 4997.5(5) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.259 Mg·m^{-3}	μ = 1.295 mm^{-1}	F(000) = 1992
farblose Nadel	0.16 × 0.08 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.52 → 26.78°
h = –12 → 15	k = –33 → 33	l = –19 → 19
41832 gemessene Reflexe	10498 unabhängige Reflexe	3429 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1835	C(25.00°) = 99.1 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7672	T_{max} = 0.9632

Verfeinerung

10498 Reflexe	97 Restraints	600 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0454	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0584	
R_1 (I) = 0.1764	wR_2 (I) = 0.0800	
$GooF(F^2)$ = 0.610	$\Delta\rho_{max}$ = 0.695 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.563 e·Å^{-3}

Kommentar: Ein THF-Ligand ist fehlgeordnet, er wurde mit Hilfe von SADI- und SIMU-Restraints verfeinert.

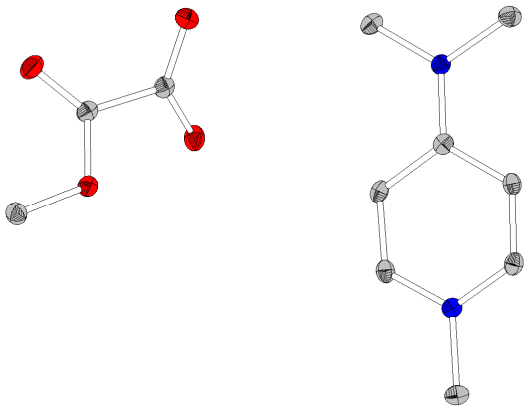
Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2057(4)	4370(2)	7886(2)	33(1)	C(19)	-118(4)	3507(2)	8882(2)	37(1)
C(2)	62(4)	4939(2)	7772(2)	31(1)	C(20)	4273(4)	4109(2)	7788(2)	30(1)
C(3)	728(4)	5327(2)	7478(2)	36(1)	C(21)	4355(5)	4617(2)	7468(2)	36(1)
C(4)	169(4)	5801(2)	7339(2)	35(1)	C(22)	5396(4)	4739(2)	7225(2)	38(1)
C(5)	-928(5)	5872(2)	7461(2)	38(1)	C(23)	6287(5)	4400(2)	7285(2)	38(1)
C(6)	-1549(5)	5470(2)	7751(2)	40(2)	C(24)	6169(4)	3916(2)	7625(2)	36(1)
C(7)	-1043(4)	5000(2)	7911(2)	35(1)	C(25)	5174(4)	3767(2)	7876(2)	37(1)
C(8)	-16(4)	3961(2)	6971(2)	30(1)	C(26)	2709(5)	3329(2)	7299(2)	33(1)
C(9)	530(4)	3928(2)	6223(2)	35(1)	C(27)	3175(4)	3308(2)	6526(2)	36(1)
C(10)	8(5)	3722(2)	5473(3)	38(1)	C(28)	2919(5)	2918(2)	5940(3)	45(2)
C(11)	-1055(5)	3550(2)	5469(3)	39(1)	C(29)	2193(5)	2539(2)	6120(3)	48(2)
C(12)	-1610(4)	3583(2)	6201(2)	41(2)	C(30)	1723(5)	2549(2)	6883(2)	50(2)
C(13)	-1078(4)	3788(2)	6950(2)	36(1)	C(31)	1972(4)	2944(2)	7471(2)	43(2)
C(14)	143(4)	4019(2)	8817(2)	30(1)	C(32)	3092(4)	3579(2)	9072(2)	34(1)
C(15)	96(4)	4329(2)	9550(2)	34(1)	C(33)	2731(4)	3835(2)	9768(2)	38(1)
C(16)	-187(4)	4120(2)	10317(3)	39(2)	C(34)	2872(5)	3626(2)	10593(2)	47(2)
C(17)	-444(5)	3608(2)	10358(2)	43(2)	C(35)	3381(4)	3163(2)	10714(3)	43(2)
C(18)	-410(5)	3291(2)	9652(2)	46(2)	C(36)	3751(5)	2893(2)	10033(2)	43(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(37)	3591(4)	3101(2)	9211(2)	40(1)
C(38)	3033(4)	6078(2)	6819(2)	39(1)
C(39)	5511(5)	6275(2)	7133(3)	57(2)
C(40)	4522(5)	5934(2)	5375(2)	52(2)
C(41)	4237(5)	7003(2)	5985(3)	55(2)
C(42)	1519(5)	5165(2)	5337(2)	53(2)
C(43)	1607(5)	4932(2)	4477(2)	59(2)
C(44)	2709(5)	4722(3)	4492(2)	80(2)
C(45)	3070(4)	4621(2)	5409(2)	43(2)
C(46)	3168(14)	6054(4)	9014(9)	47(4)
C(47)	3480(17)	6051(6)	9949(10)	62(4)
C(48)	3808(18)	5511(5)	10148(9)	78(4)
C(49)	3906(16)	5230(5)	9378(6)	69(5)
C(46A)	3805(18)	5996(6)	8997(10)	89(5)
C(47A)	4034(17)	5996(7)	9921(10)	72(5)
C(48A)	3260(14)	5612(6)	10239(8)	69(4)
C(49A)	3047(13)	5250(5)	9540(5)	49(3)
C(101)	6017(5)	2468(2)	7186(2)	38(1)
C(102)	5112(5)	2272(2)	7556(3)	42(2)
C(103)	5202(5)	2121(2)	8406(3)	44(2)
C(104)	6189(6)	2172(2)	8905(3)	51(2)
C(105)	7085(6)	2366(2)	8534(3)	68(2)
C(106)	6992(5)	2511(2)	7683(3)	50(2)
C(107)	5914(5)	2651(2)	6270(2)	54(2)
Si(1)	4254(1)	6312(1)	6347(1)	40(1)
P(1)	672(1)	4307(1)	7881(1)	33(1)
P(2)	2934(1)	3878(1)	8011(1)	33(1)
Y(1)	2725(1)	5199(1)	7359(1)	33(1)
O(1)	2421(3)	4957(1)	5900(2)	35(1)
O(2)	3290(3)	5525(1)	8735(2)	48(1)

8.5.3 Axel Braam

N,N,N'-Trimethyl-4-aminopyridinium-methyloxalat (029)



Kristalldaten

$C_{11}H_{16}N_2O_4$	M = 240.26 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 6.9690(5) Å	b = 13.9741(8) Å	c = 11.9230(9) Å
α = 90°	β = 95.247(6)°	γ = 90°
V = 1156.26(14) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.380 Mg·m^{-3}	μ = 0.106 mm^{-1}	F(000) = 512
farbloser Block	0.45 × 0.24 × 0.18 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.25 → 26.72°
h = –7 → 8	k = –17 → 15	l = –15 → 15
5667 gemessene Reflexe	2425 unabhängige Reflexe	1487 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0443	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8381	T_{max} = 1.1339

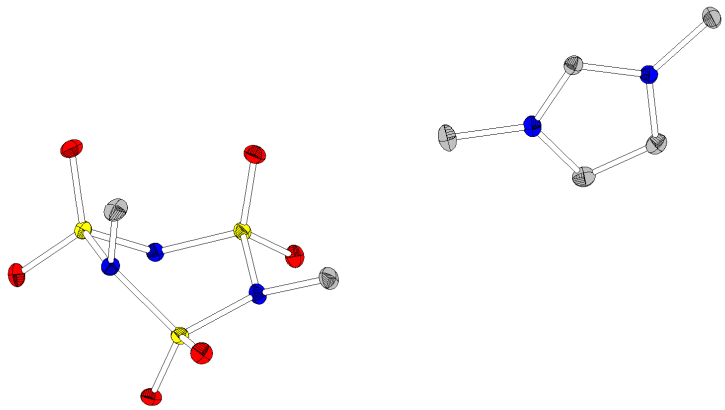
Verfeinerung

2425 Reflexe	0 Restraints	158 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0327	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0655	
R_1 (I) = 0.0582	wR_2 (I) = 0.0684	
$GooF(F^2)$ = 0.775	$\Delta\rho_{max}$ = 0.190 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.165 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7871(2)	-821(1)	5414(1)	21(1)	C(12)	3137(2)	3179(1)	6444(1)	20(1)
C(2)	8136(2)	-442(1)	6467(1)	20(1)	C(13)	-1405(2)	3427(1)	4522(1)	25(1)
C(3)	7886(2)	560(1)	6630(1)	18(1)	N(1)	7378(2)	-277(1)	4495(1)	19(1)
C(4)	7336(2)	1104(1)	5652(1)	19(1)	N(2)	8211(2)	963(1)	7654(1)	19(1)
C(5)	7110(2)	677(1)	4621(1)	21(1)	O(11)	436(1)	3087(1)	5046(1)	23(1)
C(6)	7116(2)	-720(1)	3369(1)	24(1)	O(12)	338(2)	4232(1)	6353(1)	33(1)
C(7)	8892(2)	388(1)	8636(1)	24(1)	O(13)	4257(2)	2917(1)	5743(1)	27(1)
C(8)	8084(2)	2007(1)	7792(1)	24(1)	O(14)	3395(2)	3181(1)	7486(1)	29(1)
C(11)	1157(2)	3565(1)	5957(1)	20(1)					

1,3-Dimethylimidazolium-*N,N'*-dimethylcyclotrisulfimid (070)



Kristalldaten

$C_7\ H_{15}\ N_5\ O_6\ S_3$	M = 361.42 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.5479(4) Å	b = 9.9687(3) Å	c = 17.0342(8) Å
α = 90°	β = 104.015(4)°	γ = 90°
V = 1408.30(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.705 Mg·m^{-3}	μ = 0.562 mm^{-1}	F(000) = 752
farblose Nadel	0.33 × 0.07 × 0.07 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.77 → 26.71°
h = –10 → 10	k = –12 → 12	l = –21 → 21
14895 gemessene Reflexe	2967 unabhängige Reflexe	2609 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0366	C(25.00°) = 99.4 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8144	T_{max} = 0.9864

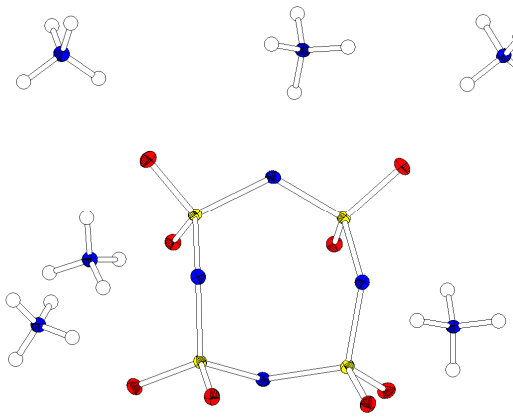
Verfeinerung

2967 Reflexe	0 Restraints	194 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0260	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0688	
R_1 (I) = 0.0317	wR_2 (I) = 0.0706	
$GooF(F^2)$ = 1.049	$\Delta\rho_{max}$ = 0.238 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.372 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6900(2)	9586(2)	7919(1)	17(1)	N(13)	7208(2)	2798(1)	8474(1)	16(1)
C(2)	6569(2)	7564(2)	8373(1)	21(1)	O(1)	4749(1)	4231(1)	8514(1)	22(1)
C(3)	8150(2)	7879(2)	8610(1)	21(1)	O(2)	4506(1)	2191(1)	7708(1)	21(1)
C(4)	4080(2)	8764(2)	7556(1)	25(1)	O(3)	6252(2)	1482(1)	10666(1)	21(1)
C(5)	9830(2)	9910(2)	8466(1)	22(1)	O(4)	7654(1)	639(1)	9665(1)	19(1)
C(11)	3557(2)	2131(2)	9431(1)	24(1)	O(5)	8362(1)	4956(1)	9181(1)	24(1)
C(12)	7446(2)	4112(2)	10558(1)	26(1)	O(6)	10003(1)	2944(1)	9228(1)	21(1)
N(1)	8332(2)	9141(1)	8320(1)	17(1)	S(1)	5343(1)	2912(1)	8412(1)	16(1)
N(2)	5800(2)	8653(1)	7942(1)	18(1)	S(2)	6765(1)	1666(1)	9938(1)	15(1)
N(11)	5130(2)	2002(1)	9221(1)	19(1)	S(3)	8460(1)	3525(1)	9190(1)	16(1)
N(12)	7887(2)	3041(1)	10045(1)	16(1)					

Tetraammonium-cyclotetrasulfimid (079)



Kristalldaten

$H_{16}\,N_8\,O_8\,S_4$	M = 384.45 g·mol^{-1}	tetragonal, $P\bar{4}\,2_1c$
a = 15.5950(5) Å	b = 15.5950(5) Å	c = 10.6218(4) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2583.26(15) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.977 Mg·m^{-3}	μ = 0.791 mm^{-1}	F(000) = 1600
farbloses Prisma	0.36 × 0.24 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.85 → 26.72°
h = –19 → 19	k = –19 → 19	l = –13 → 13
19312 gemessene Reflexe	2738 unabhängige Reflexe	2388 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1302	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8524	T_{max} = 0.8857

Verfeinerung

2738 Reflexe	0 Restraints	231 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome lokalisiert und mit einheitlichem, freiem U_{iso}(H) verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0266	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0614	
R_1 (I) = 0.0307	wR_2 (I) = 0.0623	
$GooF(F^2)$ = 0.947	$\Delta\rho_{max}$ = 0.335 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.931 e·Å^{-3}
x = 0.37(8)		

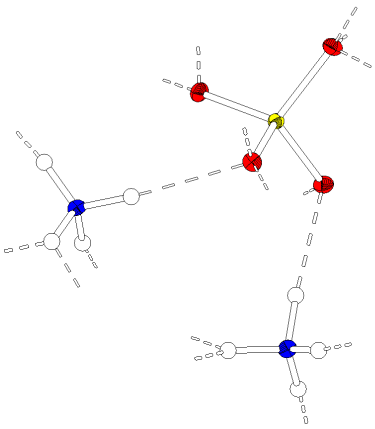
Kommentar: Drei der Ammoniumionen liegen auf speziellen Lagen (Multiplizitäten: 2, 4 und 4); das Wasserstoffbrückennetzwerk ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Abbildung nicht gezeigt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
N(1)	55(1)	8493(1)	8318(1)	12(1)	O(2)	808(1)	8498(1)	6190(1)	13(1)
N(2)	-952(1)	7572(1)	6843(1)	12(1)	O(3)	-1459(1)	8444(1)	8736(1)	14(1)
N(3)	9(1)	6506(1)	8172(1)	11(1)	O(4)	-1025(1)	9110(1)	6768(1)	16(1)
N(4)	1347(1)	7475(1)	7857(1)	12(1)	O(5)	-1514(1)	6545(1)	8507(1)	15(1)
N(5)	2615(1)	10138(1)	9297(2)	14(1)	O(6)	-1029(1)	6048(1)	6454(1)	17(1)
N(6)	2569(1)	7311(1)	9841(2)	12(1)	O(7)	1459(1)	5935(1)	7945(1)	16(1)
N(7)	2595(1)	4826(1)	9221(2)	13(1)	O(8)	801(1)	6546(1)	6072(1)	13(1)
N(8)	0	10000	10000	14(1)	S(1)	932(1)	8395(1)	7542(1)	10(1)
N(9)	0	5000	4811(2)	12(1)	S(2)	-869(1)	8429(1)	7676(1)	10(1)
N(10)	0	10000	5000	13(1)	S(3)	-901(1)	6639(1)	7488(1)	11(1)
O(1)	1529(1)	8999(1)	8081(1)	16(1)	S(4)	906(1)	6598(1)	7434(1)	10(1)

Ammoniumsulfat (Tetra)

Diese Struktur ist bereits literaturbekannt, vgl. dazu: E. O. Schlemper, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4498-4509; K. Hasebe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1981**, *50*, 1266-1274. ICSD-Nr.: 34258, 200900, 200901, 200902 und 200903.



Kristalldaten

$H_8\,N_2\,O_4\,S$	M = 132.14 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $P2_1nb$
a = 5.9513(3) Å	b = 7.9130(4) Å	c = 10.5330(8) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 496.03(5) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.770 Mg·m^{-3}	μ = 0.569 mm^{-1}	$F(000)$ = 280
farbloses Plättchen	0.33 × 0.21 × 0.05 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 3.22 → 26.68°
h = –7 → 7	k = –9 → 9	l = –13 → 12
5709 gemessene Reflexe	1041 unabhängige Reflexe	971 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0468	$C(25.00°)$ = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7498	T_{max} = 1.0928

Verfeinerung

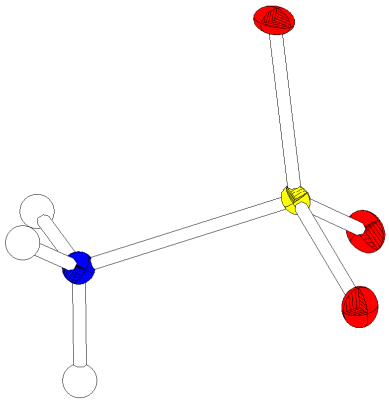
1041 Reflexe	1 Restraints	96 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0239	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0640	
R_1 (I) = 0.0257	wR_2 (I) = 0.0644	
$GooF(F^2)$ = 1.083	$\Delta\rho_{max}$ = 0.371 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.299 e·Å^{-3}
x = 0.45(11)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	6109(4)	5178(2)	6995(2)	14(1)
N(2)	1256(4)	1805(2)	6057(2)	14(1)
O(1)	3891(2)	2144(2)	3842(2)	15(1)
O(2)	7826(3)	1590(2)	3458(1)	15(1)
O(3)	6632(3)	4391(2)	4060(1)	16(1)
O(4)	6511(3)	2108(2)	5595(1)	14(1)
S(1)	6219(1)	2575(1)	4238(1)	11(1)

Amidoschwefelsäure (Tetrasulf)

Diese Struktur ist bereits literaturbekannt, vgl. dazu: F. A. Kanda, A. J. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2315-2319; K. Osaki, H. Tadokoro, I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 524-528; R. L. Sass, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 320-324; A. F. Cameron, F. D. Duncanson, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 1563-1564; J. W. Bats, P. Coppens, T. F. Koetzle, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 37-45 und 1304. ICSD-Nr.: 94, 802, 803, 25799, 25835, 28855.



Kristalldaten

$H_3\,N\,O_3\,S$	M = 97.09 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pbca*
a = 8.0685(10) Å	b = 8.0411(13) Å	c = 9.2348(10) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 599.15(14) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 2.153 Mg·m^{-3}	μ = 0.869 mm^{-1}	F(000) = 400
farbloses Prisma	0.36 × 0.18 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.20 → 25.94°
h = –9 → 7	k = –9 → 9	l = –10 → 10
3159 gemessene Reflexe	563 unabhängige Reflexe	427 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0402	C(25.00°) = 97.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8375	T_{max} = 0.892

Verfeinerung

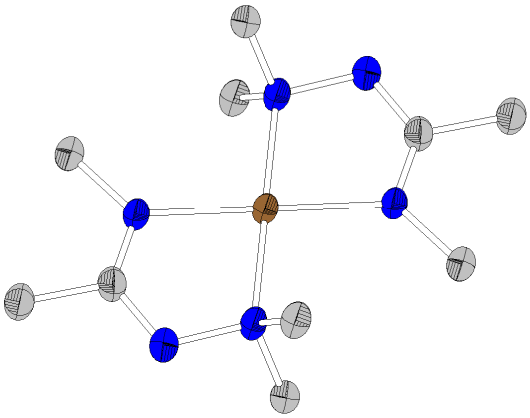
563 Reflexe	0 Restraints	53 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0225	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0511	
R_1 (I) = 0.0356	wR_2 (I) = 0.0538	
$GooF(F^2)$ = 0.943	$\Delta\rho_{max}$ = 0.230 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.314 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}
S(1)	3332(1)	4069(1)	3293(1)	9(1)
O(2)	2991(2)	3259(2)	1946(2)	15(1)
O(3)	1947(2)	4250(2)	4259(2)	16(1)
O(1)	4412(2)	5486(2)	3221(2)	15(1)
N(1)	4593(2)	2601(2)	4203(2)	11(1)

8.5.4 Katrin Brakhage

Bis{*N*-(dimethylamino)acetamidinato-$\kappa^2 N,N'$}-palladium(II) (KAT24)



Kristalldaten

$C_{10}H_{24}N_6Pd$	M = 334.75 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 7.2684(7) Å	b = 11.1797(13) Å	c = 8.5027(8) Å
α = 90°	β = 91.167(8)°	γ = 90°
V = 690.77(12) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.609 Mg·m^{-3}	μ = 1.334 mm^{-1}	$F(000)$ = 344
gelbes Plättchen	0.15 × 0.12 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 3.01 → 26.70°
h = –7 → 9	k = –14 → 13	l = –10 → 10
3931 gemessene Reflexe	1448 unabhängige Reflexe	895 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0587	$C(25.00°)$ = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7782	T_{max} = 1.0507

Verfeinerung

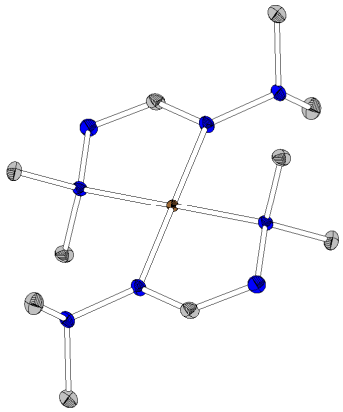
1448 Reflexe	0 Restraints	83 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0449	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1098	
R_1 (I) = 0.0853	wR_2 (I) = 0.1200	
$GooF(F^2)$ = 0.931	$\Delta\rho_{max}$ = 0.921 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.044 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch ein kristallographisches Inversionszentrum vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3264(8)	1378(6)	5236(7)	47(2)	N(1)	2397(7)	549(5)	6070(5)	45(1)
C(2)	5083(8)	1911(6)	5780(7)	52(2)	N(2)	2637(7)	1828(5)	3905(6)	51(1)
C(3)	3319(8)	139(6)	7516(7)	50(2)	N(3)	892(7)	1254(5)	3402(5)	48(1)
C(4)	1308(8)	690(6)	1858(7)	50(2)	Pd(1)	0	0	5000	44(1)
C(5)	-417(9)	2256(6)	3186(7)	50(2)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)formamidinato-κ^2*N*,*N*′′}-palladium(II) (KAT36)



Kristalldaten

$C_{10}H_{26}N_8Pd$	M = 364.79 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 5.7335(4) Å	b = 8.3959(5) Å	c = 8.5139(6) Å
α = 86.991(5)°	β = 72.578(5)°	γ = 76.434(5)°
V = 380.06(4) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.594 Mg·m^{-3}	μ = 1.223 mm^{-1}	$F(000)$ = 188
farbloses Plättchen	0.16 × 0.07 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.51 → 26.70°
h = –7 → 7	k = –10 → 10	l = –9 → 10
3738 gemessene Reflexe	1610 unabhängige Reflexe	1604 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0271	C(25.00°) = 99.7 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8147	T_{max} = 1.025

Verfeinerung

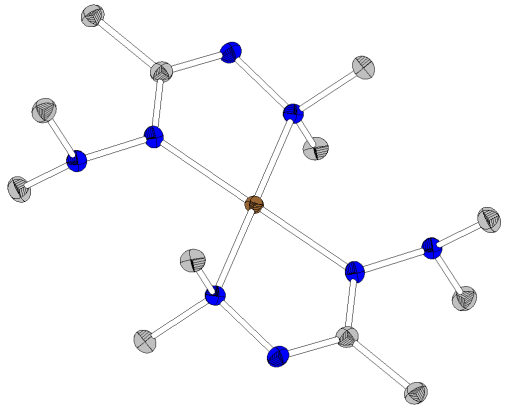
1610 Reflexe	0 Restraints	92 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0175	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0428	
R_1 (I) = 0.0176	wR_2 (I) = 0.0428	
$GooF(F^2)$ = 1.063	$\Delta\rho_{max}$ = 0.517 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.788 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch ein kristallographisches Inversionszentrum vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1936(4)	8161(2)	299(2)	17(1)	N(1)	3133(3)	7121(2)	1188(2)	14(1)
C(2)	549(4)	8064(2)	3883(2)	20(1)	N(2)	3094(3)	7678(2)	2757(2)	15(1)
C(3)	4302(4)	9055(2)	2580(2)	23(1)	N(3)	1890(3)	7870(2)	-1182(2)	18(1)
C(4)	1900(4)	5327(2)	-2291(2)	18(1)	N(4)	3477(3)	6227(2)	-1757(2)	13(1)
C(5)	5532(3)	6485(2)	-3212(2)	18(1)	Pd(1)	5000	5000	0	10(1)

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-palladium(II) (KAT11)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}N_8Pd$	M = 392.84 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 16.9265(13) Å	b = 5.8201(3) Å	c = 17.3405(13) Å
α = 90°	β = 98.890(6)°	γ = 90°
V = 1687.8(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.546 Mg·m^{-3}	μ = 1.108 mm^{-1}	F(000) = 816
farbloses Plättchen	0.18 × 0.18 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.38 → 26.71°
h = –21 → 21	k = –7 → 7	l = –21 → 21
9227 gemessene Reflexe	1792 unabhängige Reflexe	1244 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0606	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6524	T_{max} = 1.1247

Verfeinerung

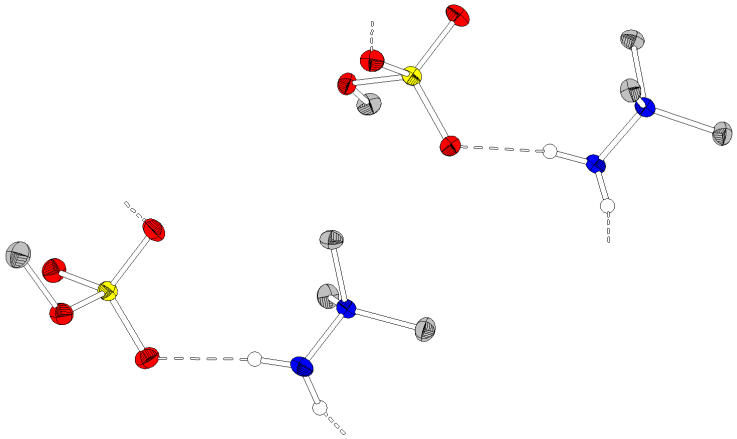
1792 Reflexe	0 Restraints	102 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0227	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0481	
R_1 (I) = 0.0459	wR_2 (I) = 0.0507	
$GooF(F^2)$ = 0.875	$\Delta\rho_{max}$ = 0.653 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.412 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch ein kristallographisches Inversionszentrum vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2825(2)	639(4)	1537(2)	22(1)	N(1)	3194(1)	1813(4)	1027(1)	23(1)
C(2)	3201(2)	91(5)	2365(2)	25(1)	N(2)	3967(1)	2780(5)	1254(1)	23(1)
C(3)	4629(2)	1156(5)	1347(2)	28(1)	N(3)	2088(1)	-110(4)	1361(1)	23(1)
C(4)	4008(2)	4618(5)	1827(2)	29(1)	N(4)	1722(1)	658(4)	574(1)	20(1)
C(5)	1403(2)	-1440(5)	151(2)	25(1)	Pd(1)	2500	2500	0	18(1)
C(6)	1042(1)	2139(5)	698(2)	25(1)					

N,N,N-Trimethylhydrazinium-methylsulfat (KAT39)



Kristalldaten

$C_4\ H_{14}\ N_2\ O_4\ S$	M = 186.23 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 12.7140(7) Å	b = 10.2464(4) Å	c = 13.9984(8) Å
α = 90°	β = 104.631(4)°	γ = 90°
V = 1764.47(16) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.402 Mg·m^{-3}	μ = 0.343 mm^{-1}	$F(000)$ = 800
farbloser Block	0.22 × 0.18 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.50 → 27.14°
h = –16 → 16	k = –13 → 13	l = –17 → 17
19047 gemessene Reflexe	19047 unabhängige Reflexe	12194 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: keine		

Verfeinerung

19047 Reflexe	0 Restraints	224 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0428	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1049	
R_1 (I) = 0.0657	wR_2 (I) = 0.1090	
$GooF(F^2)$ = 0.863	$\Delta\rho_{max}$ = 0.228 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.348 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. Durch die angedeuteten Wasserstoffbrücken werden unendliche Stränge gebildet.

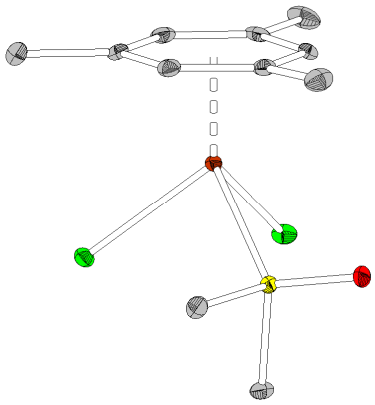
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3054(1)	1877(1)	4206(1)	29(1)	N(4)	1744(1)	5694(1)	-355(1)	24(1)
C(2)	4138(1)	3479(1)	3570(1)	30(1)	S(1)	3599(1)	7814(1)	3686(1)	22(1)
C(3)	2298(1)	4032(1)	3667(1)	27(1)	S(2)	778(1)	2005(1)	1346(1)	22(1)
C(4)	3083(1)	5375(1)	1149(1)	27(1)	O(1)	3661(1)	9059(1)	3018(1)	29(1)
C(5)	1250(1)	6095(1)	1158(1)	28(1)	O(2)	4221(1)	6804(1)	3360(1)	31(1)
C(6)	2494(1)	7606(1)	650(1)	26(1)	O(3)	4069(1)	8212(1)	4694(1)	32(1)
C(7)	4743(1)	9587(1)	3134(1)	38(1)	O(4)	2448(1)	7560(1)	3458(1)	31(1)
C(8)	896(1)	-348(1)	2009(1)	28(1)	O(5)	445(1)	948(1)	2047(1)	25(1)
N(1)	3310(1)	3295(1)	4148(1)	23(1)	O(6)	333(1)	1574(1)	340(1)	30(1)
N(2)	3729(1)	3882(1)	5120(1)	29(1)	O(7)	1957(1)	2060(1)	1615(1)	27(1)
N(3)	2142(1)	6210(1)	647(1)	22(1)	O(8)	271(1)	3169(1)	1603(1)	29(1)

8.5.5 Lars Finger

Dichloro-η⁶-mesitylen-(dimethylsulfoxid-κ*S*)-ruthenium(II) (HMP)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: B. Oelkers, L. H. Finger, J. Sundermeyer, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m319. CCDC-Nr.: 815443; CSD-Code: ULALAV.



Kristalldaten

C_{11} H_{18} Cl_2 O Ru S	M = 370.28 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.1184(4) Å	b = 22.9372(13) Å	c = 8.3417(4) Å
α = 90°	β = 116.443(3)°	γ = 90°
V = 1390.82(12) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.768 Mg·m^{-3}	μ = 1.639 mm^{-1}	F(000) = 744
hellroter Block	0.24 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.91 → 26.70°
h = –10 → 10	k = –28 → 28	l = –9 → 10
9737 gemessene Reflexe	2935 unabhängige Reflexe	2753 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0514	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6301	T_{max} = 0.9943

Verfeinerung

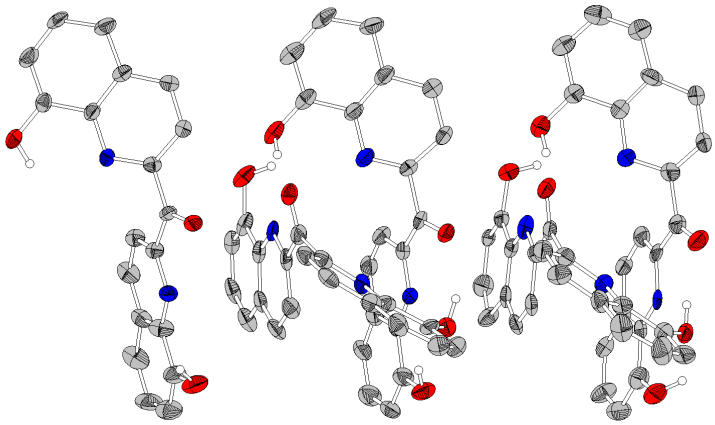
2935 Reflexe	0 Restraints	150 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0174	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0430	
R_1 (I) = 0.0203	wR_2 (I) = 0.0436	
$GooF(F^2)$ = 1.041	$\Delta\rho_{max}$ = 0.423 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.705 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1365(2)	870(1)	-1389(2)	18(1)	C(9)	139(2)	1611(1)	2056(3)	24(1)
C(2)	2204(2)	353(1)	-475(2)	17(1)	C(10)	5260(2)	1658(1)	5447(2)	18(1)
C(3)	2406(2)	244(1)	1282(2)	17(1)	C(11)	7007(2)	2128(1)	3628(2)	17(1)
C(4)	1758(2)	659(1)	2106(2)	16(1)	O(1)	3599(2)	2413(1)	2824(2)	16(1)
C(5)	910(2)	1184(1)	1211(2)	16(1)	S(1)	4777(1)	1888(1)	3242(1)	11(1)
C(6)	741(2)	1286(1)	-535(2)	17(1)	Cl(1)	6596(1)	667(1)	3077(1)	17(1)
C(7)	1190(3)	982(1)	-3227(2)	28(1)	Cl(2)	5010(1)	1594(1)	-403(1)	18(1)
C(8)	3318(3)	-305(1)	2244(3)	26(1)	Ru(1)	3648(1)	1104(1)	1249(1)	10(1)

8.5.6 Timo Gneuß

Bis(8-hydroxychinolinyl)keton (TGN110)



Kristalldaten

$C_{19}H_{12}N_2O_3$	M = 316.31 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 59.574(5) Å	b = 9.7775(7) Å	c = 26.222(3) Å
α = 90°	β = 106.179(7)°	γ = 90°
V = 14669(2) Å^3	Z = 40	
D_{calc} = 1.432 Mg·m^{-3}	μ = 0.099 mm^{-1}	$F(000)$ = 6560
gelber Block	0.12 × 0.11 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.42 → 26.83°
h = –75 → 72	k = –11 → 12	l = –31 → 33
39711 gemessene Reflexe	15298 unabhängige Reflexe	2271 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.2114	C(25.00°) = 98.1 %	
Absorptionskorrektur: keine		

Verfeinerung

15298 Reflexe	330 Restraints	1082 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome m. CalcOH platziert u. fixiert, gemeinsames U_{iso} verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0665	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1281	
R_1 (I) = 0.3371	wR_2 (I) = 0.1985	
$GooF(F^2)$ = 0.620	$\Delta\rho_{max}$ = 0.368 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.256 e·Å^{-3}

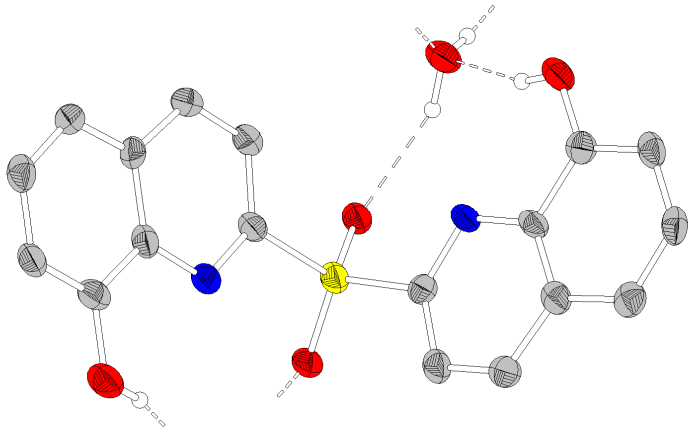
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält fünf unabhängige Formeleinheiten. Wegen der geringen Streukraft des vermessenen Kristalls wurden alle C/N/O-Atome mit DELU-Restraints belegt, um akzeptable Auslenkungsellipsoide zu erhalten.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	199(1)	4207(9)	7040(3)	41(2)	C(11)	203(1)	2651(8)	7142(3)	41(2)
C(2)	3(1)	4894(8)	6656(3)	38(2)	C(12)	44(1)	1819(9)	6800(3)	48(2)
C(3)	50(1)	5899(9)	6329(3)	48(2)	C(13)	71(2)	423(9)	6879(3)	61(2)
C(4)	-125(1)	6606(8)	5991(3)	44(2)	C(14)	255(2)	-59(9)	7295(3)	57(2)
C(5)	-357(1)	6331(9)	5992(3)	44(2)	C(15)	298(2)	-1513(10)	7411(4)	75(3)
C(6)	-547(1)	7073(10)	5660(3)	58(2)	C(16)	481(2)	-1869(11)	7843(4)	83(3)
C(7)	-769(1)	6779(10)	5707(3)	56(2)	C(17)	633(2)	-916(11)	8157(4)	81(3)
C(8)	-803(1)	5782(10)	6041(3)	64(3)	C(18)	600(2)	444(11)	8071(4)	70(3)
C(9)	-626(1)	5041(9)	6362(3)	45(2)	C(19)	409(2)	861(10)	7623(3)	60(3)
C(10)	-393(1)	5303(8)	6342(3)	44(2)	C(101)	804(1)	4587(10)	6845(3)	54(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(102)	768(1)	3069(9)	6774(3)	48(2)
C(103)	906(1)	2107(10)	7120(3)	59(2)
C(104)	859(1)	758(10)	7061(3)	58(2)
C(105)	679(1)	308(10)	6613(3)	51(2)
C(106)	627(2)	-1051(10)	6507(3)	62(2)
C(107)	455(2)	-1409(11)	6062(3)	64(3)
C(108)	331(1)	-435(10)	5703(3)	55(2)
C(109)	381(1)	888(11)	5799(3)	56(2)
C(110)	554(1)	1348(10)	6261(3)	48(2)
C(111)	1014(1)	5191(9)	7264(3)	50(2)
C(112)	977(1)	6143(9)	7594(3)	51(2)
C(113)	1169(2)	6692(9)	7963(3)	52(2)
C(114)	1400(2)	6246(9)	7964(3)	56(2)
C(115)	1608(2)	6825(10)	8318(3)	63(3)
C(116)	1814(2)	6339(10)	8255(3)	66(3)
C(117)	1842(1)	5360(9)	7889(3)	59(2)
C(118)	1641(1)	4754(10)	7550(3)	53(2)
C(119)	1412(1)	5247(9)	7597(3)	51(2)
C(201)	1214(1)	4241(10)	5953(3)	52(2)
C(202)	1029(1)	5109(10)	5553(3)	57(2)
C(203)	1100(1)	5997(10)	5216(3)	67(3)
C(204)	935(1)	6842(10)	4885(4)	70(3)
C(205)	695(1)	6700(11)	4895(3)	68(3)
C(206)	519(2)	7589(11)	4552(3)	76(3)
C(207)	294(2)	7330(11)	4591(4)	72(3)
C(208)	241(2)	6348(10)	4918(3)	66(3)
C(209)	414(1)	5567(10)	5240(3)	53(2)
C(210)	651(1)	5741(10)	5232(3)	60(2)
C(211)	1182(1)	2765(10)	6010(3)	52(2)
C(212)	1007(1)	1966(11)	5650(3)	60(2)
C(213)	999(1)	623(11)	5713(3)	57(2)
C(214)	1156(1)	-46(11)	6144(3)	63(2)
C(215)	1162(2)	-1458(11)	6253(4)	69(3)
C(216)	1318(2)	-2023(11)	6664(3)	73(3)
C(217)	1485(2)	-1190(10)	7019(3)	64(3)
C(218)	1491(1)	193(11)	6939(3)	63(3)
C(219)	1331(1)	840(11)	6495(3)	55(2)
C(301)	1795(1)	5073(10)	5740(3)	48(2)
C(302)	1753(1)	3576(10)	5676(3)	46(2)
C(303)	1863(1)	2621(9)	6096(3)	50(2)
C(304)	1805(1)	1260(9)	6014(3)	48(2)
C(305)	1650(1)	828(10)	5545(3)	50(2)
C(306)	1584(1)	-614(9)	5460(3)	59(3)
C(307)	1441(1)	-954(10)	4946(3)	62(2)
C(308)	1342(1)	-8(9)	4554(3)	48(2)
C(309)	1391(1)	1346(10)	4649(3)	52(2)
C(310)	1552(1)	1806(9)	5153(3)	45(2)
C(311)	1974(1)	5611(10)	6212(3)	58(2)
C(312)	1915(2)	6640(10)	6554(3)	66(3)
C(313)	2085(2)	7159(10)	6967(3)	66(3)
C(314)	2316(2)	6766(10)	7020(3)	62(2)
C(315)	2516(2)	7287(11)	7444(3)	83(3)
C(316)	2732(2)	6885(13)	7443(4)	91(4)
C(317)	2786(2)	5910(11)	7088(3)	74(3)
C(318)	2604(1)	5318(11)	6691(4)	64(2)
C(319)	2371(1)	5779(10)	6662(3)	56(2)
C(401)	2269(1)	4926(10)	5013(3)	54(2)
C(402)	2102(2)	5803(11)	4587(4)	72(3)
C(403)	2185(1)	6921(10)	4372(3)	60(2)
C(404)	2034(1)	7737(11)	4016(4)	77(3)
C(405)	1789(2)	7508(10)	3905(3)	64(3)
C(406)	1615(2)	8261(10)	3543(4)	70(3)
C(407)	1388(2)	7968(10)	3449(3)	71(3)
C(408)	1309(1)	6929(10)	3705(3)	63(2)
C(409)	1475(1)	6147(10)	4073(4)	63(3)
C(410)	1720(1)	6401(10)	4149(3)	57(2)
C(411)	2216(1)	3443(10)	5052(3)	46(2)
C(412)	2066(1)	2701(10)	4661(3)	56(2)
C(413)	2034(1)	1343(11)	4728(3)	59(2)
C(414)	2167(1)	664(11)	5196(3)	56(2)
C(415)	2137(1)	-716(11)	5289(4)	71(3)
C(416)	2263(1)	-1244(9)	5762(4)	70(3)
C(417)	2420(2)	-478(11)	6176(4)	84(3)
C(418)	2452(1)	898(11)	6062(4)	69(3)
C(419)	2322(1)	1513(11)	5575(3)	52(2)
N(1)	-213(1)	4567(6)	6669(2)	36(2)
N(2)	382(1)	2218(7)	7537(2)	47(2)
N(101)	600(1)	2713(7)	6332(2)	44(2)
N(102)	1223(1)	4649(7)	7249(3)	51(2)
N(201)	813(1)	4899(8)	5553(2)	56(2)
N(202)	1339(1)	2226(8)	6430(3)	55(2)
N(301)	1602(1)	3179(8)	5226(3)	58(2)
N(302)	2196(1)	5165(7)	6259(3)	58(2)
N(401)	1868(1)	5534(7)	4514(2)	58(2)
N(402)	2351(1)	2860(9)	5507(3)	60(2)
O(1)	366(1)	4912(6)	7285(2)	50(2)
O(2)	-665(1)	4080(6)	6702(2)	56(2)
O(3)	753(1)	1319(7)	8381(2)	76(2)
O(101)	665(1)	5418(6)	6576(2)	52(2)
O(102)	260(1)	1867(7)	5436(2)	69(2)
O(103)	1665(1)	3828(6)	7185(2)	58(2)
O(201)	1389(1)	4848(6)	6205(2)	54(2)
O(202)	358(1)	4632(7)	5554(2)	62(2)
O(203)	1657(1)	978(6)	7286(2)	67(2)
O(301)	1676(1)	5886(6)	5421(2)	57(2)
O(302)	1305(1)	2336(6)	4269(2)	70(2)
O(303)	2650(1)	4472(7)	6339(2)	63(2)
O(401)	2433(1)	5499(6)	5320(2)	70(2)
O(402)	1406(1)	5114(7)	4360(2)	69(2)
O(403)	2607(1)	1676(7)	6441(2)	85(2)

S,S-Bis(8-hydroxychinolinyl)sulfon-Hydrat (TGN92)



Kristalldaten

$C_{18}\,H_{14}\,N_2\,O_5\,S$	M = 370.37 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 7.7362(13) Å	b = 9.1964(14) Å	c = 11.6428(18) Å
α = 99.563(13)°	β = 94.518(13)°	γ = 94.155(13)°
V = 811.2(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.516 Mg·m^{-3}	μ = 0.234 mm^{-1}	F(000) = 384
gelbes Plättchen	0.2 × 0.1 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.78 → 26.76°
h = –9 → 8	k = –11 → 11	l = –14 → 14
7207 gemessene Reflexe	3417 unabhängige Reflexe	1330 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0792	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9171	T_{max} = 1.0609

Verfeinerung

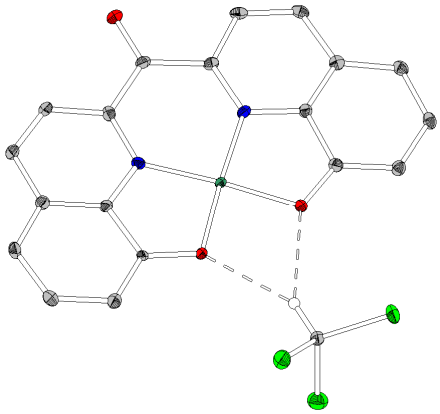
3417 Reflexe	0 Restraints	251 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0523	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0848	
R_1 (I) = 0.1757	wR_2 (I) = 0.1103	
$GooF(F^2)$ = 0.775	$\Delta\rho_{max}$ = 0.264 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.334 e·Å^{-3}

Kommentar: Durch die angedeuteten Wasserstoffbrückenbindungen wird eine Kettenstruktur ausgebildet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3234(5)	1388(4)	4313(3)	39(1)	C(14)	1511(5)	2913(4)	-954(3)	46(1)
C(2)	1994(6)	1885(5)	5025(4)	48(1)	C(15)	-106(6)	3373(4)	-1140(3)	51(1)
C(3)	2502(5)	3037(4)	5922(4)	48(1)	C(16)	-1430(5)	3132(4)	-428(4)	50(1)
C(4)	4265(5)	3657(4)	6059(4)	43(1)	C(17)	-1115(6)	2413(4)	505(4)	49(1)
C(5)	4900(6)	4839(4)	7000(4)	49(1)	C(18)	531(5)	1906(4)	725(3)	43(1)
C(6)	6611(6)	5370(5)	7051(4)	50(1)	N(1)	4879(4)	1922(4)	4363(3)	42(1)
C(7)	7750(6)	4814(5)	6235(4)	49(1)	N(2)	783(4)	1204(3)	1666(3)	44(1)
C(8)	7160(6)	3686(5)	5333(4)	45(1)	O(1)	8233(4)	3177(4)	4543(3)	51(1)
C(9)	5375(5)	3079(5)	5263(4)	41(1)	O(2)	-2404(4)	2230(3)	1211(3)	62(1)
C(10)	2337(5)	742(4)	1845(3)	39(1)	O(3)	1010(3)	-830(3)	3335(2)	48(1)
C(11)	3743(5)	941(4)	1199(3)	47(1)	O(4)	4130(3)	-981(3)	2940(2)	46(1)
C(12)	3499(5)	1651(4)	259(4)	51(1)	O(101)	7672(5)	496(4)	2940(3)	56(1)
C(13)	1868(5)	2150(4)	-17(3)	45(1)	S(1)	2652(1)	-130(1)	3116(1)	44(1)

{Bis(8-hydroxychinolinyl)keton-κ⁴*N′,N′,O′,O′′*}-nickel(II)-Chloroform (1:1) (TGN188)



Kristalldaten

C_{20} H_{11} Cl_3 N_2 Ni O_3	M = 492.37 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 16.3473(12) Å	b = 17.7738(12) Å	c = 13.3882(11) Å
α = 90°	β = 112.186(6)°	γ = 90°
V = 3602.0(5) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.816 Mg·m^{-3}	μ = 1.550 mm^{-1}	F(000) = 1984
dunkelblauer Block	0.19 × 0.19 × 0.13 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.77 → 26.77°
h = –20 → 20	k = –22 → 22	l = –16 → 15
16553 gemessene Reflexe	3805 unabhängige Reflexe	2231 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1055	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.7585	T_{max} = 0.8484

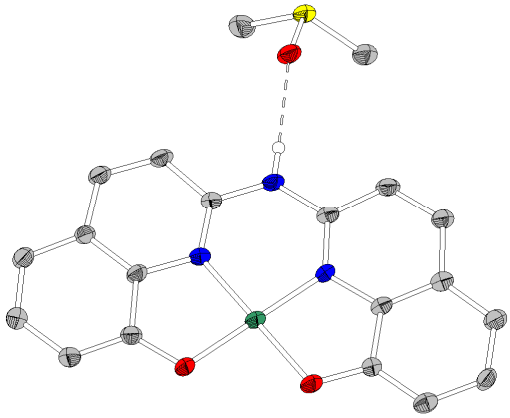
Verfeinerung

3805 Reflexe	0 Restraints	262 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0414	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0808	
R_1 (I) = 0.0860	wR_2 (I) = 0.0887	
$GooF(F^2)$ = 0.799	$\Delta\rho_{max}$ = 1.725 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.461 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3501(2)	869(2)	966(3)	17(1)	C(16)	6162(3)	-1899(2)	1480(4)	19(1)
C(2)	3962(3)	1608(2)	1085(4)	16(1)	C(17)	6595(3)	-1212(2)	1556(4)	18(1)
C(3)	3484(3)	2270(2)	1020(4)	19(1)	C(18)	6144(3)	-538(2)	1470(4)	16(1)
C(4)	3850(3)	2964(2)	1032(4)	19(1)	C(19)	5217(3)	-588(2)	1282(4)	16(1)
C(5)	4745(3)	3018(2)	1137(4)	19(1)	C(100)	8342(2)	880(2)	2015(3)	20(1)
C(6)	5213(3)	3690(2)	1157(4)	21(1)	N(1)	4823(2)	1645(2)	1223(3)	15(1)
C(7)	6090(3)	3649(2)	1272(4)	22(1)	N(2)	4829(2)	100(2)	1217(3)	15(1)
C(8)	6542(3)	2956(2)	1378(4)	20(1)	O(1)	2709(2)	868(2)	780(2)	24(1)
C(9)	6110(2)	2288(2)	1407(4)	15(1)	O(2)	6466(2)	1609(1)	1510(2)	16(1)
C(10)	5203(2)	2330(2)	1248(4)	15(1)	O(3)	6475(2)	146(1)	1542(2)	16(1)
C(11)	3965(2)	126(2)	1048(3)	15(1)	Cl(1)	8470(1)	1650(1)	1249(1)	29(1)
C(12)	3475(3)	-543(2)	930(3)	18(1)	Cl(2)	9058(1)	973(1)	3380(1)	33(1)
C(13)	3858(3)	-1232(2)	987(4)	18(1)	Cl(3)	8570(1)	38(1)	1472(1)	31(1)
C(14)	4780(3)	-1279(2)	1191(3)	16(1)	Ni(1)	5628(1)	873(1)	1367(1)	13(1)
C(15)	5270(3)	-1952(2)	1296(4)	19(1)					

{*N*,*N*-Bis(8-hydroxychinolinyl)amin-κ⁴*N*′,*N*″,*O*,*O*′}-nickel(II)-Dimethylsulfoxid (1:1) (TGN39)



Kristalldaten

$C_{20}H_{17}N_3NiO_3S$	M = 438.14 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 7.1544(9) Å	b = 11.2495(11) Å	c = 11.2938(13) Å
α = 93.934(9)°	β = 103.017(9)°	γ = 98.289(9)°
V = 871.52(17) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.670 Mg·m^{-3}	μ = 1.262 mm^{-1}	F(000) = 452
farbloser Block	0.25 × 0.1 × 0.08 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.84 → 26.77°
h = –9 → 9	k = –12 → 14	l = –13 → 14
7963 gemessene Reflexe	3686 unabhängige Reflexe	1973 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1241	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8024	T_{max} = 0.9179

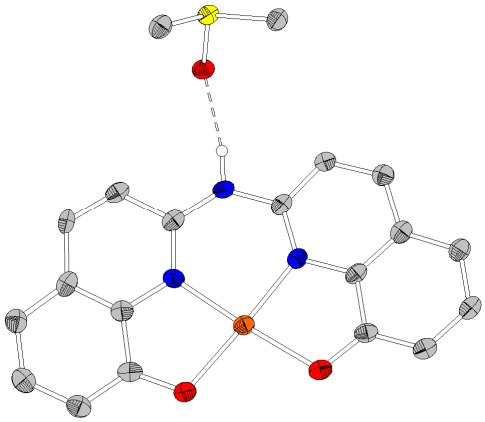
Verfeinerung

3686 Reflexe	0 Restraints	259 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atom in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0535	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1145	
R_1 (I) = 0.1061	wR_2 (I) = 0.1324	
$GooF(F^2)$ = 0.836	$\Delta\rho_{max}$ = 0.734 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.079 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	1963(1)	4900(1)	8533(1)	33(1)	C(9)	3391(7)	6884(4)	7630(4)	32(1)
O(1)	1523(5)	5000(3)	6862(3)	34(1)	C(10)	3368(7)	5629(4)	11116(5)	32(1)
O(2)	544(4)	3344(3)	8319(3)	36(1)	C(11)	3487(7)	5384(4)	12350(5)	38(1)
N(1)	4230(6)	6725(4)	10881(4)	35(1)	C(12)	2664(7)	4299(4)	12602(5)	37(1)
N(2)	3364(5)	6437(3)	8745(4)	32(1)	C(13)	1619(7)	3388(4)	11642(5)	35(1)
N(3)	2391(5)	4801(3)	10190(4)	31(1)	C(14)	688(7)	2237(4)	11783(5)	39(1)
C(1)	4268(6)	7140(4)	9765(4)	31(1)	C(15)	-319(7)	1475(4)	10751(5)	39(1)
C(2)	5244(7)	8323(4)	9737(5)	36(1)	C(16)	-411(7)	1802(4)	9567(5)	37(1)
C(3)	5293(7)	8754(4)	8644(5)	36(1)	C(17)	531(7)	2921(4)	9395(4)	32(1)
C(4)	4345(7)	8033(4)	7526(5)	33(1)	C(18)	1543(7)	3698(4)	10456(4)	31(1)
C(5)	4291(7)	8370(4)	6340(5)	38(1)	S(100)	7235(2)	8836(1)	3940(1)	40(1)
C(6)	3277(7)	7566(4)	5331(5)	38(1)	O(100)	5483(5)	8474(3)	2878(3)	42(1)
C(7)	2324(7)	6414(4)	5457(5)	38(1)	C(101)	7915(8)	7478(5)	4492(5)	46(1)
C(8)	2351(7)	6051(4)	6616(4)	33(1)	C(102)	9219(8)	9248(5)	3290(5)	56(2)

{*N*,*N*-Bis(8-hydroxychinolinyl)amin-κ^4*N*′,*N*″,*O*,*O*′}-platin(II)-Dimethylsulfoxid (1:1) (TGN173)



Kristalldaten

C_{20} H_{17} N_3 O_3 Pt S	M = 574.52 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 8.3668(4) Å	b = 18.9030(8) Å	c = 11.3810(6) Å
α = 90°	β = 102.336(4)°	γ = 90°
V = 1758.43(15) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.170 Mg·m^{-3}	μ = 8.127 mm^{-1}	F(000) = 1104
farbloses Prisma	0.18 × 0.11 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.83 → 26.72°
h = –10 → 10	k = –23 → 23	l = –12 → 14
11099 gemessene Reflexe	3722 unabhängige Reflexe	2794 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0679	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.2286	T_{max} = 0.5686

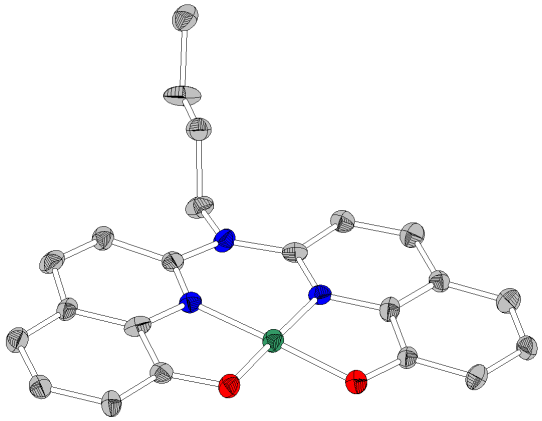
Verfeinerung

3722 Reflexe	1 Restraints	258 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atom lokalisiert, m. U_{iso} = 0.05 Å^2 u. d(N–H) = 0.87 Å verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0387	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0910	
R_1 (I) = 0.0539	wR_2 (I) = 0.0951	
GooF(F^2) = 0.915	$\Delta\rho_{max}$ = 1.545 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –2.567 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4518(8)	5213(3)	2252(7)	36(2)	C(15)	-692(10)	4782(4)	-3506(8)	47(2)
C(2)	5338(9)	5193(4)	3473(7)	37(2)	C(16)	287(9)	5379(4)	-3265(8)	45(2)
C(3)	6427(9)	5710(4)	3923(7)	40(2)	C(17)	1358(9)	5462(4)	-2152(7)	39(2)
C(4)	6743(9)	6281(4)	3191(7)	39(2)	C(18)	1327(9)	4923(4)	-1297(7)	38(2)
C(5)	7874(9)	6827(4)	3557(8)	42(2)	C(100)	11558(9)	1618(4)	4336(8)	43(2)
C(6)	8095(10)	7337(4)	2718(8)	45(2)	C(101)	9943(10)	2505(4)	2598(7)	45(2)
C(7)	7209(9)	7331(4)	1541(7)	42(2)	N(1)	4754(7)	5753(3)	1558(5)	33(1)
C(8)	6019(9)	6809(4)	1148(7)	39(2)	N(2)	2367(7)	5031(3)	-192(5)	33(1)
C(9)	5852(9)	6286(3)	1995(7)	36(2)	N(3)	3470(7)	4671(3)	1805(6)	36(1)
C(10)	2470(8)	4564(3)	716(7)	37(2)	O(1)	5085(6)	6777(2)	44(5)	41(1)
C(11)	1482(9)	3935(4)	507(8)	42(2)	O(2)	2394(6)	6004(2)	-1842(5)	41(1)
C(12)	486(8)	3810(4)	-556(7)	38(2)	O(100)	8405(6)	1448(2)	3411(5)	40(1)
C(13)	352(9)	4317(4)	-1525(8)	41(2)	Pt(1)	3642(1)	5897(1)	-114(1)	35(1)
C(14)	-695(9)	4252(4)	-2682(8)	45(2)	S(100)	9608(2)	2032(1)	3883(2)	38(1)

{*N*,*N*-Bis(8-hydroxychinolinyl)-*N*-butylamin-$\kappa^4 N',N'',O,O'$}-nickel(II) (TGN137)



Kristalldaten

$C_{22}H_{19}N_3NiO_2$	M = 416.11 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 10.7702(11) Å	b = 8.6410(11) Å	c = 18.715(2) Å
α = 90°	β = 99.251(9)°	γ = 90°
V = 1719.0(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.608 Mg·m^{-3}	μ = 1.154 mm^{-1}	$F(000)$ = 864
gelbe Nadel	0.18 × 0.033 × 0.032 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.92 → 26.79°
h = –13 → 13	k = –10 → 10	l = –18 → 23
9735 gemessene Reflexe	3633 unabhängige Reflexe	1248 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1964	$C(25.00°)$ = 99.4 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8476	T_{max} = 1.0148

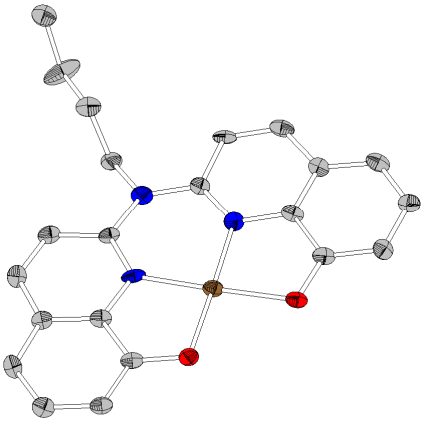
Verfeinerung

3633 Reflexe	0 Restraints	254 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0626	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1057	
R_1 (I) = 0.2035	wR_2 (I) = 0.1447	
$GooF(F^2)$ = 0.748	$\Delta\rho_{max}$ = 0.435 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.945 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	559(6)	2379(9)	5750(4)	30(2)	C(15)	2830(6)	-1708(11)	2969(4)	35(2)
C(2)	182(6)	3172(11)	6356(4)	33(2)	C(16)	1779(6)	-714(9)	2822(5)	33(2)
C(3)	-823(6)	4155(10)	6255(5)	37(2)	C(17)	1388(6)	153(10)	3380(4)	31(2)
C(4)	-1548(6)	4395(10)	5556(4)	31(2)	C(18)	2075(6)	-35(10)	4082(4)	34(2)
C(5)	-2617(6)	5310(10)	5402(5)	38(2)	C(19)	2036(7)	864(11)	6614(4)	44(2)
C(6)	-3240(7)	5403(10)	4697(5)	41(2)	C(20)	3061(6)	1901(11)	6993(4)	40(2)
C(7)	-2825(6)	4572(10)	4125(4)	34(2)	C(21)	3426(8)	1530(12)	7782(4)	53(3)
C(8)	-1756(6)	3656(9)	4273(5)	32(2)	C(22)	4385(6)	2589(11)	8199(5)	47(2)
C(9)	-1127(6)	3585(9)	4990(5)	33(2)	N(1)	-103(5)	2623(7)	5082(3)	30(2)
C(10)	2102(6)	610(9)	5303(5)	33(2)	N(2)	1562(5)	775(8)	4615(4)	29(2)
C(11)	3215(6)	-288(10)	5494(5)	34(2)	N(3)	1555(5)	1336(8)	5852(3)	33(2)
C(12)	3705(6)	-1071(10)	4968(5)	41(2)	O(1)	-1284(4)	2838(6)	3767(3)	31(1)
C(13)	3119(6)	-1025(9)	4239(5)	33(2)	O(2)	411(4)	1108(6)	3289(3)	34(1)
C(14)	3514(6)	-1872(12)	3658(4)	38(2)	Ni(1)	159(1)	1828(1)	4198(1)	31(1)

{*N*,*N*-Bis(8-hydroxychinolinyl)-*N*-butylamin-κ⁴*N*′,*N*″,*O*,*O*′}-palladium(II) (TGN141)



Kristalldaten

$C_{22}H_{19}N_3O_2Pd$	M = 463.80 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 11.0596(16) Å	b = 8.5710(8) Å	c = 18.724(2) Å
α = 90°	β = 99.832(11)°	γ = 90°
V = 1748.8(4) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.762 Mg·m^{-3}	μ = 1.086 mm^{-1}	F(000) = 936
gelbe Nadel	0.22 × 0.03 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.21 → 26.75°
h = –10 → 14	k = –10 → 10	l = –23 → 23
8520 gemessene Reflexe	3680 unabhängige Reflexe	1456 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1299	C(25.00°) = 99.6 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8964	T_{max} = 0.9551

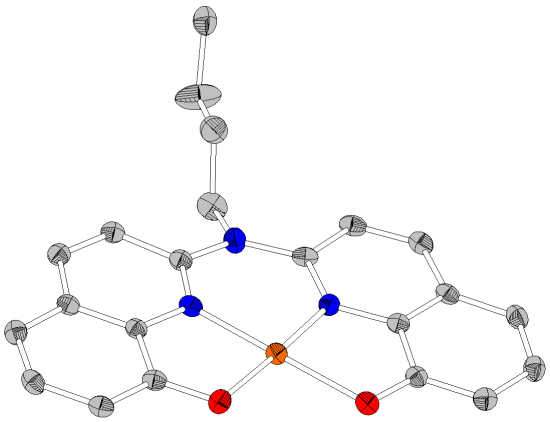
Verfeinerung

3680 Reflexe	0 Restraints	254 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0482	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0702	
R_1 (I) = 0.1557	wR_2 (I) = 0.0885	
$GooF(F^2)$ = 0.701	$\Delta\rho_{max}$ = 0.961 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.226 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5577(8)	2457(8)	10736(3)	31(2)	C(15)	7908(8)	-1771(11)	8017(3)	37(2)
C(2)	5260(8)	3279(11)	11352(3)	36(2)	C(16)	6868(9)	-876(9)	7834(4)	35(2)
C(3)	4249(9)	4222(9)	11277(4)	41(2)	C(17)	6434(9)	-5(8)	8369(3)	31(2)
C(4)	3476(9)	4417(9)	10593(4)	31(2)	C(18)	7110(8)	-90(8)	9076(3)	31(2)
C(5)	2415(9)	5334(9)	10460(4)	41(2)	C(19)	7087(9)	1006(9)	11598(3)	48(3)
C(6)	1723(9)	5400(9)	9779(4)	40(2)	C(20)	8066(8)	2006(11)	11979(3)	49(2)
C(7)	2067(9)	4567(8)	9199(4)	36(2)	C(21)	8462(10)	1576(15)	12766(3)	78(4)
C(8)	3131(8)	3641(8)	9298(3)	34(2)	C(22)	9334(9)	2634(9)	13182(4)	50(3)
C(9)	3831(8)	3598(8)	10010(3)	32(2)	N(1)	4874(7)	2657(6)	10088(3)	33(2)
C(10)	7127(8)	684(8)	10299(3)	30(2)	N(2)	6602(7)	726(8)	9602(3)	33(2)
C(11)	8232(8)	-173(9)	10493(3)	36(2)	N(3)	6589(7)	1450(7)	10831(2)	38(2)
C(12)	8732(8)	-988(9)	9984(4)	37(2)	O(1)	3504(5)	2815(5)	8779(2)	34(1)
C(13)	8166(8)	-993(8)	9261(3)	31(2)	O(2)	5393(6)	860(6)	8235(2)	36(2)
C(14)	8569(7)	-1858(11)	8702(3)	37(2)	Pd(1)	5095(1)	1767(1)	9172(1)	32(1)

{*N*,*N*-Bis(8-hydroxychinolinyl)-*N*-butylamin-κ⁴*N*′,*N*″,*O*,*O*′}-platin(II) (TGN147)



Kristalldaten

$C_{22}H_{19}N_3O_2Pt$	M = 552.49 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 10.9188(6) Å	b = 8.6798(2) Å	c = 18.6126(8) Å
α = 90°	β = 99.745(4)°	γ = 90°
V = 1738.52(13) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.111 Mg·m^{-3}	μ = 8.096 mm^{-1}	F(000) = 1064
gelbe Nadel	0.27 × 0.033 × 0.029 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.89 → 26.74°
h = –13 → 13	k = –10 → 10	l = –23 → 22
16826 gemessene Reflexe	3667 unabhängige Reflexe	3013 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0425	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.3658	T_{max} = 0.8017

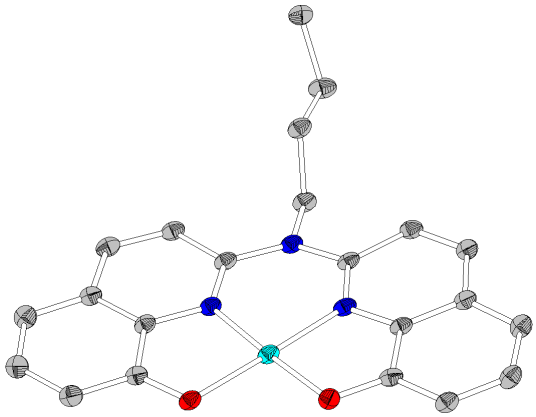
Verfeinerung

3667 Reflexe	0 Restraints	254 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0378	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0866	
R_1 (I) = 0.0520	wR_2 (I) = 0.0916	
$GooF(F^2)$ = 1.005	$\Delta\rho_{max}$ = 1.340 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –2.731 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	562(6)	2534(8)	5730(3)	29(1)	C(15)	2885(7)	-1818(8)	3005(4)	34(2)
C(2)	235(7)	3345(8)	6332(4)	35(2)	C(16)	1816(6)	-923(8)	2823(4)	32(2)
C(3)	-773(7)	4260(8)	6260(4)	33(2)	C(17)	1388(6)	-39(7)	3350(4)	30(1)
C(4)	-1571(6)	4438(7)	5583(4)	30(1)	C(18)	2080(6)	-106(7)	4072(3)	27(1)
C(5)	-2664(7)	5336(8)	5445(4)	35(2)	C(19)	2037(8)	1060(10)	6600(4)	48(2)
C(6)	-3358(7)	5352(8)	4763(4)	35(2)	C(20)	3052(8)	2084(10)	6956(5)	51(2)
C(7)	-3017(7)	4514(8)	4181(4)	33(2)	C(21)	3396(10)	1677(13)	7763(5)	72(3)
C(8)	-1943(6)	3640(7)	4286(4)	29(1)	C(22)	4319(8)	2737(9)	8161(5)	46(2)
C(9)	-1219(6)	3609(7)	5003(3)	26(1)	N(1)	-184(5)	2687(6)	5081(3)	27(1)
C(10)	2115(6)	754(7)	5287(3)	30(1)	N(2)	1587(5)	747(6)	4589(3)	29(1)
C(11)	3228(6)	-105(7)	5494(4)	30(1)	N(3)	1580(6)	1537(7)	5816(3)	36(1)
C(12)	3711(6)	-959(8)	4998(4)	32(1)	O(1)	-1566(4)	2813(5)	3766(2)	31(1)
C(13)	3141(6)	-1007(7)	4253(4)	29(1)	O(2)	371(4)	814(6)	3223(2)	33(1)
C(14)	3552(7)	-1879(8)	3700(4)	34(2)	Pt(1)	56(1)	1772(1)	4163(1)	27(1)

{*N*,*N*-Bis(8-hydroxychinolinyl)-*N*-butylamin-$\kappa^4 N',N'',O,O'$}-kupfer(II) (TGN138)



Kristalldaten

$C_{22}H_{19}CuN_3O_2$	M = 420.94 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 11.1140(14) Å	b = 8.3627(6) Å	c = 18.791(2) Å
α = 90°	β = 101.467(10)°	γ = 90°
V = 1711.6(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.633 Mg·m^{-3}	μ = 1.301 mm^{-1}	$F(000)$ = 868
dunkelrote Nadel	0.56 × 0.05 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.87 → 26.70°
h = –14 → 14	k = –10 → 10	l = –23 → 17
8719 gemessene Reflexe	3606 unabhängige Reflexe	2655 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0707	C(25.00°) = 99.7 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7399	T_{max} = 0.9073

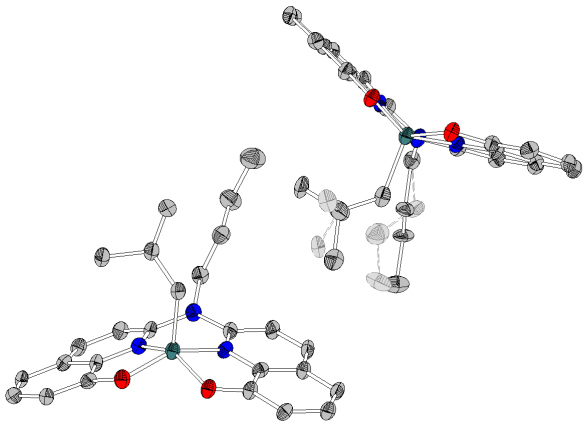
Verfeinerung

3606 Reflexe	0 Restraints	254 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0531	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1276	
R_1 (I) = 0.0785	wR_2 (I) = 0.1399	
$GooF(F^2)$ = 0.986	$\Delta\rho_{max}$ = 0.432 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.155 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7151(3)	4536(4)	5347(2)	26(1)	C(15)	2014(4)	-620(5)	4809(2)	34(1)
C(2)	8278(3)	5396(4)	5532(2)	30(1)	C(16)	2363(3)	153(5)	4226(2)	33(1)
C(3)	8770(4)	6111(4)	5012(2)	30(1)	C(17)	3368(3)	1183(4)	4334(2)	28(1)
C(4)	8218(4)	5988(4)	4267(2)	30(1)	C(18)	3998(3)	1418(4)	5070(2)	27(1)
C(5)	8637(4)	6744(5)	3688(2)	33(1)	C(19)	7114(4)	4452(5)	6649(2)	32(1)
C(6)	7980(4)	6518(5)	2988(2)	34(1)	C(20)	8120(4)	3366(5)	7048(2)	32(1)
C(7)	6936(3)	5551(5)	2831(2)	30(1)	C(21)	8731(4)	4101(5)	7770(2)	40(1)
C(8)	6509(3)	4778(4)	3384(2)	29(1)	C(22)	9485(4)	2884(5)	8277(2)	38(1)
C(9)	7158(3)	5038(4)	4113(2)	26(1)	N(1)	6638(3)	4352(4)	4647(2)	27(1)
C(10)	5614(3)	2819(4)	5808(2)	27(1)	N(2)	4973(3)	2462(4)	5150(2)	27(1)
C(11)	5283(4)	2106(4)	6427(2)	30(1)	N(3)	6587(3)	3910(4)	5893(2)	28(1)
C(12)	4338(4)	1047(5)	6355(2)	32(1)	O(1)	5522(2)	3854(3)	3283(1)	31(1)
C(13)	3632(3)	659(5)	5658(2)	29(1)	O(2)	3760(2)	1951(3)	3811(1)	30(1)
C(14)	2628(4)	-405(5)	5516(2)	36(1)	Cu(1)	5210(1)	3132(1)	4196(1)	27(1)

iso-Butyl-{*N*,*N*-bis(8-hydroxychinolinyl)-*N*-butylamin-$\kappa^4 N',N'',O,O'$}-aluminium(III) (TGN118)



Kristalldaten

$C_{26}H_{28}AlN_3O_2$	M = 441.49 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1$
a = 8.2470(4) Å	b = 26.3511(14) Å	c = 10.3570(5) Å
α = 90°	β = 95.937(4)°	γ = 90°
V = 2238.68(19) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.310 Mg·m^{-3}	μ = 0.120 mm^{-1}	F(000) = 936
farbloses Plättchen	0.3 × 0.21 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.55 → 26.75°
h = –10 → 7	k = –32 → 33	l = –13 → 13
13351 gemessene Reflexe	4823 unabhängige Reflexe	3048 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0617	C(25.00°) = 99.2 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8628	T_{max} = 1.0464

Verfeinerung

4823 Reflexe	80 Restraints	632 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0540	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1367	
R_1 (I) = 0.0863	wR_2 (I) = 0.1477	
$GooF(F^2)$ = 0.937	$\Delta\rho_{max}$ = 0.413 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.308 e·Å^{-3}
x = 0.6(3)		

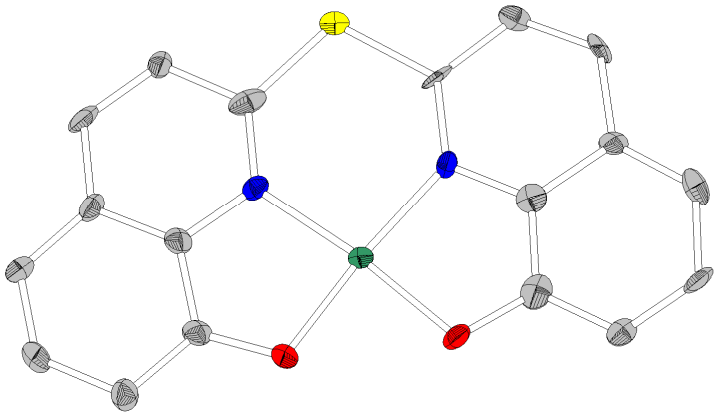
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. *n*-Butyl- und *iso*-Butylsubstituent eines Moleküls sind fehlgeordnet, zur Verfeinerung wurden daher Restraints eingesetzt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	288(8)	4104(2)	5230(5)	42(2)	C(18)	392(7)	4749(2)	1485(5)	38(1)
C(2)	-74(7)	4024(3)	6527(5)	44(2)	C(19)	-2307(7)	3695(3)	4355(6)	44(2)
C(3)	1115(8)	4099(3)	7529(5)	45(2)	C(20)	-1755(8)	3155(3)	4593(6)	52(2)
C(4)	2706(7)	4246(3)	7298(5)	41(1)	C(21)	-3113(10)	2806(3)	4824(8)	68(2)
C(5)	4057(8)	4325(3)	8240(5)	45(2)	C(22)	-2637(12)	2253(4)	5101(10)	88(3)
C(6)	5502(7)	4482(3)	7870(5)	45(2)	C(23)	3217(8)	3578(2)	2934(6)	48(2)
C(7)	5722(7)	4573(2)	6553(5)	41(1)	C(24)	2024(8)	3256(2)	2047(5)	46(1)
C(8)	4445(6)	4481(2)	5583(5)	38(1)	C(25)	1943(9)	3435(3)	647(5)	56(2)
C(9)	2963(7)	4321(3)	5973(5)	39(1)	C(26)	2440(9)	2696(3)	2134(6)	59(2)
C(10)	-956(7)	4339(3)	3058(4)	41(1)	C(101)	-1600(6)	1316(3)	8553(5)	41(1)
C(11)	-2503(7)	4510(2)	2427(5)	41(1)	C(102)	-3112(7)	1145(3)	7913(5)	43(2)
C(12)	-2529(7)	4788(3)	1316(5)	42(2)	C(103)	-3147(8)	876(2)	6785(5)	43(2)
C(13)	-1055(7)	4906(2)	761(5)	38(1)	C(104)	-1681(8)	759(3)	6256(5)	45(2)
C(14)	-915(8)	5173(2)	-394(5)	47(2)	C(105)	-1541(7)	479(2)	5100(6)	43(1)
C(15)	596(9)	5283(2)	-747(6)	48(2)	C(106)	-18(8)	370(2)	4729(5)	42(2)
C(16)	2040(8)	5135(2)	-3(5)	45(2)	C(107)	1430(7)	518(2)	5481(5)	42(1)
C(17)	1951(7)	4872(2)	1131(5)	40(1)	C(108)	1338(7)	804(3)	6590(5)	43(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(109)	-223(7)	917(2)	6964(5)	39(1)
C(110)	-314(7)	1551(2)	10725(5)	40(1)
C(111)	-671(8)	1617(2)	12022(5)	44(1)
C(112)	543(7)	1537(2)	13020(5)	42(1)
C(113)	2126(8)	1399(2)	12768(5)	43(1)
C(114)	3491(7)	1311(3)	13710(5)	49(2)
C(115)	4941(8)	1164(3)	13271(6)	49(2)
C(116)	5162(8)	1083(3)	11986(6)	48(2)
C(117)	3844(8)	1174(3)	11047(5)	43(1)
C(118)	2368(7)	1334(3)	11468(5)	41(1)
C(119)	-2908(8)	1951(2)	9876(5)	46(2)
C(120)	-2730(40)	2496(6)	10290(20)	72(8)
C(121)	-2150(30)	2834(9)	9280(20)	81(6)
C(122)	-2210(40)	3383(8)	9690(30)	82(8)
C(20A)	-2185(18)	2487(4)	9916(17)	47(4)
C(21A)	-3436(13)	2877(4)	10264(11)	51(3)
C(22A)	-2904(16)	3418(5)	10320(17)	70(4)
C(123)	2401(8)	2100(3)	8425(5)	53(2)
C(124)	2860(12)	2330(3)	7179(7)	88(3)
C(125)	1838(19)	2199(5)	6046(10)	87(5)
C(126)	3331(19)	2883(5)	7305(12)	74(4)
C(127)	4190(20)	2157(8)	6543(17)	60(5)
C(128)	2180(30)	2841(7)	6930(18)	71(7)
N(1)	1746(5)	4240(2)	4980(4)	38(1)
N(2)	426(5)	4463(2)	2616(4)	37(1)
N(3)	-953(6)	4050(2)	4206(4)	44(1)
N(101)	-194(6)	1200(2)	8088(4)	41(1)
N(102)	1173(6)	1421(2)	10442(4)	42(1)
N(103)	-1558(6)	1600(2)	9693(4)	42(1)
O(1)	4504(4)	4549(2)	4327(3)	43(1)
O(2)	3219(5)	4702(2)	1917(3)	45(1)
O(101)	2625(5)	978(2)	7353(3)	44(1)
O(102)	3919(5)	1118(2)	9754(3)	47(1)
Al(1)	2767(2)	4299(1)	3271(1)	40(1)
Al(2)	2153(2)	1369(1)	8726(2)	42(1)

{*S*,*S*-Bis(8-hydroxychinolinyl)sulfid-κ⁴*N*,*N*',*O*,*O*'}-nickel(II) (TGN178)



Kristalldaten

C_{18} H_{10} N_2 Ni O_2 S	M = 377.05 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 10.2419(12) Å	b = 11.4640(11) Å	c = 23.872(3) Å
α = 90°	β = 95.209(9)°	γ = 90°
V = 2791.4(5) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.794 Mg·m^{-3}	μ = 1.553 mm^{-1}	F(000) = 1536
oranger Block	0.05 × 0.04 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.71 → 26.71°
h = –11 → 12	k = –13 → 14	l = –30 → 30
7661 gemessene Reflexe	2927 unabhängige Reflexe	697 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.2027	C(25.00°) = 99.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8759	T_{max} = 1.0157

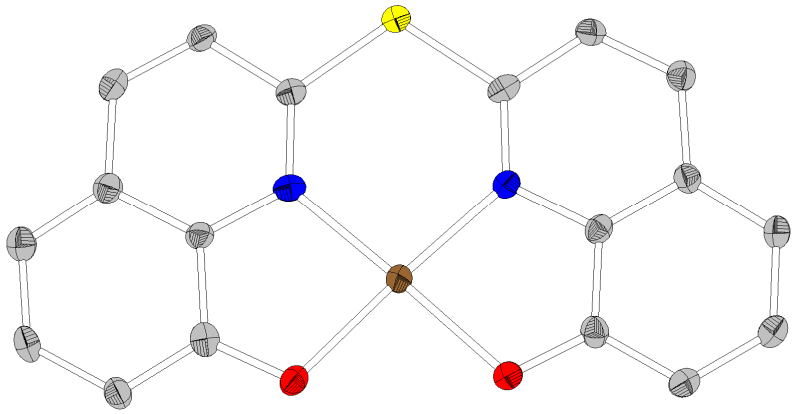
Verfeinerung

2927 Reflexe	0 Restraints	217 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0536	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0944	
R_1 (I) = 0.2405	wR_2 (I) = 0.1424	
$GooF(F^2)$ = 0.604	Δρ$_{max}$ = 0.570 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.393 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	855(12)	3049(10)	5593(5)	35(3)	C(13)	585(12)	197(10)	3753(4)	28(3)
C(2)	635(12)	3996(9)	5967(4)	29(3)	C(14)	831(11)	-786(12)	3428(4)	34(3)
C(3)	1233(13)	3965(9)	6514(5)	36(3)	C(15)	1499(13)	-1762(10)	3670(5)	38(3)
C(4)	1931(12)	3010(10)	6706(4)	31(3)	C(16)	1935(11)	-1792(10)	4227(4)	28(3)
C(5)	2559(12)	2865(9)	7251(5)	36(3)	C(17)	1791(12)	-814(12)	4571(4)	40(3)
C(6)	3213(11)	1875(10)	7395(4)	31(3)	C(18)	1140(11)	178(11)	4339(5)	29(3)
C(7)	3362(11)	910(11)	7024(4)	35(3)	N(1)	1512(9)	2125(7)	5781(3)	25(2)
C(8)	2731(12)	1044(9)	6478(4)	29(3)	N(2)	1014(10)	1087(7)	4697(3)	28(2)
C(9)	2047(12)	2092(10)	6337(4)	29(3)	O(1)	2783(7)	230(6)	6073(3)	29(2)
C(10)	394(13)	2044(9)	4512(5)	33(3)	O(2)	2217(7)	-743(7)	5120(3)	30(2)
C(11)	-115(11)	2135(10)	3932(4)	29(3)	S(1)	136(3)	3274(2)	4916(1)	32(1)
C(12)	-45(12)	1262(10)	3565(4)	29(3)	Ni(1)	1858(2)	707(1)	5410(1)	25(1)

{*S*,*S*-Bis(8-hydroxychinolinyl)sulfid-κ⁴*N*,*N*',*O*,*O*'}-palladium(II) (TGN151)



Kristalldaten

$C_{18}H_{10}N_2O_2PdS$	M = 424.74 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 6.9962(5) Å	b = 12.5933(8) Å	c = 16.1507(12) Å
α = 90°	β = 97.882(6)°	γ = 90°
V = 1409.52(17) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.002 Mg·m^{-3}	μ = 1.478 mm^{-1}	F(000) = 840
farblose Nadel	0.17 × 0.03 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.06 → 26.74°
h = –8 → 8	k = –15 → 14	l = –17 → 20
6371 gemessene Reflexe	2955 unabhängige Reflexe	1771 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0536	C(25.00°) = 99.4 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8902	T_{max} = 0.9176

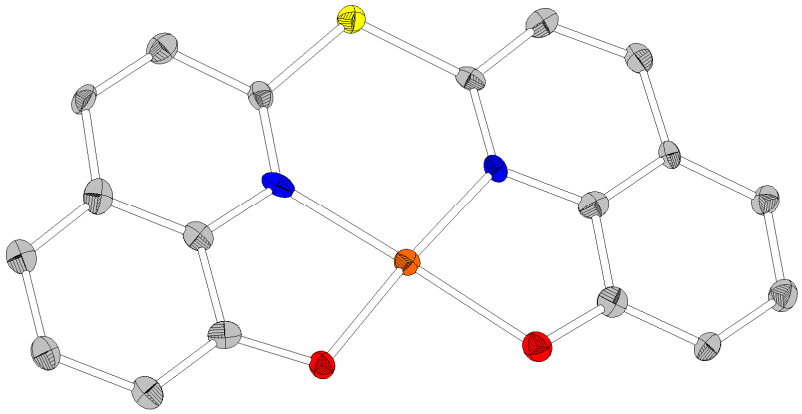
Verfeinerung

2955 Reflexe	0 Restraints	217 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0317	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0504	
R_1 (I) = 0.0834	wR_2 (I) = 0.0578	
$GooF(F^2)$ = 0.752	$\Delta\rho_{max}$ = 0.629 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.582 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	6864(1)	9252(1)	4489(1)	25(1)	C(7)	6769(7)	6069(3)	5075(3)	31(1)
S(1)	8483(2)	10803(1)	6322(1)	30(1)	C(8)	6827(6)	7174(4)	5020(3)	29(1)
N(1)	7594(5)	8836(3)	5660(2)	25(1)	C(9)	7486(6)	7734(3)	5764(3)	26(1)
N(2)	7391(5)	10780(3)	4629(2)	28(1)	C(10)	7967(7)	11327(3)	5316(3)	26(1)
O(1)	6307(4)	7705(2)	4312(2)	30(1)	C(11)	8253(7)	12450(3)	5286(3)	27(1)
O(2)	6184(4)	9614(2)	3287(2)	31(1)	C(12)	7952(6)	12973(3)	4545(3)	29(1)
C(1)	8214(6)	9421(4)	6327(3)	29(1)	C(13)	7336(6)	12418(4)	3787(3)	29(1)
C(2)	8777(6)	8965(3)	7127(3)	29(1)	C(14)	7067(6)	12864(4)	2983(3)	33(1)
C(3)	8697(6)	7891(3)	7232(3)	29(1)	C(15)	6573(6)	12230(4)	2306(3)	32(1)
C(4)	8032(6)	7236(3)	6538(3)	26(1)	C(16)	6250(6)	11129(3)	2380(3)	30(1)
C(5)	7956(6)	6107(3)	6562(3)	30(1)	C(17)	6472(6)	10655(4)	3161(3)	29(1)
C(6)	7337(6)	5566(4)	5843(3)	32(1)	C(18)	7059(6)	11306(3)	3869(3)	26(1)

{*S*,*S*-Bis(8-hydroxychinolinyl)sulfid-κ⁴*N*,*N*',*O*,*O*'}-platin(II) (TGN154)



Kristalldaten

C_{18} H_{10} N_2 O_2 Pt S	M = 513.43 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 6.9720(5) Å	b = 12.5874(6) Å	c = 16.2644(9) Å
α = 90°	β = 99.527(5)°	γ = 90°
V = 1407.67(14) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.423 Mg·m^{-3}	μ = 10.130 mm^{-1}	F(000) = 968
farblose Nadel	0.2 × 0.03 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.06 → 27.07°
h = –8 → 8	k = –15 → 15	l = –19 → 20
14614 gemessene Reflexe	14614 unabhängige Reflexe	10703 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.2 %	
Absorptionskorrektur: Integration	T_{min} = 0.2464	T_{max} = 0.7528

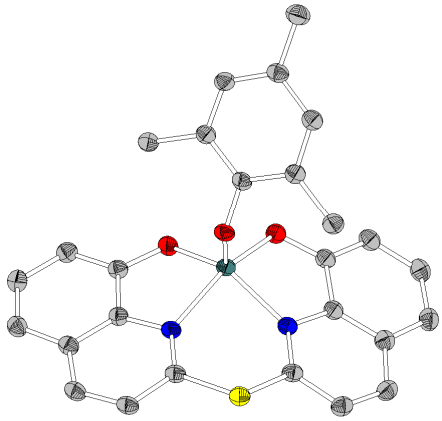
Verfeinerung

14614 Reflexe	0 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0705	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1830	
R_1 (I) = 0.0916	wR_2 (I) = 0.1975	
$GooF(F^2)$ = 0.978	$\Delta\rho_{max}$ = 1.997 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –3.873 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Pt(1)	6909(1)	9239(1)	4476(1)	20(1)	C(7)	6813(9)	6048(5)	5053(5)	24(1)
S(1)	8403(2)	10784(1)	6308(1)	24(1)	C(8)	6856(8)	7140(5)	5003(4)	24(1)
N(1)	7585(7)	8799(4)	5649(3)	19(1)	C(9)	7481(8)	7719(5)	5750(4)	24(1)
N(2)	7380(8)	10775(4)	4617(4)	23(1)	C(10)	7930(8)	11312(5)	5298(4)	21(1)
O(1)	6400(6)	7672(4)	4291(3)	26(1)	C(11)	8176(9)	12432(5)	5295(5)	27(1)
O(2)	6264(6)	9615(3)	3268(3)	22(1)	C(12)	7858(9)	12951(4)	4551(5)	24(1)
C(1)	8201(8)	9403(5)	6318(4)	19(1)	C(13)	7303(8)	12408(5)	3791(5)	27(2)
C(2)	8738(8)	8951(5)	7113(5)	26(1)	C(14)	7048(9)	12862(5)	2992(5)	27(1)
C(3)	8659(9)	7888(5)	7228(4)	25(1)	C(15)	6554(9)	12229(5)	2300(5)	27(1)
C(4)	8014(8)	7201(5)	6528(4)	22(1)	C(16)	6263(8)	11118(6)	2367(4)	26(1)
C(5)	7954(9)	6096(5)	6564(5)	25(1)	C(17)	6506(9)	10645(5)	3141(5)	24(1)
C(6)	7374(10)	5535(5)	5831(5)	29(2)	C(18)	7069(8)	11304(5)	3854(4)	22(1)

2,4,6-Trimethylphenolato-{*S*,*S*-bis(8-hydroxychinolinyl)sulfid-κ⁴*N*,*N*′,*O*,*O*′}-aluminium(III) (TGN197)



Kristalldaten

$C_{27}H_{21}AlN_2O_3S$	M = 480.50 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 10.3652(4) Å	b = 18.9869(8) Å	c = 11.5508(5) Å
α = 90°	β = 96.468(4)°	γ = 90°
V = 2258.76(16) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.413 Mg·m^{-3}	μ = 0.216 mm^{-1}	F(000) = 1000
gelber Block	0.52 × 0.29 × 0.17 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.07 → 26.74°
h = –13 → 13	k = –23 → 23	l = –14 → 14
17037 gemessene Reflexe	4775 unabhängige Reflexe	3626 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0440	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8516	T_{max} = 1.0137

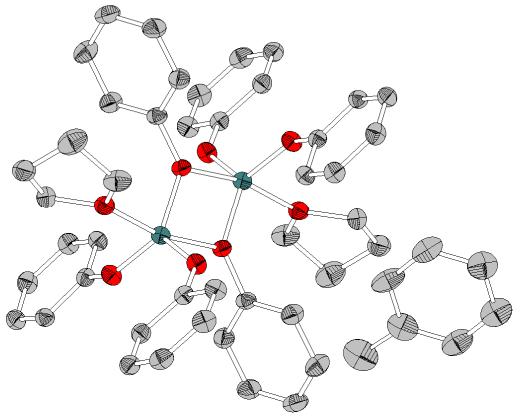
Verfeinerung

4775 Reflexe	0 Restraints	310 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0349	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0871	
R_1 (I) = 0.0530	wR_2 (I) = 0.0920	
$GooF(F^2)$ = 1.005	Δρ$_{max}$ = 0.248 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.263 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	949(2)	1063(1)	9520(1)	36(1)	C(18)	-61(2)	2773(1)	6914(1)	34(1)
C(2)	1563(2)	588(1)	10347(1)	39(1)	C(19)	-3297(2)	1254(1)	7283(1)	35(1)
C(3)	1787(2)	-87(1)	10038(1)	40(1)	C(20)	-3921(2)	669(1)	6725(1)	37(1)
C(4)	1428(2)	-312(1)	8878(1)	37(1)	C(21)	-5226(2)	727(1)	6296(1)	40(1)
C(5)	1601(2)	-990(1)	8440(1)	41(1)	C(22)	-5927(2)	1346(1)	6386(1)	40(1)
C(6)	1191(2)	-1133(1)	7291(2)	42(1)	C(23)	-5282(2)	1910(1)	6953(1)	39(1)
C(7)	581(2)	-626(1)	6524(1)	40(1)	C(24)	-3986(2)	1876(1)	7412(1)	36(1)
C(8)	380(2)	42(1)	6930(1)	35(1)	C(25)	-3176(2)	1(1)	6581(2)	46(1)
C(9)	816(2)	197(1)	8109(1)	34(1)	C(26)	-7329(2)	1404(1)	5876(2)	53(1)
C(10)	560(2)	2476(1)	8842(1)	36(1)	C(27)	-3315(2)	2495(1)	8042(1)	43(1)
C(11)	929(2)	3177(1)	9102(1)	41(1)	N(1)	563(1)	874(1)	8431(1)	33(1)
C(12)	795(2)	3671(1)	8238(2)	42(1)	N(2)	83(1)	2269(1)	7776(1)	34(1)
C(13)	271(2)	3484(1)	7093(1)	39(1)	O(1)	-190(1)	570(1)	6310(1)	38(1)
C(14)	76(2)	3949(1)	6132(2)	45(1)	O(2)	-934(1)	1836(1)	5775(1)	39(1)
C(15)	-444(2)	3691(1)	5066(2)	45(1)	O(3)	-2036(1)	1207(1)	7737(1)	36(1)
C(16)	-805(2)	2984(1)	4908(1)	41(1)	Al(1)	-605(1)	1336(1)	7107(1)	34(1)
C(17)	-627(2)	2513(1)	5818(1)	36(1)	S(1)	700(1)	1911(1)	10054(1)	40(1)

Bis(μ_2-phenoxy)-tetraphenoxy-bis(tetrahydrofuran)-dialuminium(III)-Toluol (1:2) (TGN132)



Kristalldaten

$C_{58}\,H_{62}\,Al_2\,O_8$	M = 941.04 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 13.0661(7) Å	b = 11.2444(4) Å	c = 17.3552(8) Å
α = 90°	β = 104.234(4)°	γ = 90°
V = 2471.6(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.264 Mg·m^{-3}	μ = 0.115 mm^{-1}	F(000) = 1000
farbloses Prisma	0.3 × 0.15 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.61 → 26.72°
h = –16 → 16	k = –14 → 14	l = –21 → 21
27513 gemessene Reflexe	5224 unabhängige Reflexe	3013 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0547	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8548	T_{max} = 1.0911

Verfeinerung

5224 Reflexe	0 Restraints	308 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0472	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0992	
R_1 (I) = 0.1106	wR_2 (I) = 0.1170	
$GooF(F^2)$ = 0.903	$\Delta\rho_{max}$ = 0.468 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.261 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Komplexmolekül, das durch ein kristallographisches Inversionszentrum vervollständigt wird.

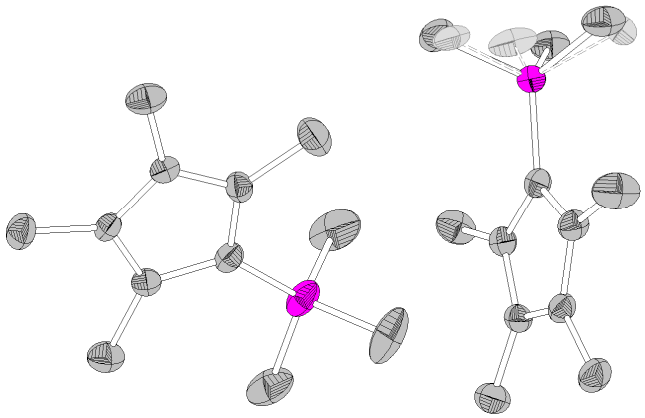
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7500(2)	1418(2)	4482(1)	35(1)	C(18)	4847(2)	520(2)	6900(2)	47(1)
C(2)	7433(2)	2629(2)	4319(1)	39(1)	C(19)	7617(2)	1400(3)	6360(2)	55(1)
C(3)	8292(2)	3226(2)	4158(2)	45(1)	C(20)	7848(2)	1821(3)	7185(2)	74(1)
C(4)	9213(2)	2621(2)	4156(2)	48(1)	C(21)	7334(3)	3011(3)	7097(2)	72(1)
C(5)	9276(2)	1421(2)	4317(2)	47(1)	C(22)	6290(2)	2838(2)	6447(2)	58(1)
C(6)	8431(2)	819(2)	4477(2)	44(1)	C(101)	1128(2)	2239(3)	7220(2)	76(1)
C(7)	3975(2)	2868(2)	4813(1)	33(1)	C(102)	1107(2)	3084(4)	7791(2)	74(1)
C(8)	3199(2)	2203(2)	5038(1)	37(1)	C(103)	537(3)	4105(4)	7611(2)	81(1)
C(9)	2241(2)	2726(2)	5054(2)	42(1)	C(104)	-41(3)	4325(3)	6859(2)	81(1)
C(10)	2042(2)	3904(2)	4846(2)	43(1)	C(105)	-45(3)	3471(4)	6279(2)	76(1)
C(11)	2808(2)	4563(2)	4608(2)	42(1)	C(106)	515(2)	2441(4)	6459(2)	70(1)
C(12)	3765(2)	4048(2)	4588(1)	36(1)	C(107)	1804(3)	1187(4)	7371(3)	111(1)
C(13)	5429(2)	-159(2)	6504(1)	36(1)	O(1)	6683(1)	801(1)	4634(1)	39(1)
C(14)	6176(2)	-942(2)	6917(2)	46(1)	O(2)	4934(1)	2415(1)	4816(1)	39(1)
C(15)	6356(2)	-1018(2)	7735(2)	53(1)	O(3)	5273(1)	-53(1)	5681(1)	33(1)
C(16)	5793(2)	-332(3)	8136(2)	53(1)	O(4)	6561(1)	1861(1)	5976(1)	42(1)
C(17)	5041(2)	441(3)	7719(2)	57(1)	Al(1)	5639(1)	1103(1)	5060(1)	33(1)

8.5.7 Nina Hillesheim

1-Trimethylphosphonio-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienid (jjs04)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: C. Lichtenberg, N. S. Hillesheim, M. Elfferding, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Organometallics*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{12}H_{21}P$	M = 196.26 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 24.9672(18) Å	b = 8.2802(6) Å	c = 24.3611(18) Å
α = 90°	β = 97.588(9)°	γ = 90°
V = 4992.2(6) Å^3	Z = 16	
D_{calc} = 1.045 Mg·m^{-3}	μ = 0.180 mm^{-1}	F(000) = 1728
farbloses Plättchen	0.42 × 0.32 × 0.16 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.69 → 26.01°
h = –30 → 30	k = –10 → 10	l = –29 → 29
23894 gemessene Reflexe	4870 unabhängige Reflexe	2474 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0877	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9284	T_{max} = 0.9734

Verfeinerung

4870 Reflexe	0 Restraints	280 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0510	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1119	
R_1 (I) = 0.1073	wR_2 (I) = 0.1274	
$GooF(F^2)$ = 0.815	$\Delta\rho_{max}$ = 0.469 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.294 e·Å^{-3}

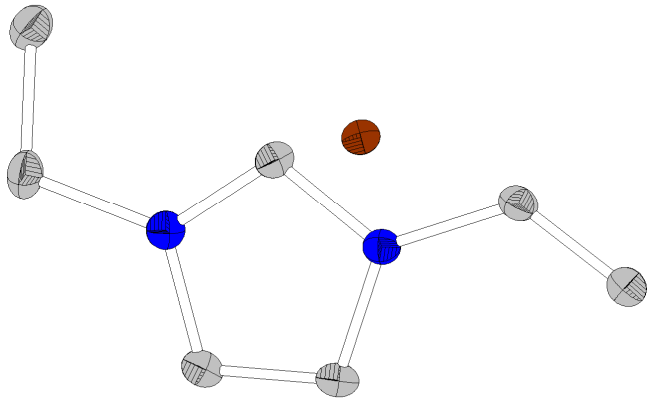
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, wobei eine PMe_3-Gruppe einer Rotationsfehlordnung unterliegt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
P(1)	1688(1)	3670(1)	7873(1)	55(1)	C(14)	617(1)	5963(3)	9151(1)	37(1)
P(2)	-179(1)	3496(1)	9091(1)	39(1)	C(15)	1163(1)	6132(3)	9365(1)	39(1)
C(1)	1690(1)	2406(3)	7310(1)	41(1)	C(16)	1343(1)	4668(3)	9632(1)	41(1)
C(2)	1883(1)	2742(3)	6794(1)	38(1)	C(17)	913(1)	3578(3)	9583(1)	44(1)
C(3)	1755(1)	1423(3)	6449(1)	36(1)	C(18)	286(1)	7251(4)	8827(2)	59(1)
C(4)	1491(1)	243(3)	6738(1)	38(1)	C(19)	1504(1)	7605(4)	9316(1)	57(1)
C(5)	1447(1)	821(3)	7265(1)	42(1)	C(20)	1895(1)	4364(4)	9946(1)	60(1)
C(6)	2202(1)	4187(4)	6639(1)	56(1)	C(21)	950(2)	1872(4)	9806(2)	80(1)
C(7)	1900(1)	1234(4)	5871(1)	55(1)	C(22)	-734(7)	4870(20)	9178(8)	56(3)
C(8)	1277(1)	-1343(4)	6499(2)	59(1)	C(23)	-300(9)	2810(40)	8391(10)	88(7)
C(9)	1168(1)	-43(5)	7689(2)	69(1)	C(24)	-344(12)	1790(30)	9479(12)	67(5)
C(10)	2004(2)	5616(4)	7791(2)	82(1)	C(22A)	-719(8)	4830(20)	8924(12)	69(5)
C(11)	1026(2)	4209(6)	7994(2)	106(2)	C(23A)	-177(8)	2240(30)	8486(11)	69(5)
C(12)	2052(2)	2932(6)	8497(2)	103(2)	C(24A)	-373(12)	2200(30)	9613(10)	61(5)
C(13)	449(1)	4365(3)	9288(1)	37(1)					

8.5.8 Benedikt Huber

3-Ethyl-1-vinylimidazoliumbromid (Huber)



Kristalldaten

$C_7\ H_{11}\ Br\ N_2$	M = 203.09 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 5.9408(3) Å	b = 10.4346(7) Å	c = 14.0848(8) Å
α = 90°	β = 99.655(5)°	γ = 90°
V = 860.75(9) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.567 Mg·m^{-3}	μ = 4.706 mm^{-1}	F(000) = 408
farbloser Block	0.18 × 0.16 × 0.14 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.44 → 26.73°
h = –7 → 7	k = –13 → 13	l = –17 → 17
5754 gemessene Reflexe	1830 unabhängige Reflexe	1508 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0297	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5599	T_{max} = 0.656

Verfeinerung

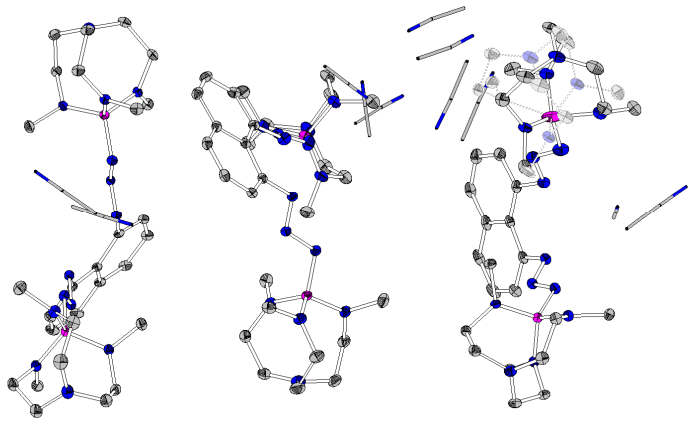
1830 Reflexe	0 Restraints	92 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0223	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0505	
R_1 (I) = 0.0320	wR_2 (I) = 0.0524	
$GooF(F^2)$ = 0.934	$\Delta\rho_{max}$ = 0.413 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.305 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Br(1)	6808(1)	-2017(1)	3352(1)	24(1)	C(3)	1619(4)	300(2)	3450(2)	25(1)
N(1)	4856(3)	1362(2)	3635(1)	21(1)	C(4)	6925(4)	1988(2)	4028(2)	24(1)
N(2)	2392(3)	380(2)	2584(1)	23(1)	C(5)	7517(4)	2272(2)	4946(2)	26(1)
C(1)	4333(4)	1018(2)	2709(2)	23(1)	C(6)	1187(4)	-154(3)	1669(2)	30(1)
C(2)	3155(4)	910(2)	4112(2)	24(1)	C(7)	2818(5)	-628(3)	1035(2)	32(1)

8.5.9 Julius Kögel

1,8-Bis(azaphosphatranylidenazido)naphthalin-Acetonitril (1:2) (JFK26)



Kristalldaten

$C_{32}H_{54}N_{16}P_2$	M = 724.85 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 11.6302(3) Å	b = 19.4832(5) Å	c = 26.1242(6) Å
α = 77.302(2)°	β = 78.079(2)°	γ = 88.134(2)°
V = 5649.7(2) Å^3	Z = 6	
D_{calc} = 1.278 Mg·m^{-3}	μ = 0.163 mm^{-1}	F(000) = 2328
grünes Plättchen	0.5 × 0.14 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.60 → 26.75°
h = –14 → 14	k = –24 → 24	l = –33 → 33
80556 gemessene Reflexe	23814 unabhängige Reflexe	15278 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0681	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9209	T_{max} = 1.0197

Verfeinerung

23814 Reflexe	36 Restraints	1582 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0452	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0943	
R_1 (I) = 0.0840	wR_2 (I) = 0.1035	
$GooF(F^2)$ = 0.885	$\Delta\rho_{max}$ = 0.801 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.458 e·Å^{-3}

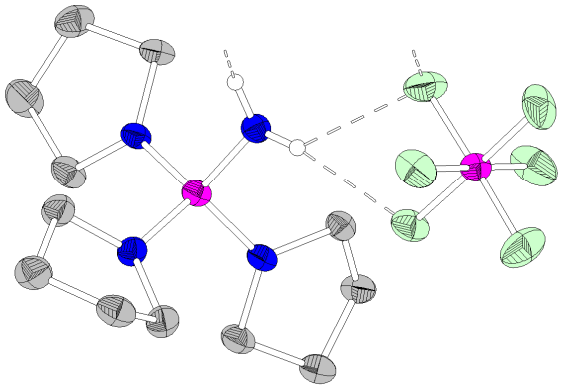
Kommentar: Die Struktur enthält drei kristallographisch unabhängige Phosphazid-Moleküle. Das im Kristall vorhandene Acetonitril ist zum Teil fehlgeordnet und in der Abbildung aus Gründen der Übersicht als Stäbchenmodell dargestellt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	1466(2)	7552(1)	1711(1)	23(1)	C(113)	-2064(2)	7933(1)	-50(1)	36(1)
C(102)	2065(2)	7295(1)	2143(1)	21(1)	C(114)	-3389(2)	7947(2)	-16(1)	40(1)
C(103)	1785(2)	6654(1)	2539(1)	20(1)	C(115)	-3319(2)	8587(1)	1142(1)	37(1)
C(104)	2429(2)	6463(1)	2936(1)	24(1)	C(116)	-3935(2)	8682(1)	666(1)	40(1)
C(105)	3356(2)	6882(1)	2971(1)	27(1)	C(117)	-3414(2)	6805(1)	1904(1)	43(1)
C(106)	3620(2)	7502(1)	2613(1)	28(1)	C(118)	-1329(2)	6722(1)	238(1)	38(1)
C(107)	2994(2)	7728(1)	2198(1)	24(1)	C(119)	-1188(2)	8813(1)	779(1)	38(1)
C(108)	3285(2)	8381(1)	1836(1)	31(1)	C(121)	-2682(2)	5956(1)	4260(1)	33(1)
C(109)	2696(2)	8608(1)	1435(1)	32(1)	C(122)	-3655(2)	5418(1)	4565(1)	39(1)
C(110)	1795(2)	8197(1)	1370(1)	29(1)	C(123)	-1302(2)	4254(1)	4463(1)	39(1)
C(111)	-4043(2)	6837(1)	1043(1)	38(1)	C(124)	-2397(2)	4408(1)	4850(1)	44(1)
C(112)	-4755(2)	7467(1)	853(1)	42(1)	C(125)	-3544(2)	4582(1)	3683(1)	34(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(126)	-3822(2)	4285(1)	4285(1)	40(1)
C(127)	-2734(2)	6367(1)	3292(1)	35(1)
C(128)	72(2)	5283(1)	4200(1)	33(1)
C(129)	-1815(2)	4085(1)	3171(1)	38(1)
C(201)	4349(2)	7485(1)	4596(1)	18(1)
C(202)	3572(2)	7578(1)	5081(1)	19(1)
C(203)	3920(2)	7616(1)	5569(1)	19(1)
C(204)	3097(2)	7770(1)	5991(1)	25(1)
C(205)	1907(2)	7858(1)	5966(1)	29(1)
C(206)	1532(2)	7788(1)	5522(1)	26(1)
C(207)	2338(2)	7643(1)	5073(1)	22(1)
C(208)	1923(2)	7570(1)	4616(1)	25(1)
C(209)	2673(2)	7443(1)	4176(1)	25(1)
C(210)	3886(2)	7409(1)	4166(1)	21(1)
C(211)	8645(2)	8241(1)	2444(1)	24(1)
C(212)	9102(2)	8983(1)	2169(1)	28(1)
C(213)	10225(2)	8785(1)	3345(1)	27(1)
C(214)	10545(2)	9088(1)	2741(1)	30(1)
C(215)	7668(2)	9744(1)	3003(1)	25(1)
C(216)	8910(2)	9938(1)	2677(1)	29(1)
C(217)	6496(2)	8204(1)	2836(1)	24(1)
C(218)	9787(2)	7502(1)	3560(1)	29(1)
C(219)	7630(2)	9454(1)	3981(1)	30(1)
C(221)	8471(2)	6017(1)	6946(1)	35(1)
C(222)	8183(2)	5768(1)	7552(1)	39(1)
C(223)	6036(2)	6734(1)	7754(1)	30(1)
C(224)	6196(2)	5993(1)	8072(1)	34(1)
C(225)	5623(2)	5194(1)	7245(1)	28(1)
C(226)	6492(2)	4984(1)	7615(1)	35(1)
C(227)	8315(2)	7314(1)	6651(1)	36(1)
C(228)	4291(2)	6774(1)	7333(1)	28(1)
C(229)	6591(2)	5411(1)	6279(1)	29(1)
C(301)	745(2)	1868(1)	2271(1)	23(1)
C(302)	1007(2)	2473(1)	1835(1)	25(1)
C(303)	2062(2)	2582(1)	1431(1)	26(1)
C(304)	2246(2)	3209(1)	1056(1)	34(1)
C(305)	1410(2)	3747(1)	1055(1)	41(1)
C(306)	389(2)	3654(1)	1418(1)	38(1)
C(307)	156(2)	3026(1)	1818(1)	31(1)
C(308)	-915(2)	2948(1)	2199(1)	36(1)
C(309)	-1154(2)	2354(1)	2590(1)	36(1)
C(310)	-317(2)	1820(1)	2629(1)	29(1)
C(311)	1565(2)	-441(1)	4424(1)	29(1)
C(312)	2247(2)	-271(1)	4823(1)	31(1)
C(313)	3267(2)	1165(1)	4145(1)	24(1)
C(314)	3873(2)	626(1)	4512(1)	29(1)
C(315)	4588(2)	-382(1)	3745(1)	26(1)
C(316)	4212(2)	-591(1)	4352(1)	32(1)
C(317)	582(2)	641(1)	4035(1)	29(1)
C(318)	4359(2)	1393(1)	3193(1)	29(1)
C(319)	3424(2)	-856(1)	3201(1)	26(1)
C(321)	7680(4)	862(3)	809(2)	38(1)
C(322)	8731(4)	1269(3)	428(2)	46(1)
C(323)	7694(4)	2529(3)	1195(2)	39(1)
C(324)	8817(5)	2192(4)	935(3)	43(2)
C(325)	7280(8)	2464(6)	-113(4)	34(2)
C(326)	8513(8)	2516(5)	5(4)	43(2)
C(327)	6006(5)	819(3)	357(2)	44(1)
C(328)	6373(8)	1643(5)	1874(4)	32(2)
C(329)	5875(5)	3227(3)	343(2)	44(1)
C(31A)	7933(4)	1286(3)	1186(2)	36(1)
C(32A)	8909(7)	1840(4)	1009(3)	47(2)
C(33A)	7273(4)	3126(3)	1087(2)	38(1)
C(34A)	8412(4)	3105(3)	678(2)	42(1)
C(35A)	7402(10)	2343(7)	-58(5)	38(3)
C(36A)	8618(9)	2273(6)	59(5)	46(3)
C(37A)	6246(5)	1213(3)	244(2)	40(1)
C(38A)	6423(11)	1514(7)	1943(5)	43(3)
C(39A)	5627(5)	3422(3)	604(2)	39(1)
C(401)	1220(2)	536(1)	1394(1)	41(1)
C(402)	1493(2)	276(1)	906(1)	41(1)
C(403)	1175(10)	5182(7)	-398(4)	127(4)
C(404)	341(11)	5144(5)	104(4)	119(4)
C(405)	2269(5)	5817(3)	1312(2)	46(1)
C(406)	1814(4)	5738(2)	859(2)	53(1)
C(407)	3932(2)	210(1)	1782(1)	39(1)
C(408)	5073(2)	-25(1)	1879(1)	38(1)
C(409)	8170(3)	7167(2)	5089(2)	36(1)
C(410)	8653(3)	7873(2)	4979(1)	30(1)
C(411)	8931(3)	5381(1)	1804(1)	58(1)
C(412)	7861(3)	5064(1)	1757(1)	56(1)
C(413)	4770(4)	5084(6)	459(3)	255(8)
C(414)	4315(4)	4838(5)	47(3)	159(5)
C(415)	8209(11)	7603(7)	5101(5)	23(3)
C(416)	8550(15)	6877(9)	5174(6)	41(4)
C(417)	1584(2)	5616(4)	1304(3)	58(3)
C(418)	2839(2)	5759(5)	1090(4)	66(3)
N(111)	633(2)	7117(1)	1612(1)	31(1)
N(112)	-187(2)	7480(1)	1416(1)	27(1)
N(113)	-908(2)	7072(1)	1276(1)	38(1)
N(114)	-3129(2)	6996(1)	1317(1)	33(1)
N(115)	-1685(2)	7401(1)	372(1)	31(1)
N(116)	-2138(2)	8292(1)	1027(1)	31(1)
N(117)	-4038(2)	8036(1)	501(1)	39(1)
N(121)	912(1)	6172(1)	2513(1)	22(1)
N(122)	232(1)	5974(1)	2973(1)	22(1)
N(123)	-521(1)	5454(1)	2983(1)	25(1)
N(124)	-2227(2)	5890(1)	3705(1)	27(1)
N(125)	-813(2)	4880(1)	4058(1)	31(1)
N(126)	-2280(2)	4635(1)	3451(1)	29(1)
N(127)	-3308(2)	4709(1)	4575(1)	38(1)
N(211)	5590(1)	7460(1)	4546(1)	20(1)
N(212)	6081(1)	7892(1)	4117(1)	18(1)
N(213)	7268(1)	7834(1)	4016(1)	20(1)
N(214)	7702(1)	8222(1)	2922(1)	20(1)
N(215)	9341(1)	8219(1)	3494(1)	22(1)
N(216)	7638(1)	9198(1)	3495(1)	21(1)
N(217)	9528(1)	9344(1)	2520(1)	26(1)
N(221)	5108(1)	7518(1)	5625(1)	20(1)
N(222)	5154(1)	7096(1)	6073(1)	20(1)
N(223)	6250(1)	7047(1)	6172(1)	22(1)
N(224)	7772(1)	6616(1)	6741(1)	27(1)
N(225)	5574(1)	6734(1)	7268(1)	23(1)
N(226)	6087(1)	5704(1)	6745(1)	22(1)
N(227)	6962(2)	5574(1)	7757(1)	34(1)
N(311)	1549(1)	1303(1)	2326(1)	23(1)
N(312)	1729(1)	1143(1)	2805(1)	22(1)
N(313)	2406(1)	564(1)	2887(1)	23(1)
N(314)	1552(1)	149(1)	3963(1)	23(1)
N(315)	3383(1)	1031(1)	3603(1)	21(1)
N(316)	3607(1)	-289(1)	3460(1)	22(1)
N(317)	3457(2)	-85(1)	4572(1)	30(1)
N(321)	2850(1)	2021(1)	1377(1)	27(1)
N(322)	3924(2)	2245(1)	1240(1)	31(1)
N(323)	4662(2)	1740(1)	1115(1)	40(1)
N(324)	6551(3)	1147(2)	703(1)	32(1)
N(325)	6663(3)	2071(2)	1324(1)	30(1)
N(326)	6351(3)	2519(2)	330(1)	34(1)
N(327)	8724(3)	1994(3)	450(2)	41(1)
N(34A)	6495(3)	1885(2)	360(2)	31(1)
N(35A)	6770(3)	1564(2)	1367(2)	28(1)
N(36A)	6243(3)	2876(2)	929(2)	31(1)
N(37A)	8659(4)	2409(3)	582(2)	39(1)
N(401)	1714(3)	67(1)	522(1)	76(1)
N(402)	-277(10)	5144(5)	515(4)	131(3)
N(403)	1420(5)	5662(2)	505(2)	83(2)
N(404)	5979(2)	-204(1)	1955(1)	50(1)
N(405)	9047(2)	8427(2)	4895(1)	40(1)
N(406)	7033(3)	4805(2)	1723(1)	87(1)
N(407)	3969(12)	4733(5)	-309(4)	194(5)
N(408)	8811(12)	6298(7)	5207(5)	61(4)
N(409)	3822(3)	5863(6)	925(4)	119(4)
P(11)	-1952(1)	7464(1)	1001(1)	29(1)
P(12)	-1443(1)	5233(1)	3551(1)	22(1)
P(21)	7953(1)	8372(1)	3484(1)	18(1)
P(22)	6386(1)	6528(1)	6732(1)	20(1)
P(31)	2715(1)	376(1)	3481(1)	18(1)
P(32)	6032(1)	1960(1)	907(1)	47(1)

P,P,P-Tris(pyrrolidino)-*P*-aminophosphonium-hexafluorophosphat (JFK147)



Kristalldaten

$C_{12}H_{26}F_6N_4P_2$	M = 402.31 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 11.2397(11) Å	b = 9.6492(8) Å	c = 16.3763(15) Å
α = 90°	β = 93.629(8)°	γ = 90°
V = 1772.5(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.508 Mg·m^{-3}	μ = 0.307 mm^{-1}	$F(000)$ = 840
farbloser Block	0.19 × 0.18 × 0.11 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.82 → 26.74°
h = –13 → 14	k = –12 → 12	l = –20 → 20
13065 gemessene Reflexe	3752 unabhängige Reflexe	1960 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1134	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9493	T_{max} = 0.9659

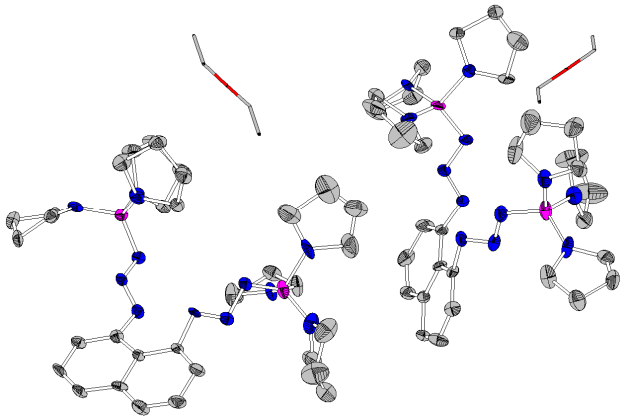
Verfeinerung

3752 Reflexe	0 Restraints	223 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atome lokalisiert, mit U_{iso}(H) = 1.5·U_{eq}(N) frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0445	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1057	
R_1 (I) = 0.0897	wR_2 (I) = 0.1164	
$GooF(F^2)$ = 0.791	Δρ$_{max}$ = 0.301 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.512 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2859(3)	-1740(3)	3339(2)	40(1)	N(1)	3106(2)	-248(2)	3235(1)	37(1)
C(2)	4090(3)	-2389(4)	3400(2)	56(1)	N(2)	2927(2)	2343(2)	3538(2)	38(1)
C(3)	4878(3)	-1415(4)	2973(3)	82(1)	N(3)	1376(2)	1453(2)	2423(1)	38(1)
C(4)	4208(3)	-116(3)	2777(2)	49(1)	N(4)	1145(2)	425(3)	3844(2)	39(1)
C(5)	3822(3)	2210(3)	4250(2)	50(1)	F(1)	8527(2)	410(2)	4366(1)	65(1)
C(6)	4017(3)	3694(3)	4538(2)	55(1)	F(2)	6742(2)	1255(3)	4635(1)	74(1)
C(7)	2816(3)	4365(3)	4366(2)	51(1)	F(3)	7084(2)	3133(2)	3836(1)	78(1)
C(8)	2393(3)	3761(3)	3548(2)	47(1)	F(4)	8856(2)	2253(2)	3561(1)	54(1)
C(9)	1860(3)	2285(3)	1756(2)	49(1)	F(5)	8402(2)	2543(2)	4868(1)	64(1)
C(10)	867(3)	2270(3)	1099(2)	46(1)	F(6)	7187(2)	990(2)	3322(1)	79(1)
C(11)	340(3)	844(3)	1165(2)	47(1)	P(1)	2141(1)	993(1)	3254(1)	34(1)
C(12)	367(3)	574(3)	2078(2)	39(1)	P(2)	7784(1)	1766(1)	4095(1)	38(1)

1,8-Bis{tris(pyrrolidino)phosphazido}naphthalin-Diethylether (1:1) (TPPN)



Kristalldaten

$C_{72}\,H_{118}\,N_{24}\,O\,P_4$	M = 1459.78 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 9.0462(15) Å	b = 17.1587(16) Å	c = 25.812(3) Å
α = 83.893(8)°	β = 85.415(11)°	γ = 77.978(11)°
V = 3889.6(8) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.246 Mg·m^{-3}	μ = 0.157 mm^{-1}	F(000) = 1572
grüne Prisma	0.1 × 0.1 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.63 → 26.77°
h = –11 → 5	k = –21 → 19	l = –32 → 32
15847 gemessene Reflexe	12126 unabhängige Reflexe	3277 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1853	C(25.00°) = 72.9 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9544	T_{max} = 0.9949

Verfeinerung

12126 Reflexe	546 Restraints	880 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1388	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.2925	
R_1 (I) = 0.3236	wR_2 (I) = 0.3854	
$GooF(F^2)$ = 0.908	$\Delta\rho_{max}$ = 0.607 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.462 e·Å^{-3}

Kommentar: Die vorgestellten Daten entstammen einer Messung, die vorzeitig abgebrochen wurde, da die Reflexintensität nicht ausreichend war. Ebenfalls aus diesem Grund sind die erreichten Zuverlässigkeitsfaktoren nicht zufriedenstellend. Für eine publikationswürdige Verfeinerung ist ein neuer Datensatz erforderlich. Die Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle des Phosphazids. Im Kristall enthaltener Diethylether ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in Stäbchendarstellung abgebildet.

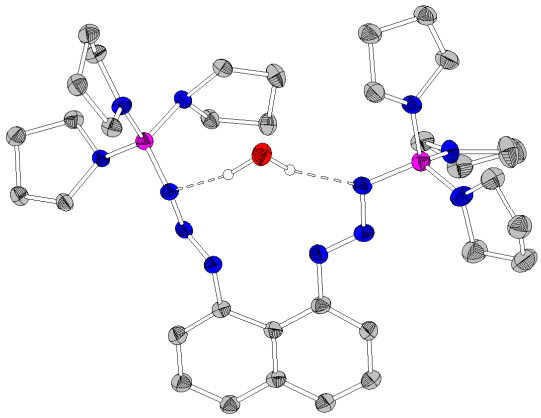
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
P(101)	6930(3)	6350(2)	4682(1)	53(1)	N(121)	9417(8)	5174(4)	3070(2)	37(2)
P(102)	7225(3)	6819(1)	2312(1)	46(1)	N(122)	8757(8)	5569(4)	2689(2)	38(2)
P(201)	6117(3)	2039(2)	2417(1)	51(1)	N(123)	8427(10)	6390(4)	2729(2)	53(2)
P(202)	3681(3)	1758(1)	242(1)	34(1)	N(124)	7576(9)	6746(3)	1679(2)	39(2)
N(111)	7475(9)	4788(4)	3826(2)	42(2)	N(125)	7102(8)	7783(4)	2382(2)	39(1)
N(112)	7504(9)	5109(4)	4251(2)	47(2)	N(126)	5593(10)	6504(4)	2410(2)	52(2)
N(113)	6552(10)	5822(5)	4252(2)	56(2)	N(211)	3063(8)	1066(3)	2188(2)	31(2)
N(114)	7158(9)	5942(5)	5259(2)	57(2)	N(212)	4171(8)	1178(4)	2410(2)	36(2)
N(115)	5477(11)	7098(5)	4661(2)	59(2)	N(213)	4520(8)	1923(4)	2233(2)	36(2)
N(116)	8479(10)	6713(5)	4561(3)	56(2)	N(214)	6604(11)	1726(6)	2981(3)	68(3)

	x	y	z	U_{eq}
N(215)	5833(12)	3053(5)	2389(3)	73(3)
N(216)	7478(9)	1664(4)	2012(2)	49(2)
N(221)	3837(9)	303(4)	1332(2)	38(2)
N(222)	3409(8)	710(3)	919(2)	31(2)
N(223)	4521(8)	1113(4)	689(2)	38(2)
N(224)	2798(8)	1498(3)	-215(2)	36(2)
N(225)	5096(9)	2107(4)	-73(2)	44(2)
N(226)	2453(9)	2439(4)	511(2)	44(2)
C(101)	8406(9)	3998(4)	3843(2)	31(2)
C(102)	9468(10)	3785(4)	3411(2)	35(2)
C(103)	9871(10)	4348(4)	3012(2)	34(2)
C(104)	10776(14)	4091(5)	2583(3)	57(3)
C(105)	11297(13)	3254(6)	2552(3)	61(3)
C(106)	11026(12)	2727(5)	2960(3)	46(2)
C(107)	10130(10)	2976(5)	3376(3)	38(2)
C(108)	9830(12)	2369(5)	3797(3)	49(3)
C(109)	8885(12)	2614(5)	4218(3)	59(3)
C(110)	8154(11)	3410(5)	4243(3)	47(2)
C(111)	6115(13)	5374(7)	5515(3)	71(3)
C(112)	6183(15)	5311(7)	6080(4)	88(4)
C(113)	6952(15)	5953(7)	6156(4)	82(3)
C(114)	7760(14)	6132(6)	5694(3)	59(3)
C(115)	5193(15)	7712(5)	5034(3)	64(3)
C(116)	4300(17)	8476(7)	4766(4)	90(4)
C(117)	3480(20)	8179(9)	4363(5)	122(6)
C(118)	4564(18)	7368(9)	4220(4)	103(4)
C(119)	8562(18)	7246(8)	4118(4)	102(5)
C(120)	10194(12)	7147(6)	3904(3)	59(3)
C(121)	10810(20)	6584(10)	4245(6)	164(6)
C(122)	10041(14)	6171(7)	4608(4)	69(3)
C(123)	7595(13)	5962(5)	1479(3)	52(3)
C(124)	9170(14)	5698(6)	1210(4)	74(3)
C(125)	10067(14)	6263(7)	1326(4)	74(4)
C(126)	8861(13)	7029(6)	1423(3)	59(3)
C(127)	6122(15)	8419(5)	2080(3)	75(3)
C(128)	6474(14)	9167(6)	2274(3)	67(3)
C(129)	6510(20)	8940(7)	2808(4)	96(5)
C(130)	7431(15)	8038(5)	2843(3)	65(3)
C(131)	4277(14)	6693(6)	2072(3)	61(3)
C(132)	2956(17)	6673(7)	2427(4)	92(4)
C(133)	3500(20)	6466(13)	2925(5)	136(6)
C(134)	5055(13)	6296(6)	2955(3)	56(3)
C(201)	2621(10)	327(4)	2411(2)	30(2)
C(202)	2276(9)	-191(4)	2079(2)	29(2)
C(203)	2731(10)	-198(5)	1540(2)	35(2)
C(204)	2297(11)	-685(5)	1224(3)	38(2)
C(205)	1409(12)	-1245(5)	1445(3)	50(3)
C(206)	1023(13)	-1299(5)	1960(3)	51(3)
C(207)	1486(11)	-814(4)	2304(3)	42(2)
C(208)	1117(14)	-872(5)	2835(3)	59(3)
C(209)	1500(13)	-403(5)	3148(3)	59(3)
C(210)	2231(12)	256(5)	2933(3)	50(3)
C(211)	7708(17)	976(6)	3102(3)	79(4)
C(212)	7360(19)	638(8)	3662(4)	99(4)
C(213)	5590(30)	1087(11)	3709(6)	135(6)
C(214)	5570(20)	1935(9)	3436(4)	109(5)
C(215)	6720(20)	3472(9)	2692(5)	103(4)
C(216)	6390(20)	4234(8)	2471(5)	115(5)
C(217)	5670(30)	4335(13)	2080(8)	188(8)
C(218)	5140(30)	3531(9)	1970(6)	128(6)
C(219)	9002(12)	1835(6)	1961(3)	59(3)
C(220)	9582(12)	1668(5)	1419(3)	55(3)
C(221)	8885(12)	983(5)	1336(3)	53(3)
C(222)	7271(12)	1181(6)	1608(3)	62(3)
C(223)	1279(11)	1272(5)	-108(3)	43(2)
C(224)	1476(11)	465(5)	-332(3)	47(2)
C(225)	2609(11)	551(6)	-801(3)	50(3)
C(226)	3751(9)	946(5)	-595(2)	40(2)
C(227)	4740(13)	2817(6)	-463(3)	62(3)
C(228)	6299(14)	2987(6)	-612(4)	68(3)
C(229)	7223(16)	2690(6)	-166(4)	78(4)
C(230)	6595(13)	1962(6)	67(3)	59(3)
C(231)	1160(14)	3040(6)	256(3)	62(3)
C(232)	1202(14)	3785(5)	496(3)	59(3)
C(233)	1473(13)	3493(5)	1063(3)	56(3)
C(234)	2770(12)	2728(5)	1006(3)	46(2)
C(31)	5950(40)	4774(14)	284(7)	172(8)
C(32)	5650(50)	4460(20)	732(11)	263(15)
C(33)	1190(30)	10473(14)	4916(7)	169(8)
C(34)	2330(40)	10514(17)	4535(9)	214(11)
O(31)	5000	5000	0	252(13)
O(32)	0	10000	5000	333(19)

1,8-Bis{tris(pyrrolidino)phosphazido}naphthalin-Monohydrat (TPPN-2N2_2)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: J. Kögel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{34}\,H_{56}\,N_{12}\,O\,P_2$	M = 710.85 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
a = 14.0208(5) Å	b = 14.2409(4) Å	c = 18.2958(5) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3653.10(19) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.292 Mg·m^{-3}	μ = 0.166 mm^{-1}	F(000) = 1528
hellgrünes Plättchen	0.42 × 0.14 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.81 → 26.76°
h = –17 → 17	k = –18 → 17	l = –22 → 23
40040 gemessene Reflexe	7744 unabhängige Reflexe	4874 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0725	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8859	T_{max} = 1.0741

Verfeinerung

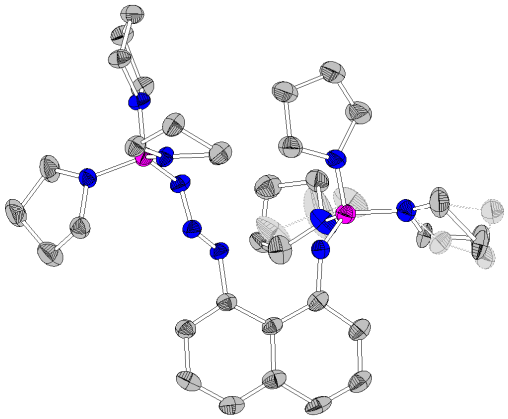
7744 Reflexe	0 Restraints	448 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome lokalisiert, mit U_{iso}(H) = 1.5·U_{eq}(O) frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0399	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0789	
R_1 (I) = 0.0664	wR_2 (I) = 0.0846	
$GooF(F^2)$ = 0.789	Δρ$_{max}$ = 0.399 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.297 e·Å^{-3}
x = –0.01(8)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	273(2)	4471(2)	8064(2)	35(1)	C(26)	-2254(3)	2252(2)	11778(2)	72(1)
C(2)	-409(2)	3722(2)	8119(1)	35(1)	C(27)	-3497(2)	3385(3)	10383(2)	68(1)
C(3)	-1019(2)	3559(2)	8733(2)	40(1)	C(28)	-4497(3)	3239(3)	10588(2)	76(1)
C(4)	-1682(2)	2839(2)	8699(2)	46(1)	C(29)	-4756(2)	4107(3)	11006(2)	64(1)
C(5)	-1748(2)	2241(2)	8094(2)	51(1)	C(30)	-3868(2)	4320(2)	11439(2)	55(1)
C(6)	-1126(2)	2347(2)	7519(2)	47(1)	C(31)	-1832(3)	4456(2)	12592(2)	56(1)
C(7)	-455(2)	3081(2)	7515(2)	39(1)	C(32)	-1654(2)	5353(2)	13025(2)	52(1)
C(8)	167(2)	3177(2)	6908(2)	40(1)	C(33)	-1263(3)	6056(2)	12470(2)	61(1)
C(9)	807(2)	3893(2)	6887(2)	46(1)	C(34)	-1724(2)	5776(2)	11777(2)	51(1)
C(10)	855(2)	4533(2)	7464(2)	43(1)	N(11)	283(2)	5230(2)	8583(1)	37(1)
C(11)	3115(2)	6304(2)	8423(1)	38(1)	N(12)	1134(2)	5359(1)	8825(1)	36(1)
C(12)	4165(2)	6246(2)	8210(1)	43(1)	N(13)	1182(2)	6165(2)	9239(1)	36(1)
C(13)	4666(2)	6465(2)	8924(2)	45(1)	N(14)	3094(2)	5966(1)	9191(1)	34(1)
C(14)	4083(2)	5923(2)	9481(2)	40(1)	N(15)	2130(2)	7295(1)	10019(1)	38(1)
C(15)	2885(2)	7677(2)	10496(2)	45(1)	N(16)	2327(2)	5562(1)	10424(1)	35(1)
C(16)	2464(2)	8623(2)	10731(2)	48(1)	N(21)	-920(2)	4143(2)	9359(1)	47(1)
C(17)	1932(2)	8942(2)	10053(2)	47(1)	N(22)	-1399(2)	3842(2)	9902(1)	40(1)
C(18)	1509(2)	8052(2)	9725(2)	41(1)	N(23)	-1314(2)	4393(2)	10503(1)	42(1)
C(19)	1695(2)	5729(2)	11071(2)	43(1)	N(24)	-1625(2)	2963(2)	11432(1)	44(1)
C(20)	1290(2)	4769(2)	11286(2)	49(1)	N(25)	-3097(2)	3931(2)	11004(1)	52(1)
C(21)	1468(2)	4148(2)	10620(2)	45(1)	N(26)	-1794(2)	4749(2)	11828(1)	43(1)
C(22)	2399(2)	4529(2)	10321(2)	40(1)	P(1)	2162(1)	6230(1)	9695(1)	35(1)
C(23)	-653(2)	2592(2)	11360(2)	47(1)	P(2)	-1959(1)	4002(1)	11166(1)	39(1)
C(24)	-843(2)	1550(2)	11258(2)	61(1)	O(1)	-361(1)	6195(2)	10300(1)	50(1)
C(25)	-1665(2)	1364(2)	11798(2)	60(1)					

1-Tris(pyrrolidino)phosphazido-8-tris(pyrrolidino)phosphazenidonaphthalin (TPPN-1N2)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: J. Kögel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{34}H_{54}N_{10}P_2$	M = 664.81 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 10.2243(7) Å	b = 15.7766(10) Å	c = 21.7725(18) Å
α = 90°	β = 96.716(6)°	γ = 90°
V = 3487.9(4) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.266 Mg·m^{-3}	μ = 0.165 mm^{-1}	F(000) = 1432
gelber, irregulärer Block	0.25 × 0.15 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.63 → 26.77°
h = –10 → 12	k = –19 → 19	l = –27 → 27
22575 gemessene Reflexe	7348 unabhängige Reflexe	2944 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1319	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9452	T_{max} = 1.0895

Verfeinerung

7348 Reflexe	0 Restraints	471 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0750	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1457	
R_1 (I) = 0.1836	wR_2 (I) = 0.1909	
$GooF(F^2)$ = 0.902	$\Delta\rho_{max}$ = 0.275 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.504 e·Å^{-3}

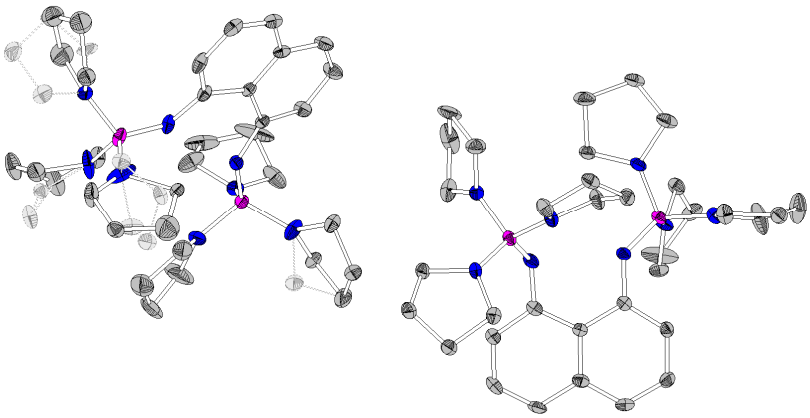
Kommentar: Zwei der Pyrrolidinsubstituenten sind fehlgeordnet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6704(4)	7333(3)	2845(2)	49(1)	C(21A)	9050(30)	9480(20)	4022(11)	116(11)
C(2)	6636(4)	7698(3)	2230(2)	44(1)	C(22)	8191(6)	8917(4)	3617(3)	76(2)
C(3)	5975(4)	8462(3)	2043(2)	44(1)	C(23)	3377(5)	11442(3)	3397(2)	53(1)
C(4)	5894(5)	8735(3)	1433(2)	50(1)	C(24)	2627(5)	12126(3)	3687(2)	58(1)
C(5)	6495(5)	8263(4)	990(2)	61(1)	C(25)	1217(5)	11808(3)	3621(2)	58(1)
C(6)	7177(5)	7547(3)	1161(2)	60(1)	C(26)	1076(5)	11439(3)	2969(2)	55(1)
C(7)	7274(5)	7240(3)	1775(2)	54(1)	C(27)	1327(5)	8947(3)	2527(2)	53(1)
C(8)	7990(5)	6495(3)	1938(3)	61(1)	C(28)	55(5)	8571(3)	2208(3)	61(1)
C(9)	8096(5)	6185(3)	2520(3)	65(1)	C(29)	-767(5)	9347(3)	2024(3)	61(1)
C(10)	7447(5)	6599(3)	2966(2)	58(1)	C(30)	224(4)	9949(3)	1790(2)	54(1)
C(11)	4131(6)	8783(4)	3840(2)	77(2)	C(31)	2892(5)	10593(3)	1161(2)	57(1)
C(12)	3467(8)	9304(5)	4282(3)	101(2)	C(32)	4027(7)	11056(4)	959(3)	81(2)
C(13)	3629(7)	8875(4)	4870(3)	87(2)	C(33)	3735(8)	11964(4)	1163(3)	96(2)
C(14)	4865(7)	8382(5)	4885(2)	90(2)	C(34)	3243(7)	11835(3)	1788(3)	81(2)
C(15)	5754(9)	6406(4)	4563(3)	102(2)	N(11)	5967(4)	7674(2)	3282(2)	47(1)
C(16)	6970(20)	5663(13)	4630(13)	68(7)	N(12)	5051(4)	8241(3)	4233(2)	58(1)
C(17)	8162(13)	6075(8)	5033(7)	68(4)	N(13)	6714(5)	7085(3)	4509(2)	69(1)
C(18)	8235(19)	6960(9)	4731(8)	65(4)	N(14)	7669(5)	8448(3)	4098(2)	75(1)
C(16A)	6119(19)	5624(10)	4892(7)	95(5)	N(21)	5513(4)	9026(2)	2484(2)	45(1)
C(17A)	7510(20)	5615(18)	4667(12)	85(8)	N(22)	4391(4)	9358(2)	2271(2)	46(1)
C(18A)	7881(16)	6542(12)	4652(8)	72(5)	N(23)	4036(4)	9968(2)	2661(2)	46(1)
C(19)	7960(20)	9108(10)	4642(6)	67(4)	N(24)	2382(4)	11038(2)	2938(2)	48(1)
C(20)	8439(16)	9909(9)	4380(8)	82(6)	N(25)	1460(3)	9751(2)	2187(2)	44(1)
C(21)	9220(20)	9594(14)	3861(11)	55(5)	N(26)	2638(4)	10992(2)	1755(2)	45(1)
C(19A)	8453(16)	8508(17)	4727(6)	111(7)	P(1)	6360(1)	7835(1)	3985(1)	55(1)
C(20A)	9340(20)	9106(14)	4637(8)	182(13)	P(2)	2667(1)	10412(1)	2380(1)	45(1)

1,8-Bis{tris(pyrrolidino)phosphazenido}naphthalin (TPPN-2N2)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: J. Kögel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{34}H_{54}N_8P_2$	M = 636.79 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.3654(4) Å	b = 17.0305(4) Å	c = 32.3096(13) Å
α = 90°	β = 100.712(3)°	γ = 90°
V = 6685.5(4) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.265 Mg·m^{-3}	μ = 0.168 mm^{-1}	F(000) = 2752
hellgelbes Prisma	0.3 × 0.15 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.28 → 26.73°
h = –13 → 15	k = –21 → 21	l = –40 → 40
44660 gemessene Reflexe	14170 unabhängige Reflexe	6367 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0792	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9642	T_{max} = 0.9901

Verfeinerung

14170 Reflexe	48 Restraints	896 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0525	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0874	
R_1 (I) = 0.1365	wR_2 (I) = 0.1025	
$GooF(F^2)$ = 0.773	$\Delta\rho_{max}$ = 0.390 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.321 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. Einige der Pyrrolidinsubstituenten sind fehlgeordnet oder besitzen hohe Beweglichkeit, zur Verfeinerung wurden zum Teil ISOR-Restraints verwendet.

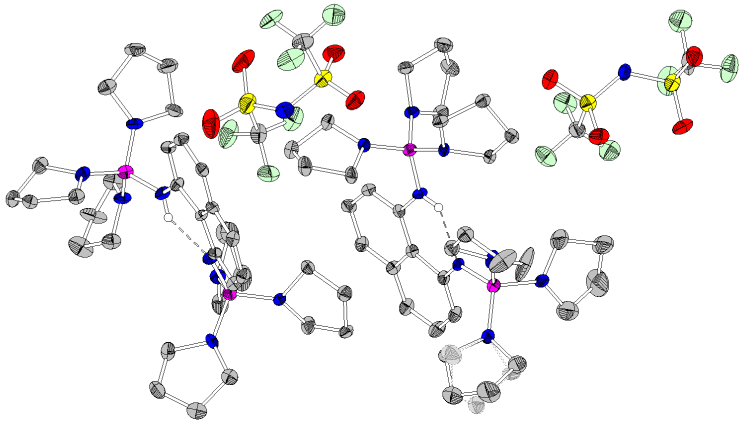
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	8096(2)	6216(2)	5480(1)	25(1)	C(118)	10226(3)	7333(2)	5880(1)	35(1)
C(102)	7138(2)	6551(2)	5215(1)	23(1)	C(119)	11159(3)	5321(2)	6335(2)	76(1)
C(103)	6140(2)	6778(2)	5359(1)	27(1)	C(120)	11467(3)	4527(2)	6431(2)	78(2)
C(104)	5352(2)	7208(2)	5087(1)	29(1)	C(121)	10449(3)	4038(2)	6314(1)	39(1)
C(105)	5453(3)	7378(2)	4672(1)	35(1)	C(122)	9495(3)	4598(2)	6290(1)	43(1)
C(106)	6330(3)	7101(2)	4519(1)	39(1)	C(123)	4714(3)	7514(2)	6330(1)	48(1)
C(107)	7177(3)	6676(2)	4780(1)	31(1)	C(124)	5011(4)	7672(2)	6793(2)	77(2)
C(108)	8066(3)	6380(2)	4608(1)	45(1)	C(125)	4426(4)	7028(2)	6978(1)	73(2)
C(109)	8906(3)	5982(2)	4854(1)	41(1)	C(126)	4396(3)	6325(2)	6679(1)	47(1)
C(110)	8930(2)	5912(2)	5287(1)	29(1)	C(127)	2857(2)	6525(2)	5529(1)	34(1)
C(111)	7962(3)	6801(2)	6793(1)	43(1)	C(128)	2073(3)	6203(2)	5149(1)	43(1)
C(112)	7826(3)	6632(2)	7246(1)	52(1)	C(129)	2845(3)	5928(2)	4862(1)	36(1)
C(113)	8946(3)	6318(2)	7449(1)	39(1)	C(130)	3799(3)	5568(2)	5171(1)	32(1)
C(114)	9270(3)	5816(2)	7109(1)	45(1)	C(131)	4540(3)	4637(2)	6123(1)	40(1)
C(115)	10810(3)	7250(2)	6636(1)	36(1)	C(132)	5258(3)	4018(2)	6384(1)	39(1)
C(116)	11639(3)	7710(2)	6450(1)	42(1)	C(133)	6405(3)	4183(2)	6297(1)	50(1)
C(117)	10955(4)	8021(3)	6048(1)	85(2)	C(134)	6429(3)	5065(2)	6291(1)	47(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(201)	1929(2)	9827(2)	6835(1)	25(1)
C(202)	1213(2)	9406(2)	7070(1)	24(1)
C(203)	14(3)	9453(2)	6985(1)	30(1)
C(204)	-549(3)	8948(2)	7213(1)	39(1)
C(205)	-25(3)	8458(2)	7534(1)	39(1)
C(206)	1080(3)	8446(2)	7636(1)	36(1)
C(207)	1723(3)	8917(2)	7411(1)	30(1)
C(208)	2880(3)	8886(2)	7533(1)	42(1)
C(209)	3529(3)	9346(2)	7334(1)	46(1)
C(210)	3055(3)	9801(2)	6992(1)	35(1)
C(211)	102(3)	10504(2)	5644(1)	59(1)
C(212)	-642(4)	10960(3)	5316(1)	81(2)
C(213)	130(4)	11527(3)	5162(1)	95(2)
C(214)	1092(5)	11665(4)	5503(1)	110(2)
C(215)	3796(13)	10573(6)	5725(5)	41(4)
C(15A)	3151(9)	10507(4)	5500(3)	48(3)
C(216)	3867(4)	9883(3)	5394(1)	76(2)
C(217)	3489(3)	9155(2)	5583(1)	51(1)
C(218)	3264(3)	9418(2)	6000(1)	39(1)
C(219)	3904(3)	11604(2)	6472(1)	59(1)
C(220)	3957(5)	12144(3)	6864(1)	98(2)
C(221)	3003(5)	12677(3)	6742(1)	85(2)
C(222)	2123(4)	12131(2)	6530(1)	63(1)
C(223)	-1562(5)	8832(4)	6071(2)	29(2)
C(224)	-2256(9)	8487(7)	5700(4)	86(4)
C(225)	-3365(6)	8822(4)	5643(2)	37(2)
C(226)	-3348(6)	9449(5)	5963(3)	59(3)
C(23A)	-2240(7)	9513(4)	5727(2)	48(2)
C(24A)	-2601(8)	8729(5)	5571(2)	41(2)
C(25A)	-2599(5)	8255(3)	5973(2)	33(2)
C(26A)	-3029(5)	8855(4)	6257(2)	36(2)
C(227)	-3327(6)	9368(4)	6979(2)	45(2)
C(228)	-3316(8)	9424(6)	7444(3)	67(3)
C(229)	-3351(9)	10162(7)	7508(3)	63(3)
C(230)	-2637(10)	10718(8)	7220(4)	73(4)
C(27A)	-3749(5)	10212(5)	6823(2)	47(2)
C(28A)	-3976(6)	10737(5)	7184(2)	55(2)
C(29A)	-3040(5)	10605(4)	7523(2)	29(2)
C(30A)	-2101(9)	10533(5)	7285(2)	54(2)
C(231)	-2948(6)	11376(4)	6208(3)	49(2)
C(232)	-2740(5)	12222(3)	6277(2)	59(2)
C(31A)	-2837(8)	11400(6)	6047(3)	31(2)
C(32A)	-2497(8)	12108(5)	5844(3)	51(3)
C(233)	-1494(3)	12343(2)	6198(1)	64(1)
C(234)	-992(3)	11606(2)	6423(1)	41(1)
N(111)	8191(2)	6224(2)	5911(1)	28(1)
N(112)	8777(2)	6219(2)	6717(1)	34(1)
N(113)	10072(2)	6926(2)	6262(1)	33(1)
N(114)	9986(2)	5391(2)	6310(1)	32(1)
N(121)	5953(2)	6586(2)	5756(1)	35(1)
N(122)	4656(2)	6663(1)	6294(1)	30(1)
N(123)	3818(2)	6007(1)	5567(1)	28(1)
N(124)	5317(2)	5273(1)	6072(1)	31(1)
N(211)	1506(2)	10217(2)	6468(1)	29(1)
N(212)	1052(2)	11028(2)	5800(1)	40(1)
N(213)	2971(3)	10242(2)	5945(1)	49(1)
N(214)	2714(2)	11535(2)	6322(1)	35(1)
N(221)	-529(2)	9997(1)	6705(1)	33(1)
N(222)	-2405(3)	9519(2)	6187(1)	64(1)
N(223)	-2636(2)	10143(2)	6880(1)	41(1)
N(224)	-1849(2)	11003(2)	6314(1)	54(1)
P(11)	9221(1)	6190(1)	6270(1)	28(1)
P(12)	4985(1)	6163(1)	5900(1)	28(1)
P(21)	2061(1)	10714(1)	6162(1)	28(1)
P(22)	-1782(1)	10133(1)	6541(1)	33(1)

1-{Tris(pyrrolidino)phosphoranylideniminio}-8-{tris(pyrrolidino)phosphazenido}-naphthalin-bis(trifluormethansulfonyl)imid (JFK61)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: J. Kögel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{36}\,H_{55}\,F_6\,N_9\,O_4\,P_2\,S_2$	M = 917.95 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $Pca2_1$
a = 17.6867(8) Å	b = 17.8745(6) Å	c = 26.9816(8) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 8530.0(5) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.430 Mg·m^{-3}	μ = 0.276 mm^{-1}	F(000) = 3856
farbloser Block	0.28 × 0.28 × 0.22 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.62 → 26.77°
h = –22 → 22	k = –22 → 19	l = –33 → 33
42020 gemessene Reflexe	17843 unabhängige Reflexe	7383 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0653	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.92	T_{max} = 0.9455

Verfeinerung

17843 Reflexe	82 Restraints	1099 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atome lokalisiert, mit d(N–H) = 0.85 Å verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0469	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0893	
R_1 (I) = 0.1053	wR_2 (I) = 0.0994	
$GooF(F^2)$ = 0.680	$\Delta\rho_{max}$ = 0.801 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.298 e·Å^{-3}
x = 0.30(6)		

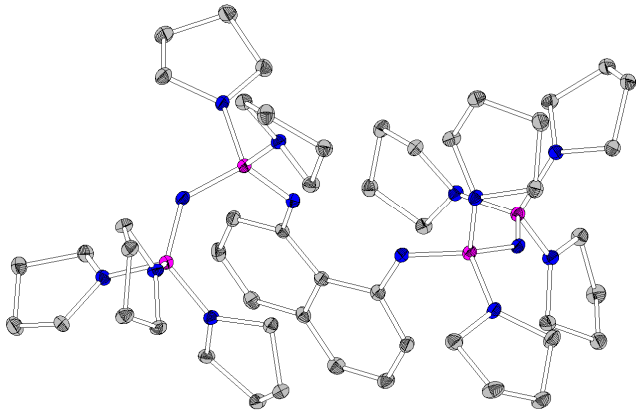
Kommentar: Die Struktur enthält zwei unabhängige Formeleinheiten des Salzes, einer der Pyrrolidinsubstituenten ist fehlgeordnet. Es wurden einige Restraints für die Verfeinerung eingesetzt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(31)	2679(3)	9342(4)	9901(2)	60(2)	C(110)	6146(2)	6856(3)	10071(2)	32(1)
C(32)	856(3)	7328(4)	9362(3)	59(2)	C(111)	6144(3)	5007(3)	10328(2)	47(1)
C(41)	2904(3)	12121(3)	7012(2)	50(2)	C(112)	6324(3)	4337(3)	10640(2)	48(1)
C(42)	2334(4)	14333(4)	6749(3)	71(2)	C(113)	5553(3)	4001(3)	10777(2)	52(2)
C(101)	5889(2)	6495(3)	9663(2)	32(1)	C(114)	5068(3)	4688(3)	10857(2)	47(2)
C(102)	6303(2)	6523(2)	9200(2)	26(1)	C(115)	4502(3)	6437(3)	11040(2)	52(2)
C(103)	6034(3)	6208(3)	8742(2)	32(1)	C(116)	4204(3)	7211(4)	11154(2)	60(2)
C(104)	6513(3)	6202(3)	8337(2)	40(1)	C(117)	3647(4)	7367(4)	10746(2)	76(2)
C(105)	7228(3)	6540(3)	8357(2)	37(1)	C(118)	3971(3)	6987(3)	10301(2)	47(2)
C(106)	7472(3)	6877(3)	8776(2)	34(1)	C(119)	3303(2)	5194(3)	10105(2)	49(2)
C(107)	7024(2)	6892(3)	9203(2)	31(1)	C(120)	3031(3)	4457(4)	9933(3)	75(2)
C(108)	7270(2)	7253(3)	9640(2)	31(1)	C(121)	3706(3)	4032(4)	9763(3)	73(2)
C(109)	6837(2)	7251(3)	10062(2)	35(1)	C(122)	4235(3)	4608(3)	9594(2)	49(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(123)	3610(2)	6228(3)	8756(2)	50(2)
C(124)	2752(3)	6038(4)	8739(3)	75(2)
C(125)	2662(3)	5702(4)	8222(3)	73(2)
C(126)	3346(3)	5211(3)	8176(2)	59(2)
C(127)	4437(3)	6366(3)	7340(2)	46(2)
C(128)	4890(3)	6896(3)	7005(2)	37(1)
C(129)	5333(3)	7398(3)	7371(2)	40(1)
C(130)	5083(3)	7152(3)	7880(2)	35(1)
C(131)	5465(3)	4860(3)	7505(2)	50(2)
C(132)	5557(4)	4026(4)	7455(2)	68(2)
C(133)	5458(3)	3714(3)	7940(2)	60(2)
C(134)	4884(4)	4212(3)	8192(2)	63(2)
C(201)	3859(2)	8868(3)	7657(2)	28(1)
C(202)	3691(2)	8543(3)	7190(2)	28(1)
C(203)	4076(2)	8731(3)	6718(2)	31(1)
C(204)	3811(2)	8412(3)	6294(2)	35(1)
C(205)	3230(3)	7887(3)	6283(2)	45(1)
C(206)	2894(2)	7672(3)	6708(2)	39(1)
C(207)	3102(2)	7986(3)	7166(2)	32(1)
C(208)	2734(2)	7766(3)	7612(2)	37(1)
C(209)	2925(3)	8074(3)	8065(2)	39(1)
C(210)	3479(2)	8648(3)	8079(2)	32(1)
C(211)	5885(3)	8999(3)	8413(2)	41(1)
C(212)	6043(3)	8492(3)	8853(2)	47(2)
C(213)	5272(3)	8365(3)	9084(2)	45(1)
C(214)	4911(3)	9125(3)	9048(2)	38(1)
C(215)	4123(3)	10710(3)	8916(2)	40(1)
C(216)	3670(3)	11420(3)	8820(2)	55(2)
C(217)	2995(3)	11124(3)	8550(2)	51(2)
C(218)	3296(3)	10508(3)	8212(2)	45(1)
C(219)	5918(2)	10872(3)	8214(2)	36(1)
C(220)	5823(3)	11679(3)	8073(2)	38(1)
C(221)	5636(3)	11629(3)	7529(2)	36(1)
C(222)	5104(3)	10988(3)	7497(2)	35(1)
C(223)	6318(2)	9585(3)	6981(2)	41(1)
C(224)	7037(2)	10058(3)	7019(2)	42(1)
C(225)	7194(3)	10285(5)	6497(2)	87(3)
C(226)	6432(3)	10414(5)	6281(3)	100(3)
C(227)	4534(5)	10849(4)	6187(3)	99(3)
C(228)	4119(5)	11315(5)	5797(3)	102(3)
C(229)	3841(5)	10745(5)	5487(3)	119(3)
C(230)	4422(4)	10106(4)	5482(3)	86(2)
C(231)	5814(7)	9030(6)	5423(4)	82(3)
C(232)	6390(7)	8414(7)	5412(4)	107(4)
C(233)	6145(4)	7835(4)	5648(3)	74(2)
C(234)	5565(4)	8107(4)	6038(3)	40(2)
C(31A)	5291(12)	8751(13)	5375(8)	42(6)
C(32A)	5520(13)	7938(12)	5363(9)	56(7)
C(34A)	6117(18)	8294(16)	6022(11)	75(9)
N(3)	2120(3)	8187(3)	9408(2)	69(1)
N(4)	3340(2)	13532(2)	7180(2)	45(1)
N(111)	5209(2)	6067(2)	9674(2)	34(1)
N(112)	5347(2)	5219(2)	10462(2)	39(1)
N(113)	4409(2)	6363(2)	10495(2)	38(1)
N(114)	4073(2)	5256(2)	9906(2)	38(1)
N(121)	5277(2)	5956(2)	8716(1)	32(1)
N(122)	3950(2)	5610(2)	8457(2)	38(1)
N(123)	4885(2)	6358(2)	7804(1)	29(1)
N(124)	4969(2)	4949(2)	7946(2)	44(1)
N(211)	4388(2)	9464(2)	7677(2)	30(1)
N(212)	5173(2)	9409(2)	8564(1)	32(1)
N(213)	4008(2)	10249(2)	8463(1)	34(1)
N(214)	5323(2)	10478(2)	7915(1)	29(1)
N(221)	4714(2)	9201(2)	6743(1)	26(1)
N(222)	5903(2)	9933(2)	6563(1)	37(1)
N(223)	4801(2)	10169(2)	5958(1)	36(1)
N(224)	5438(2)	8889(2)	5887(2)	43(1)
O(31)	1311(2)	9387(3)	9523(2)	72(1)
O(32)	2434(2)	9331(2)	8966(1)	67(1)
O(33)	1194(3)	8035(3)	10143(2)	94(1)
O(34)	2070(3)	7003(3)	9847(2)	107(2)
O(41)	3814(2)	12503(2)	7698(2)	61(1)
O(42)	4253(2)	12578(2)	6822(1)	58(1)
O(43)	3706(2)	14739(2)	6800(2)	64(1)
O(44)	3387(2)	13693(2)	6246(1)	64(1)
F(31)	2417(2)	9129(2)	10341(1)	69(1)
F(32)	2718(2)	10092(2)	9909(2)	95(1)
F(33)	3370(2)	9093(3)	9853(1)	91(1)
F(34)	1107(2)	7035(2)	8934(1)	79(1)
F(35)	444(3)	6838(2)	9578(2)	110(2)
F(36)	409(2)	7899(2)	9220(1)	78(1)
F(41)	2635(2)	12274(2)	6568(1)	74(1)
F(42)	3120(2)	11414(2)	7019(1)	72(1)
F(43)	2328(2)	12172(2)	7329(1)	73(1)
F(44)	1861(2)	13776(3)	6728(2)	99(1)
F(45)	2206(2)	14703(2)	7186(2)	97(1)
F(46)	2160(2)	14806(3)	6383(2)	92(1)
P(11)	4779(1)	5731(1)	10140(1)	37(1)
P(12)	4799(1)	5727(1)	8237(1)	37(1)
P(21)	4714(1)	9899(1)	8159(1)	31(1)
P(22)	5185(1)	9520(1)	6293(1)	32(1)
S(31)	2041(1)	9074(1)	9398(1)	52(1)
S(32)	1623(1)	7662(1)	9740(1)	70(1)
S(41)	3685(1)	12723(1)	7191(1)	49(1)
S(42)	3314(1)	14059(1)	6721(1)	50(1)

1,8-Bis[*P*-{*P'*,*P'*,*P'*-tris(pyrrolidino)phosphazenido}-*P*,*P*-bis(pyrrolidino)phosphazenido]naphthalin (P2-TPPN)



Kristalldaten

$C_{50}H_{86}N_{14}P_4$	M = 1007.21 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 12.5184(6) Å	b = 14.6995(5) Å	c = 28.0986(12) Å
α = 90°	β = 98.583(4)°	γ = 90°
V = 5112.6(4) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.309 Mg·m^{-3}	μ = 0.199 mm^{-1}	F(000) = 2176
farbloser Block	0.18 × 0.18 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.47 → 26.77°
h = –15 → 15	k = –18 → 18	l = –35 → 35
21216 gemessene Reflexe	5410 unabhängige Reflexe	3430 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0639	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8774	T_{max} = 1.1487

Verfeinerung

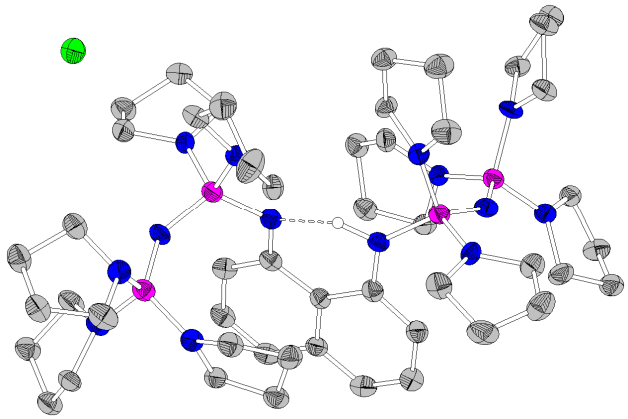
5410 Reflexe	0 Restraints	308 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0323	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0604	
R_1 (I) = 0.0644	wR_2 (I) = 0.0646	
$GooF(F^2)$ = 0.767	$\Delta\rho_{max}$ = 0.270 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.280 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül, das durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9393(1)	1613(1)	2086(1)	20(1)	C(19)	12125(1)	917(1)	1923(1)	22(1)
C(2)	10000	2077(2)	2500	20(1)	C(20)	13036(2)	1552(1)	2122(1)	25(1)
C(3)	10000	3060(2)	2500	21(1)	C(21)	12499(2)	2491(1)	2065(1)	24(1)
C(4)	9341(2)	3550(1)	2133(1)	26(1)	C(22)	11649(1)	2412(1)	1609(1)	22(1)
C(5)	8711(2)	3100(1)	1772(1)	25(1)	C(23)	11428(2)	2118(1)	339(1)	25(1)
C(6)	8740(1)	2147(1)	1747(1)	22(1)	C(24)	10868(2)	2932(1)	64(1)	31(1)
C(7)	9287(2)	-1571(1)	1260(1)	25(1)	C(25)	9673(2)	2753(1)	53(1)	26(1)
C(8)	10164(2)	-2308(1)	1345(1)	31(1)	C(26)	9632(2)	2338(1)	546(1)	23(1)
C(9)	10686(2)	-2163(1)	1866(1)	26(1)	N(1)	9477(1)	684(1)	2031(1)	19(1)
C(10)	10635(2)	-1137(1)	1916(1)	25(1)	N(2)	9747(1)	526(1)	1082(1)	20(1)
C(11)	7397(1)	131(1)	820(1)	30(1)	N(3)	9548(1)	-915(1)	1660(1)	21(1)
C(12)	6242(2)	403(1)	850(1)	31(1)	N(4)	7909(1)	110(1)	1321(1)	22(1)
C(13)	6025(2)	-18(1)	1317(1)	33(1)	N(5)	11690(1)	236(1)	839(1)	21(1)
C(14)	7098(1)	60(1)	1651(1)	26(1)	N(6)	11618(1)	1426(1)	1494(1)	20(1)
C(15)	11309(1)	-434(1)	462(1)	23(1)	N(7)	10617(1)	1779(1)	623(1)	21(1)
C(16)	12312(1)	-1010(1)	437(1)	24(1)	P(1)	9214(1)	175(1)	1537(1)	19(1)
C(17)	13219(1)	-309(1)	518(1)	26(1)	P(2)	10857(1)	972(1)	1031(1)	19(1)
C(18)	12881(1)	325(1)	896(1)	23(1)					

1-[*P*-{*P'*,*P'*,*P'*-Tris(pyrrolidino)phosphazenido}-*P*,*P*-bis(pyrrolidino)phosphoranyliden-iminio]-8-[*P*-{*P'*,*P'*,*P'*-tris(pyrrolidino)phosphazenido}-*P*,*P*-bis(pyrrolidino)phosphazenido]naphthalin-chlorid (JFK129)



Kristalldaten

$C_{50}\,H_{87}\,Cl\,N_{14}\,P_4$	M = 1043.67 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 9.6933(7) Å	b = 19.0534(8) Å	c = 28.8251(19) Å
α = 90°	β = 94.683(6)°	γ = 90°
V = 5305.9(6) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.306 Mg·m^{-3}	μ = 0.243 mm^{-1}	F(000) = 2248
farbloses Plättchen	0.2 × 0.14 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.52 → 26.83°
h = –12 → 12	k = –24 → 21	l = –33 → 36
24762 gemessene Reflexe	11005 unabhängige Reflexe	3972 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1333	C(25.00°) = 97.4 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.955	T_{max} = 0.9998

Verfeinerung

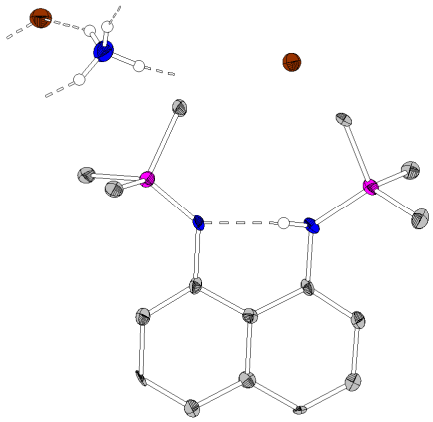
11005 Reflexe	0 Restraints	626 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atom in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0739	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1111	
R_1 (I) = 0.2101	wR_2 (I) = 0.1453	
$GooF(F^2)$ = 0.869	$\Delta\rho_{max}$ = 0.287 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.354 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3612(5)	1452(3)	8179(2)	44(2)	C(15)	3643(6)	-419(3)	8662(2)	58(2)
C(2)	3547(5)	2184(3)	8294(2)	39(1)	C(16)	2432(6)	-891(3)	8504(3)	76(2)
C(3)	4573(5)	2536(3)	8604(2)	41(1)	C(17)	2907(7)	-1332(4)	8129(2)	74(2)
C(4)	4479(5)	3252(3)	8653(2)	45(1)	C(18)	3851(6)	-847(3)	7881(2)	53(2)
C(5)	3350(6)	3642(3)	8444(2)	49(2)	C(19)	7122(5)	2008(3)	7580(2)	45(2)
C(6)	2337(5)	3309(3)	8187(2)	49(2)	C(20)	7039(5)	2763(3)	7412(2)	49(2)
C(7)	2400(5)	2586(3)	8097(2)	43(1)	C(21)	5497(5)	2865(3)	7283(2)	52(2)
C(8)	1343(5)	2241(3)	7815(2)	53(2)	C(22)	4982(5)	2146(3)	7099(2)	47(2)
C(9)	1399(6)	1541(3)	7730(2)	54(2)	C(23)	8519(5)	849(3)	6822(2)	48(2)
C(10)	2527(5)	1140(3)	7908(2)	48(2)	C(24)	9636(5)	282(3)	6782(2)	54(2)
C(11)	7281(6)	-513(3)	8556(3)	64(2)	C(25)	9490(5)	-196(3)	7191(2)	60(2)
C(12)	8842(6)	-465(3)	8572(3)	68(2)	C(26)	7946(5)	-207(3)	7228(2)	51(2)
C(13)	9135(5)	282(3)	8695(2)	52(2)	C(27)	5312(5)	929(3)	6245(2)	44(1)
C(14)	7980(5)	692(3)	8428(2)	46(1)	C(28)	3929(5)	963(3)	5956(2)	55(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(29)	3081(5)	401(3)	6179(2)	53(2)
C(30)	3493(5)	478(3)	6690(2)	56(2)
C(31)	8265(6)	1712(3)	9911(2)	54(2)
C(32)	8481(6)	977(3)	10083(3)	67(2)
C(33)	7003(7)	680(4)	10004(3)	80(2)
C(34)	6416(5)	999(3)	9549(2)	47(2)
C(35)	8319(5)	2947(3)	8796(2)	50(2)
C(36)	9215(5)	3607(3)	8825(2)	53(2)
C(37)	8519(6)	4080(3)	9161(2)	56(2)
C(38)	8049(6)	3559(3)	9516(2)	53(2)
C(39)	5975(6)	2591(3)	10754(2)	56(2)
C(40)	5360(6)	2974(3)	11149(2)	66(2)
C(41)	4150(6)	2520(3)	11263(2)	64(2)
C(42)	3785(6)	2070(3)	10831(2)	64(2)
C(43)	4103(6)	4070(3)	9864(2)	63(2)
C(44)	3095(5)	4636(3)	10004(2)	56(2)
C(45)	1771(5)	4227(3)	10056(2)	54(2)
C(46)	2285(5)	3545(3)	10270(2)	54(2)
C(47)	1987(5)	2356(3)	9404(2)	49(2)
C(48)	1379(5)	1686(3)	9177(2)	54(2)
C(49)	2319(6)	1112(3)	9379(2)	59(2)
C(50)	2778(6)	1375(3)	9868(2)	57(2)
N(11)	4766(4)	1057(2)	8348(2)	42(1)
N(12)	5314(4)	359(2)	7574(2)	43(1)
N(13)	6801(4)	186(2)	8419(2)	41(1)
N(14)	4301(4)	-318(2)	8218(2)	44(1)
N(15)	6152(4)	1657(2)	7237(2)	39(1)
N(16)	7547(4)	524(2)	7133(2)	42(1)
N(17)	4976(4)	672(2)	6706(2)	42(1)
N(21)	5586(4)	2126(2)	8849(2)	42(1)
N(22)	5518(4)	2757(2)	9691(2)	43(1)
N(23)	7228(4)	1659(2)	9507(2)	43(1)
N(24)	7617(4)	2950(2)	9231(2)	41(1)
N(25)	4776(4)	2281(2)	10484(2)	53(1)
N(26)	3522(4)	3408(2)	10015(2)	45(1)
N(27)	2952(4)	2131(2)	9800(2)	47(1)
P(11)	5303(1)	343(1)	8117(1)	41(1)
P(12)	5959(1)	804(1)	7184(1)	40(1)
P(21)	6406(1)	2381(1)	9326(1)	42(1)
P(22)	4250(1)	2637(1)	9984(1)	45(1)
Cl(1)	10158(2)	2220(1)	10921(1)	62(1)

Ammonium-bis{1-(trimethylphosphoranylideniminio)-8-(trimethylphosphazenido)-naphthalin}-tribromid (JFK224)



Kristalldaten

$C_{32}\ H_{54}\ Br_3\ N_5\ P_4$	M = 872.41 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *I*2*cb*
a = 9.6193(5) Å	b = 16.2888(16) Å	c = 25.0115(15) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3919.0(5) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.479 Mg·m^{-3}	μ = 3.280 mm^{-1}	F(000) = 1784
farblose Nadel	0.25 × 0.04 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.49 → 26.78°
h = –12 → 10	k = –20 → 17	l = –31 → 27
6782 gemessene Reflexe	3726 unabhängige Reflexe	1710 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0979	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7531	T_{max} = 0.7684

Verfeinerung

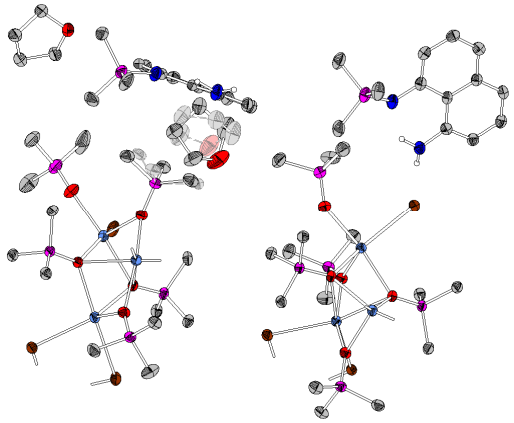
3726 Reflexe	10 Restraints	215 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atome lokal. u. mit d(N–H) = 0.87 Å; U_{iso}(H) = 0.05 verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0488	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0685	
R_1 (I) = 0.1235	wR_2 (I) = 0.0845	
$GooF(F^2)$ = 0.690	$\Delta\rho_{max}$ = 0.835 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.679 e·Å^{-3}
x = 0.001(19)		

Kommentar: Eines der Bromidionen bildet mit dem Ammoniumion über Wasserstoffbrücken unendliche Stränge.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2838(8)	5944(5)	7120(3)	19(2)	C(13)	6278(10)	6153(8)	6771(4)	32(3)
C(2)	1592(9)	6361(5)	7293(3)	20(2)	C(14)	1605(9)	7430(6)	5407(3)	30(2)
C(3)	798(9)	6923(5)	6966(3)	20(2)	C(15)	-1133(10)	7416(7)	5803(4)	35(3)
C(4)	-380(11)	7286(5)	7167(3)	26(2)	C(16)	693(10)	8682(6)	6110(4)	36(3)
C(5)	-848(9)	7113(5)	7688(3)	25(2)	N(1)	3347(8)	6096(6)	6600(3)	23(2)
C(6)	-114(12)	6602(4)	8010(3)	26(2)	N(2)	1269(7)	7057(4)	6433(3)	19(2)
C(7)	1118(9)	6217(6)	7836(4)	24(2)	N(3)	7217(15)	5000	10000	45(3)
C(8)	1881(9)	5683(5)	8162(3)	19(2)	P(1)	4860(3)	5868(1)	6350(1)	24(1)
C(9)	3004(9)	5266(5)	7984(4)	26(2)	P(2)	621(3)	7618(2)	5985(1)	23(1)
C(10)	3523(9)	5401(5)	7462(4)	26(2)	Br(1)	9676(1)	6122(1)	9470(1)	39(1)
C(11)	4980(12)	6457(5)	5756(3)	26(2)	Br(2)	2515(1)	5000	5000	33(1)
C(12)	5003(11)	4823(4)	6182(3)	29(2)					

Natriumbromid-Trimethylphosphinoxid-1-Trimethylphosphazenido-8-aminonaphthalin-Tetrahydrofuran (3:5:1:1) (EB18-1-0)



Kristalldaten

$C_{32}\,H_{70}\,Br_3\,N_2\,Na_3\,O_6\,P_6$	M = 1073.42 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 19.1167(4) Å	b = 13.5261(2) Å	c = 40.8694(10) Å
α = 90°	β = 102.821(2)°	γ = 90°
V = 10304.3(4) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.384 Mg·m^{-3}	μ = 2.597 mm^{-1}	F(000) = 4416
farbloser Block	0.42 × 0.13 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.32 → 26.78°
h = –24 → 24	k = –16 → 17	l = –51 → 51
81317 gemessene Reflexe	21251 unabhängige Reflexe	12224 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0620	C(25.00°) = 98.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.4805	T_{max} = 0.6939

Verfeinerung

21251 Reflexe	130 Restraints	1066 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0444	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0797	
R_1 (I) = 0.1048	wR_2 (I) = 0.0947	
$GooF(F^2)$ = 0.894	$\Delta\rho_{max}$ = 0.894 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.627 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. Ein THF-Molekül (verfeinert mit SIMU-Restraints) und eine PMe_3-Einheit sind fehlgeordnet, die Phosphinoxidmoleküle bilden mit den Natrium- und Bromidionen polymere Stränge.

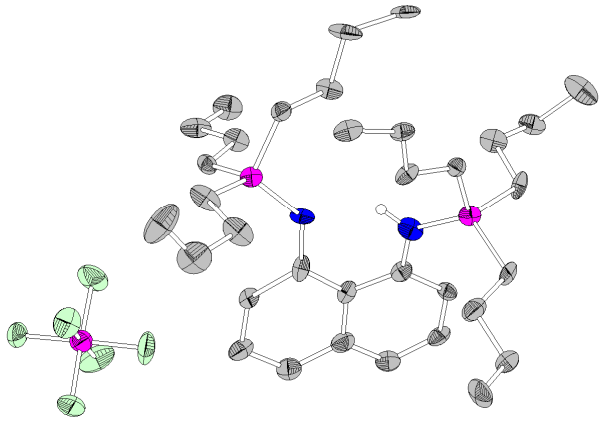
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8286(3)	9274(3)	564(1)	42(1)	C(103)	4469(3)	6360(3)	790(1)	48(1)
C(2)	9047(2)	9156(3)	591(1)	38(1)	C(104)	5201(3)	6408(3)	812(1)	51(1)
C(3)	9476(3)	8353(3)	769(1)	40(1)	C(105)	5551(3)	5742(4)	642(1)	52(1)
C(4)	10197(3)	8299(3)	774(1)	44(1)	C(106)	5176(3)	5018(3)	448(1)	52(1)
C(5)	10533(3)	8998(3)	611(1)	45(1)	C(107)	4428(3)	4932(3)	415(1)	45(1)
C(6)	10158(3)	9771(3)	445(1)	43(1)	C(108)	4034(3)	4199(3)	202(1)	53(1)
C(7)	9413(3)	9865(3)	428(1)	39(1)	C(109)	3312(3)	4127(3)	160(1)	53(1)
C(8)	9025(3)	10652(3)	242(1)	46(1)	C(110)	2933(3)	4753(3)	329(1)	49(1)
C(9)	8301(3)	10737(3)	218(1)	47(1)	C(111)	2011(3)	4656(5)	955(2)	91(2)
C(10)	7941(3)	10058(3)	376(1)	46(1)	C(112)	1401(3)	6098(4)	474(1)	55(1)
C(11)	7041(3)	7854(4)	1104(1)	65(2)	C(113)	2037(3)	6705(5)	1133(1)	87(2)
C(12)	6394(3)	8683(4)	475(1)	69(2)	C(201)	2737(2)	1608(3)	1717(1)	42(1)
C(13)	7068(3)	9927(4)	1021(1)	68(2)	C(202)	2726(3)	-412(3)	1911(1)	44(1)
C(101)	3283(3)	5471(3)	551(1)	48(1)	C(203)	3087(3)	1120(3)	2411(1)	42(1)
C(102)	4053(3)	5586(3)	590(1)	44(1)	C(204)	2922(4)	-992(4)	756(2)	97(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(205)	2149(3)	781(4)	673(2)	87(2)
C(206)	3437(5)	634(8)	450(2)	160(5)
C(207)	4096(8)	4041(8)	1403(3)	55(4)
C(208)	4170(9)	2645(8)	895(3)	58(4)
C(209)	5433(7)	3577(9)	1259(3)	46(3)
C(27A)	3668(5)	3259(6)	1138(2)	58(2)
C(28A)	4879(5)	2478(5)	906(2)	53(2)
C(29A)	5052(6)	4066(5)	1380(2)	61(3)
C(210)	6383(3)	1286(3)	1646(1)	44(1)
C(211)	6604(3)	-676(3)	1911(1)	44(1)
C(212)	6834(2)	1001(3)	2354(1)	43(1)
C(213)	6082(3)	1288(4)	3232(1)	70(2)
C(214)	5305(3)	3078(3)	3082(1)	49(1)
C(215)	4574(3)	1365(4)	3234(1)	66(2)
C(216)	7135(3)	3957(4)	708(2)	77(2)
C(217)	8032(3)	5644(3)	748(1)	67(2)
C(218)	8388(4)	3908(4)	441(1)	80(2)
C(219)	7745(3)	3129(3)	1711(1)	43(1)
C(220)	7722(3)	5145(3)	1906(1)	43(1)
C(221)	8074(2)	3616(3)	2408(1)	40(1)
C(222)	9503(3)	3265(3)	3242(1)	51(1)
C(223)	10340(3)	1658(3)	3094(1)	47(1)
C(224)	11009(3)	3536(3)	3265(1)	51(1)
C(225)	10157(3)	715(3)	1381(1)	66(2)
C(226)	9926(3)	2341(3)	924(1)	56(1)
C(227)	8749(3)	1477(3)	1159(1)	55(1)
C(228)	11841(2)	3772(3)	2391(1)	41(1)
C(229)	11612(2)	5465(3)	1953(1)	41(1)
C(230)	11432(3)	3511(3)	1681(1)	43(1)
C(301)	5844(7)	1670(10)	451(3)	115(4)
C(302)	5273(7)	1585(10)	166(3)	90(4)
C(303)	5541(7)	2142(11)	-108(3)	91(3)
C(304)	6351(7)	2030(15)	22(6)	108(4)
O(301)	6473(5)	1600(7)	337(3)	123(3)
C(305)	5632(10)	961(12)	17(6)	122(5)
C(306)	5273(9)	1860(15)	3(7)	99(5)
C(307)	5852(9)	2625(10)	122(4)	82(4)
C(308)	6528(11)	2081(16)	69(10)	101(5)
O(302)	6360(7)	1107(9)	64(4)	116(4)
C(401)	1509(3)	2872(3)	66(1)	55(1)
C(402)	852(3)	2424(3)	167(1)	56(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(403)	303(3)	3257(4)	109(1)	66(2)
C(404)	577(3)	3909(4)	-135(1)	57(1)
N(1)	7931(2)	8610(3)	734(1)	49(1)
N(2)	9179(3)	7645(3)	937(1)	45(1)
N(101)	2924(2)	6076(3)	738(1)	59(1)
N(102)	4163(3)	7042(4)	964(1)	60(1)
P(1)	7169(1)	8790(1)	817(1)	52(1)
P(101)	2153(1)	5871(1)	808(1)	57(1)
P(201)	3201(1)	728(1)	2009(1)	36(1)
P(202)	3025(1)	303(1)	782(1)	62(1)
P(203)	4596(1)	2978(1)	1280(1)	43(1)
P(204)	6262(1)	520(1)	1985(1)	37(1)
P(205)	5240(1)	1776(1)	3018(1)	40(1)
P(206)	8054(1)	4344(1)	786(1)	49(1)
P(207)	8198(1)	4006(1)	2007(1)	34(1)
P(208)	10211(1)	2959(1)	3036(1)	36(1)
P(209)	9664(1)	1835(1)	1282(1)	38(1)
P(210)	11280(1)	4261(1)	2018(1)	34(1)
Br(1)	11037(1)	1082(1)	2271(1)	37(1)
Br(2)	10150(1)	5413(1)	1088(1)	42(1)
Br(3)	6179(1)	-1246(1)	2790(1)	51(1)
Br(4)	4004(1)	-1317(1)	2748(1)	39(1)
Br(5)	5111(1)	-685(1)	1068(1)	55(1)
Br(6)	8843(1)	989(1)	2179(1)	40(1)
Na(1)	4926(1)	-68(1)	2428(1)	36(1)
Na(2)	4846(1)	2152(1)	2125(1)	36(1)
Na(3)	4487(1)	535(1)	1528(1)	36(1)
Na(4)	9872(1)	2604(1)	2137(1)	33(1)
Na(5)	9910(1)	4813(1)	2442(1)	33(1)
Na(6)	9514(1)	4214(1)	1542(1)	33(1)
O(201)	3977(2)	629(2)	1997(1)	35(1)
O(202)	3423(2)	644(3)	1115(1)	60(1)
O(203)	4710(2)	2207(2)	1545(1)	38(1)
O(204)	5489(2)	478(2)	2006(1)	36(1)
O(205)	5061(2)	1487(2)	2657(1)	41(1)
O(206)	8474(2)	4005(2)	1115(1)	54(1)
O(207)	8978(2)	4106(2)	2001(1)	34(1)
O(208)	10033(2)	3260(2)	2674(1)	38(1)
O(209)	9788(2)	2562(2)	1564(1)	36(1)
O(210)	10504(2)	4281(2)	2030(1)	33(1)
O(401)	1342(2)	3871(2)	-24(1)	58(1)

1-(Tri-*n*-butylphosphoranylideniminio)-8-(tri-*n*-butylphosphazenido)naphthalin-hexafluorophosphat (JFK226)



Kristalldaten

$C_{34}\ H_{61}\ F_6\ N_2\ P_3$	M = 704.76 g·mol^{-1}	monoklin, Pn
a = 8.9584(15) Å	b = 8.921(2) Å	c = 23.410(4) Å
α = 90°	β = 92.377(14)°	γ = 90°
V = 1869.4(6) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.252 Mg·m^{-3}	μ = 0.215 mm^{-1}	F(000) = 756
farbloser Block	0.09 × 0.08 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.28 → 26.89°
h = –11 → 11	k = –11 → 10	l = –29 → 20
8457 gemessene Reflexe	6536 unabhängige Reflexe	1455 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.2256	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.954	T_{max} = 1.0706

Verfeinerung

6536 Reflexe	57 Restraints	406 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0714	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1200	
R_1 (I) = 0.2919	wR_2 (I) = 0.1741	
$GooF(F^2)$ = 0.677	$\Delta\rho_{max}$ = 0.313 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.334 e·Å^{-3}
x = 0.4(3)		

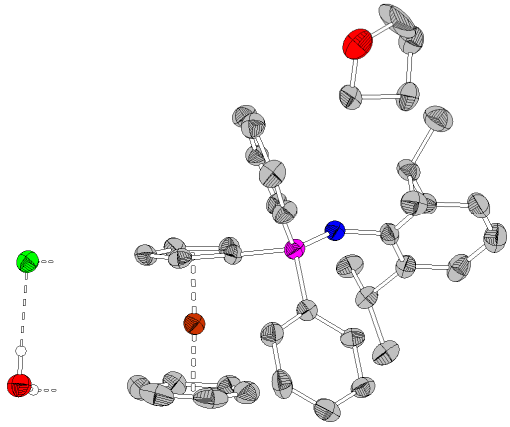
Kommentar: Aufgrund der geringen Reflexintensität wurden alle C–C-Bindungen mit DELU-Restraints belegt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	10726(12)	4201(16)	4780(6)	40(3)	C(24)	6553(11)	1767(14)	3764(6)	41(4)
C(2)	11519(12)	4450(15)	4293(6)	36(3)	C(25)	5164(13)	892(14)	3849(7)	47(4)
C(3)	11243(12)	3649(15)	3779(7)	40(3)	C(26)	4176(12)	1318(13)	4359(7)	50(4)
C(4)	12200(11)	3772(13)	3316(6)	34(3)	C(27)	10292(11)	837(15)	2751(6)	41(4)
C(5)	13422(13)	4805(15)	3347(7)	46(4)	C(28)	11178(12)	-354(15)	3137(7)	53(4)
C(6)	13587(13)	5724(15)	3811(7)	46(4)	C(29)	12406(13)	-1197(14)	2829(7)	53(4)
C(7)	12699(16)	5618(16)	4271(8)	53(4)	C(30)	11711(15)	-2262(17)	2383(8)	86(6)
C(8)	12754(14)	6614(16)	4760(7)	57(4)	C(31)	8795(12)	3529(14)	2617(6)	40(3)
C(9)	11903(14)	6500(16)	5253(7)	56(4)	C(32)	7749(15)	4847(16)	2844(7)	62(4)
C(10)	10901(11)	5247(14)	5245(6)	35(3)	C(33)	7516(11)	6086(13)	2391(6)	44(4)
C(11)	7895(11)	3282(15)	5789(7)	58(5)	C(34)	6497(14)	7240(16)	2555(7)	79(5)
C(12)	6851(14)	4194(16)	5349(8)	71(5)	N(1)	9794(8)	2946(10)	4846(5)	37(3)
C(13)	5852(18)	5300(20)	5693(10)	95(7)	N(2)	9989(9)	2670(12)	3736(5)	51(3)
C(14)	4865(18)	4720(20)	6061(9)	119(8)	F(1)	7662(7)	7432(11)	6898(4)	76(3)
C(15)	8300(13)	495(14)	5227(6)	42(4)	F(2)	9060(9)	7441(10)	6100(4)	88(3)
C(16)	8944(12)	-468(14)	4811(7)	46(4)	F(3)	9527(11)	5786(8)	6803(5)	84(3)
C(17)	7897(14)	-1899(14)	4732(8)	69(5)	F(4)	11118(7)	7656(11)	6654(5)	90(3)
C(18)	8395(12)	-2840(13)	4190(7)	59(4)	F(5)	9765(8)	7671(10)	7448(4)	73(3)
C(19)	10787(11)	1897(13)	5948(6)	39(4)	F(6)	9243(13)	9352(8)	6738(6)	102(4)
C(20)	12076(12)	880(15)	5755(7)	49(4)	P(1)	9260(3)	2247(4)	5424(2)	42(1)
C(21)	13221(12)	594(14)	6228(7)	57(5)	P(2)	9210(3)	2104(4)	3142(2)	42(1)
C(22)	14535(14)	-337(16)	6001(7)	66(5)	P(3)	9374(4)	7556(4)	6779(2)	57(1)
C(23)	7492(11)	1154(12)	3318(6)	35(3)					

8.5.10 Paul Kübler

(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino-η⁵-cyclopentadienyl-diphenylphosphoran)-η⁶-benzol-ruthenium(II)-chlorid-Hydrat-Tetrahydrofuran (2:2:1) (pk-C-82)



Kristalldaten

$C_{74}H_{86}Cl_2N_2O_3P_2Ru_2$	M = 1386.43 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 12.5643(10) Å	b = 12.5949(6) Å	c = 41.646(3) Å
α = 90°	β = 94.422(6)°	γ = 90°
V = 6570.7(8) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.401 Mg·m^{-3}	μ = 0.639 mm^{-1}	$F(000)$ = 2880
grüner Block	0.1 × 0.07 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.96 → 26.76°
h = –13 → 15	k = –15 → 15	l = –52 → 52
24439 gemessene Reflexe	6934 unabhängige Reflexe	1941 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1375	$C(25.00°)$ = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9259	T_{max} = 0.9865

Verfeinerung

6934 Reflexe	2 Restraints	412 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome lok., mit d(O–H) = 0.85 Å und U_{iso}(H) = 1.5·U_{eq}(O) verf.	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0327	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0457	
R_1 (I) = 0.1605	wR_2 (I) = 0.0656	
$GooF(F^2)$ = 0.451	$\Delta\rho_{max}$ = 0.233 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.291 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül THF auf einem Symmetrieelement sowie ein Wassermolekül, das H-Brückenbindungen zum Chloridion ausbildet.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

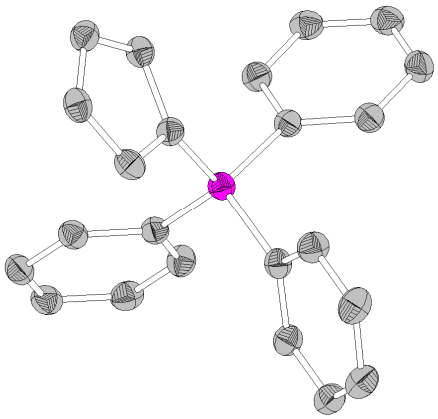
	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5870(4)	956(4)	6024(1)	45(1)	C(13)	8387(5)	230(4)	5824(1)	63(2)
C(2)	5432(4)	200(4)	5793(1)	54(1)	C(14)	9244(5)	370(5)	5639(1)	70(2)
C(3)	4446(4)	562(4)	5667(1)	56(2)	C(15)	9963(5)	1161(5)	5702(1)	70(2)
C(4)	4229(4)	1543(5)	5812(1)	56(2)	C(16)	9819(4)	1861(4)	5950(1)	59(2)
C(5)	5102(4)	1777(4)	6036(1)	49(1)	C(17)	8946(4)	1750(4)	6132(1)	52(1)
C(6)	6967(5)	-470(4)	6446(1)	49(1)	C(18)	7568(4)	2462(4)	6754(1)	49(1)
C(7)	6056(4)	-774(4)	6586(1)	54(1)	C(19)	8076(4)	2099(4)	7046(1)	58(2)
C(8)	5934(5)	-1781(5)	6717(1)	66(2)	C(20)	8621(5)	2832(6)	7250(1)	72(2)
C(9)	6770(5)	-2501(4)	6711(1)	67(2)	C(21)	8691(5)	3881(6)	7164(2)	81(2)
C(10)	7686(5)	-2217(5)	6570(1)	71(2)	C(22)	8181(5)	4232(5)	6875(2)	71(2)
C(11)	7802(5)	-1211(4)	6440(1)	64(2)	C(23)	7610(4)	3547(4)	6668(1)	54(1)
C(12)	8213(4)	932(4)	6074(1)	45(1)	C(24)	8056(5)	933(4)	7132(1)	62(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(25)	9057(4)	403(4)	7005(1)	71(2)
C(26)	8014(5)	710(5)	7490(1)	91(2)
C(27)	7029(4)	3945(4)	6365(1)	54(2)
C(28)	7631(4)	4801(4)	6189(1)	73(2)
C(29)	5916(4)	4363(4)	6438(1)	66(2)
C(30)	7085(6)	1699(7)	5277(2)	85(2)
C(31)	6200(7)	1389(5)	5074(2)	82(2)
C(32)	5309(5)	2002(5)	5033(1)	70(2)
C(33)	5259(5)	2952(4)	5191(1)	60(2)
C(34)	6129(5)	3291(5)	5402(1)	63(1)
C(35)	7025(5)	2646(6)	5445(1)	77(2)

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	6932(3)	1784(3)	6548(1)	47(1)
P(1)	7064(1)	882(1)	6304(1)	47(1)
Cl(1)	2100(1)	719(1)	5153(1)	55(1)
Ru(1)	5640(1)	1691(1)	5548(1)	50(1)
O(100)	5000	1100(4)	7500	91(2)
C(104)	4960(30)	1750(40)	7766(8)	160(20)
C(101)	5512(17)	2873(14)	7458(4)	88(7)
C(103)	5191(16)	1770(30)	7226(6)	64(9)
C(102)	4836(15)	2714(15)	7731(5)	74(5)
O(200)	2975(3)	1900(3)	4552(1)	66(1)

Triphenylphosphoniumcyclopentadienid (pk-C-15)

Diese Struktur ist bereits literaturbekannt, vgl. dazu: H. L. Ammon, G. L. Wheeler, P. H. Watts Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163. CSD-Code: TPCPYL.



Kristalldaten

$C_{23}H_{19}P$	M = 326.35 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 10.4324(7) Å	b = 8.8954(5) Å	c = 18.6033(15) Å
α = 90°	β = 94.155(6)°	γ = 90°
V = 1721.9(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.259 Mg·m^{-3}	μ = 0.159 mm^{-1}	$F(000)$ = 688
gelber Block	0.41 × 0.41 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.17 → 26.69°
h = –13 → 13	k = –9 → 11	l = –23 → 20
7376 gemessene Reflexe	3587 unabhängige Reflexe	1916 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0500	$C(25.00°)$ = 99.1 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9216	T_{max} = 0.9786

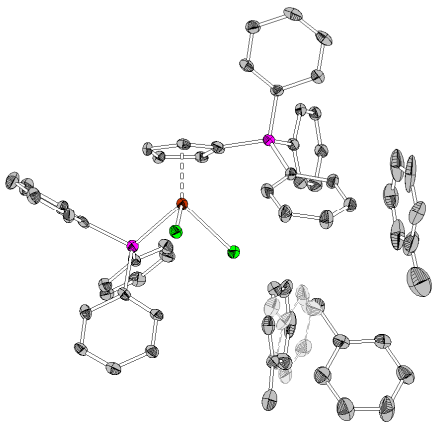
Verfeinerung

3587 Reflexe	0 Restraints	217 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0412	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0823	
R_1 (I) = 0.0836	wR_2 (I) = 0.0882	
$GooF(F^2)$ = 0.729	$\Delta\rho_{max}$ = 0.187 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.418 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5856(2)	1560(2)	8630(1)	38(1)	C(13)	8244(2)	1380(3)	10559(1)	44(1)
C(2)	4700(2)	728(3)	8673(1)	42(1)	C(14)	8231(2)	1960(3)	11248(1)	48(1)
C(3)	3686(2)	1581(3)	8382(1)	45(1)	C(15)	7318(2)	3000(3)	11410(1)	47(1)
C(4)	4169(2)	2973(3)	8157(1)	46(1)	C(16)	6406(2)	3476(2)	10883(1)	45(1)
C(5)	5501(2)	2979(2)	8308(1)	43(1)	C(17)	6408(2)	2907(2)	10188(1)	41(1)
C(6)	7567(2)	-825(2)	9178(1)	36(1)	C(18)	8590(2)	2024(2)	8665(1)	39(1)
C(7)	6957(2)	-1636(2)	9693(1)	42(1)	C(19)	9665(2)	2662(2)	9044(1)	43(1)
C(8)	7112(2)	-3182(3)	9739(1)	48(1)	C(20)	10602(2)	3360(3)	8671(1)	47(1)
C(9)	7875(2)	-3912(3)	9274(1)	49(1)	C(21)	10483(2)	3417(3)	7930(1)	52(1)
C(10)	8487(2)	-3122(3)	8761(1)	48(1)	C(22)	9444(2)	2763(3)	7541(1)	53(1)
C(11)	8327(2)	-1572(2)	8705(1)	42(1)	C(23)	8510(2)	2068(3)	7913(1)	48(1)
C(12)	7334(2)	1859(2)	10015(1)	38(1)	P(1)	7294(1)	1171(1)	9101(1)	38(1)

Dichlorido-(triphenylphosphonio-η⁵-cyclopentadienyl)-triphenylphosphin-ruthenium(II)-Toluol (2:5) (pk-C-11)



Kristalldaten

$C_{117}\ H_{108}\ Cl_4\ P_4\ Ru_2$	M = 1981.86 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 11.1199(7) Å	b = 14.0751(8) Å	c = 17.6810(11) Å
α = 67.547(5)°	β = 76.633(5)°	γ = 70.709(5)°
V = 2396.4(3) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.373 Mg·m^{-3}	μ = 0.544 mm^{-1}	F(000) = 1026
orangenes Plättchen	0.51 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.50 → 26.81°
h = –13 → 13	k = –16 → 17	l = –22 → 22
9029 gemessene Reflexe	5503 unabhängige Reflexe	3040 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0827	C(25.00°) = 53.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7078	T_{max} = 1.0179

Verfeinerung

5503 Reflexe	52 Restraints	623 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0472	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0914	
R_1 (I) = 0.0972	wR_2 (I) = 0.1046	
$GooF(F^2)$ = 0.795	Δρ$_{max}$ = 0.461 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.472 e·Å^{-3}

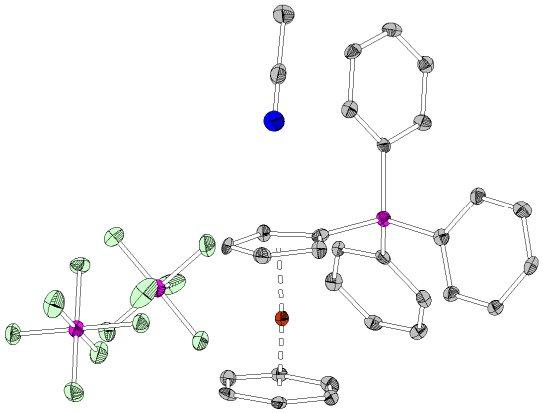
Kommentar: Es wurde ein Kristall mit mindestens drei Domänen vermessen. Durch die starke Überlappung der Reflexe konnte lediglich die Hauptdomäne für die Verfeinerung verwendet werden. Das im Kristall befindliche Toluol ist ausgeprägt fehlgeordnet und wurde mit Hilfe von Restraints bzw. Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2324(6)	5653(5)	5479(4)	35(2)	C(13)	4956(6)	6899(4)	4910(4)	32(2)
C(2)	2832(6)	5145(5)	6245(4)	28(2)	C(14)	5793(7)	7054(5)	5298(4)	34(2)
C(3)	2539(6)	4151(5)	6646(4)	33(2)	C(15)	5320(6)	7503(5)	5912(4)	38(2)
C(4)	1810(7)	4022(4)	6159(4)	38(2)	C(16)	4002(7)	7836(5)	6121(4)	40(2)
C(5)	1615(6)	4964(5)	5439(4)	33(2)	C(17)	3150(7)	7688(5)	5746(4)	39(2)
C(6)	3357(6)	6644(5)	3789(4)	30(2)	C(18)	1145(7)	7935(4)	4495(4)	35(2)
C(7)	3480(6)	5730(5)	3618(4)	35(2)	C(19)	1242(7)	8998(5)	4182(4)	41(2)
C(8)	4054(7)	5574(6)	2863(4)	45(2)	C(20)	153(6)	9833(5)	3936(5)	44(2)
C(9)	4536(8)	6408(7)	2269(5)	47(2)	C(21)	-978(7)	9600(5)	3991(5)	53(2)
C(10)	4398(7)	7330(6)	2403(5)	48(2)	C(22)	-1084(7)	8560(5)	4319(5)	51(2)
C(11)	3824(7)	7489(5)	3151(4)	40(2)	C(23)	-26(7)	7729(5)	4570(4)	44(2)
C(12)	3623(6)	7217(5)	5135(4)	31(2)	C(24)	130(6)	3152(5)	7977(4)	35(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(25)	1071(7)	2311(5)	8415(4)	45(2)
C(26)	1187(8)	1284(5)	8414(4)	49(2)
C(27)	425(8)	1108(5)	7995(4)	50(2)
C(28)	-501(7)	1956(5)	7568(4)	42(2)
C(29)	-639(7)	2966(5)	7546(4)	39(2)
C(30)	-1721(6)	4998(5)	8228(4)	31(2)
C(31)	-2455(6)	4291(5)	8791(4)	34(2)
C(32)	-3713(6)	4667(5)	9075(4)	34(2)
C(33)	-4325(7)	5732(5)	8785(4)	38(2)
C(34)	-3652(6)	6451(5)	8220(4)	34(2)
C(35)	-2382(6)	6079(5)	7946(4)	34(2)
C(36)	777(6)	4444(5)	8664(4)	35(2)
C(37)	1787(6)	4911(5)	8475(4)	37(2)
C(38)	2456(7)	4805(6)	9080(4)	44(2)
C(39)	2130(7)	4243(5)	9906(4)	41(2)
C(40)	1109(7)	3803(5)	10104(4)	36(2)
C(41)	445(7)	3899(5)	9511(4)	37(2)
C(100)	5006(8)	10251(5)	6970(6)	103(5)
C(101)	5174(8)	10235(5)	6171(5)	77(3)
C(102)	6293(9)	9596(6)	5884(4)	135(6)
C(103)	7244(7)	8973(5)	6396(6)	108(5)
C(104)	7077(8)	8989(6)	7195(5)	77(3)
C(105)	5958(11)	9628(7)	7482(4)	103(5)
C(106)	3883(13)	10925(10)	7208(10)	127(6)
C(200)	4481(11)	9050(7)	10155(9)	58(5)
C(201)	3256(10)	9051(7)	10571(8)	59(5)
C(202)	2391(8)	10001(8)	10629(10)	82(8)
C(203)	2751(11)	10949(6)	10272(10)	87(8)
C(204)	3976(12)	10947(7)	9856(8)	62(6)
C(205)	4841(10)	9997(9)	9798(9)	86(12)
C(206)	5360(19)	8050(9)	10074(12)	73(7)
C(300)	1837(12)	8222(9)	8847(7)	51(5)
C(301)	1129(9)	8360(9)	9574(8)	54(5)
C(302)	1703(11)	8509(8)	10125(6)	69(7)
C(303)	2984(11)	8520(8)	9949(6)	59(5)
C(304)	3692(8)	8382(9)	9221(8)	73(7)
C(305)	3118(12)	8233(8)	8670(6)	62(6)
C(306)	1240(20)	8009(16)	8301(11)	57(5)
C(307)	35(9)	8589(7)	8997(7)	48(5)
C(308)	396(10)	8223(9)	8329(7)	48(4)
C(309)	1688(12)	7884(9)	8052(7)	48(5)
C(310)	2619(8)	7911(8)	8444(9)	63(6)
C(311)	2258(12)	8277(9)	9113(8)	76(8)
C(312)	966(14)	8615(9)	9389(6)	58(6)
C(313)	-1324(14)	9028(14)	9253(14)	100(10)
P(1)	2567(2)	6861(1)	4735(1)	29(1)
P(2)	-45(2)	4555(1)	7849(1)	29(1)
Cl(1)	-1363(1)	5936(1)	6113(1)	33(1)
Cl(2)	301(2)	7044(1)	6847(1)	37(1)
Ru(1)	780(1)	5404(1)	6529(1)	27(1)

(Triphenylphosphonio-η^5-cyclopentadienyl)-η^6-benzol-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat)-Acetonitril (1:1) (pk-C-23b)



Kristalldaten

C_{31} H_{28} F_{12} N P_3 Ru	M = 836.52 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $Pc2_1n$
a = 10.8965(6) Å	b = 14.9992(8) Å	c = 19.3024(14) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3154.8(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.761 Mg·m^{-3}	μ = 0.746 mm^{-1}	F(000) = 1672
farbloser Block	0.26 × 0.22 × 0.22 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.15 → 26.71°
h = –11 → 13	k = –15 → 18	l = –19 → 24
9453 gemessene Reflexe	5529 unabhängige Reflexe	3618 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0414	C(25.00°) = 99.7 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8224	T_{max} = 0.848

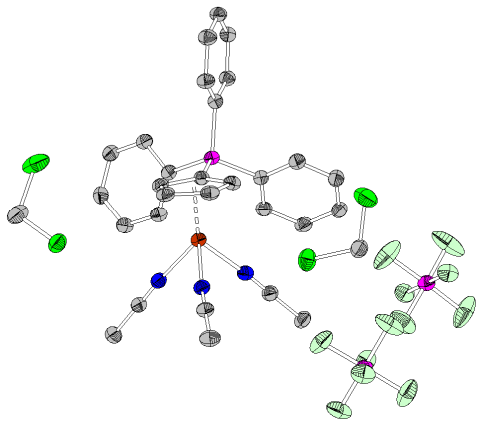
Verfeinerung

5529 Reflexe	1 Restraints	434 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0312	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0506	
R_1 (I) = 0.0505	wR_2 (I) = 0.0527	
$GooF(F^2)$ = 0.706	Δρ$_{max}$ = 0.638 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.740 e·Å^{-3}
x = –0.03(3)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5714(4)	7399(3)	7653(2)	22(1)	C(25)	8277(5)	5881(3)	8191(2)	29(1)
C(2)	5314(4)	6491(3)	7638(2)	27(1)	C(26)	7556(5)	5397(3)	8661(2)	31(1)
C(3)	4726(5)	6306(3)	8281(3)	26(1)	C(27)	7259(4)	5767(3)	9311(2)	30(1)
C(4)	4759(5)	7097(4)	8685(3)	32(1)	C(28)	7611(4)	6647(5)	9477(2)	27(1)
C(5)	5355(4)	7779(3)	8314(2)	24(1)	C(29)	8330(5)	7141(3)	8984(2)	28(1)
C(6)	5296(4)	8181(3)	6299(2)	21(1)	C(30)	3316(6)	6369(3)	4541(3)	50(2)
C(7)	4056(4)	8082(3)	6445(2)	25(1)	C(31)	4116(5)	6206(3)	5138(3)	37(1)
C(8)	3190(5)	8265(3)	5938(2)	26(1)	F(21)	7417(3)	3406(3)	6267(1)	57(1)
C(9)	3581(5)	8576(3)	5291(2)	29(1)	F(22)	7972(2)	4149(2)	7227(1)	34(1)
C(10)	4786(5)	8687(3)	5153(3)	27(1)	F(23)	6040(3)	4004(3)	7632(2)	62(1)
C(11)	5675(5)	8487(3)	5641(2)	26(1)	F(24)	5482(3)	3270(2)	6668(2)	41(1)
C(12)	7695(4)	7395(3)	6635(2)	22(1)	F(25)	7094(3)	2790(2)	7306(2)	53(1)
C(13)	7491(4)	6540(4)	6365(2)	22(1)	F(26)	6360(3)	4625(2)	6583(2)	61(1)
C(14)	8467(5)	6008(3)	6179(2)	27(1)	F(31)	5349(3)	4153(2)	9409(2)	41(1)
C(15)	9646(5)	6323(4)	6242(2)	24(1)	F(32)	3368(3)	4453(2)	9162(1)	35(1)
C(16)	9876(5)	7168(3)	6494(3)	27(1)	F(33)	2952(3)	4594(2)	10304(2)	49(1)
C(17)	8910(5)	7706(3)	6688(2)	25(1)	F(34)	4947(3)	4307(2)	10559(2)	50(1)
C(18)	6862(4)	9061(3)	7313(2)	23(1)	F(35)	3842(3)	3339(2)	9907(1)	39(1)
C(19)	6304(5)	9854(3)	7088(3)	26(1)	F(36)	4467(3)	5427(2)	9814(1)	34(1)
C(20)	6621(5)	10671(4)	7376(3)	28(1)	P(1)	6424(1)	8018(1)	6960(1)	22(1)
C(21)	7505(4)	10711(3)	7899(2)	27(1)	P(2)	6731(1)	3717(1)	6945(1)	26(1)
C(22)	8070(4)	9931(3)	8124(2)	24(1)	P(3)	4159(1)	4371(1)	9863(1)	29(1)
C(23)	7759(4)	9119(3)	7840(2)	25(1)	Ru(1)	6640(1)	6663(1)	8467(1)	22(1)
C(24)	8673(4)	6736(5)	8351(2)	29(1)	N(1)	4754(5)	6070(3)	5597(3)	54(2)

(Triphenylphosphonio-η^5-cyclopentadienyl)-tris(acetonitril)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat)-Dichlormethan (1:2) (pk-C-32)



Kristalldaten

$C_{31}\ H_{32}\ Cl_4\ F_{12}\ N_3\ P_3\ Ru$	M = 1010.38 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 11.4408(7) Å	b = 13.3859(7) Å	c = 14.6532(9) Å
α = 77.803(5)°	β = 70.326(5)°	γ = 71.804(4)°
V = 1993.2(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.683 Mg·m^{-3}	μ = 0.866 mm^{-1}	F(000) = 1008
gelbes Prisma	0.21 × 0.21 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.49 → 26.80°
h = –14 → 14	k = –16 → 16	l = –18 → 18
29122 gemessene Reflexe	8451 unabhängige Reflexe	6341 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1717	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8627	T_{max} = 0.8892

Verfeinerung

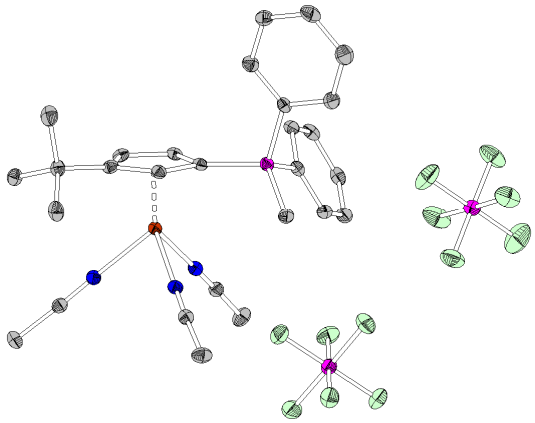
8451 Reflexe	0 Restraints	490 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0403	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0964	
R_1 (I) = 0.0660	wR_2 (I) = 0.1032	
$GooF(F^2)$ = 0.938	Δρ$_{max}$ = 0.785 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.930 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8172(3)	1064(2)	7133(2)	40(1)	C(17)	4473(3)	1551(3)	8052(2)	44(1)
C(2)	8468(3)	1039(2)	6090(2)	44(1)	C(18)	6680(3)	1095(2)	9163(2)	40(1)
C(3)	9597(3)	1385(3)	5615(2)	46(1)	C(19)	6908(3)	450(3)	10005(2)	44(1)
C(4)	10027(3)	1634(3)	6330(3)	49(1)	C(20)	6689(3)	901(3)	10832(2)	47(1)
C(5)	9159(3)	1443(2)	7261(2)	43(1)	C(21)	6246(3)	1991(3)	10834(2)	47(1)
C(6)	7652(3)	-885(2)	8259(2)	41(1)	C(22)	6031(3)	2636(3)	9995(2)	47(1)
C(7)	8926(3)	-1345(3)	7779(2)	47(1)	C(23)	6239(3)	2190(3)	9166(2)	43(1)
C(8)	9421(3)	-2435(3)	7956(3)	52(1)	C(24)	5283(3)	3608(3)	6102(2)	45(1)
C(9)	8655(3)	-3048(3)	8610(2)	46(1)	C(25)	4031(3)	4101(3)	5925(3)	52(1)
C(10)	7388(3)	-2590(3)	9083(2)	45(1)	C(26)	9007(3)	4307(3)	4561(2)	45(1)
C(11)	6871(3)	-1507(3)	8898(2)	44(1)	C(27)	9487(4)	4982(3)	3679(3)	57(1)
C(12)	5597(3)	780(2)	7690(2)	40(1)	C(28)	7092(3)	4516(3)	7732(2)	43(1)
C(13)	5686(3)	209(3)	6963(2)	46(1)	C(29)	6572(4)	5377(3)	8338(3)	53(1)
C(14)	4670(3)	440(3)	6575(3)	49(1)	C(100)	7092(4)	2077(3)	3142(3)	56(1)
C(15)	3554(3)	1217(3)	6924(3)	48(1)	C(200)	10116(5)	2854(4)	9568(3)	72(1)
C(16)	3454(3)	1760(3)	7663(3)	48(1)	N(1)	6271(3)	3230(2)	6220(2)	43(1)

	x	y	z	U_{eq}
N(2)	8626(2)	3778(2)	5247(2)	44(1)
N(3)	7490(3)	3827(2)	7271(2)	44(1)
F(21)	1877(3)	3145(3)	3781(2)	123(1)
F(22)	3470(4)	3684(2)	3891(2)	103(1)
F(23)	2191(2)	2972(2)	5247(2)	60(1)
F(24)	4231(2)	2111(3)	4605(2)	110(1)
F(25)	2655(3)	1543(2)	4511(2)	118(1)
F(26)	3906(2)	2262(2)	3137(2)	61(1)
F(31)	3083(3)	3874(2)	8451(2)	91(1)
F(32)	4027(2)	5209(2)	7691(2)	65(1)
F(33)	1910(2)	5461(2)	7997(2)	85(1)
F(34)	2653(3)	6212(2)	8834(2)	98(1)
F(35)	1731(2)	4885(2)	9587(2)	74(1)
F(36)	3837(3)	4616(3)	9282(2)	101(1)
P(1)	7005(1)	526(1)	8071(1)	39(1)
P(2)	3046(1)	2615(1)	4187(1)	48(1)
P(3)	2875(1)	5040(1)	8635(1)	47(1)
Ru(1)	8107(1)	2632(1)	6383(1)	38(1)
Cl(11)	7935(1)	754(1)	3050(1)	100(1)
Cl(12)	7394(1)	2600(1)	4014(1)	69(1)
Cl(21)	9796(1)	3388(1)	8448(1)	64(1)
Cl(22)	10132(1)	1502(1)	9824(1)	101(1)

(1-Methyldiphenylphosphonio-3-*tert*-butyl-η^5-cyclopentadienyl)-tris(acetonitril)-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (pkBW35)



Kristalldaten

$C_{28}\ H_{34}\ F_{12}\ N_3\ P_3\ Ru$	M = 834.56 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 10.9510(5) Å	b = 12.2490(5) Å	c = 13.0187(5) Å
α = 100.941(3)°	β = 103.360(3)°	γ = 91.739(3)°
V = 1663.13(12) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.667 Mg·m^{-3}	μ = 0.708 mm^{-1}	F(000) = 840
gelbes Plättchen	0.21 × 0.12 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.64 → 26.72°
h = –13 → 13	k = –15 → 15	l = –16 → 16
23371 gemessene Reflexe	6866 unabhängige Reflexe	4793 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0735	C(25.00°) = 97.6 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8051	T_{max} = 1.0974

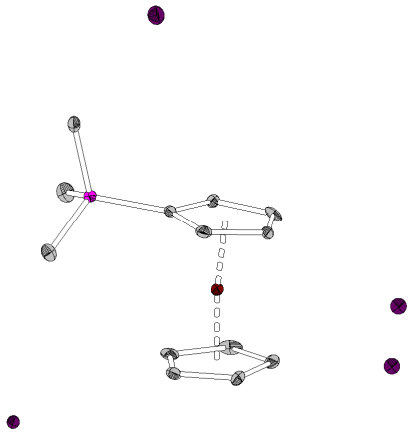
Verfeinerung

6866 Reflexe	0 Restraints	431 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0316	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0610	
R_1 (I) = 0.0533	wR_2 (I) = 0.0636	
$GooF(F^2)$ = 0.776	$\Delta\rho_{max}$ = 1.060 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.385 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1469(2)	2327(2)	2163(2)	23(1)	C(25)	2482(3)	-1890(3)	1265(2)	26(1)
C(2)	1365(2)	1639(2)	2936(2)	23(1)	C(26)	2646(3)	-3076(3)	1231(3)	34(1)
C(3)	542(2)	677(3)	2418(2)	25(1)	C(27)	3569(3)	901(3)	-181(2)	26(1)
C(4)	105(2)	758(3)	1298(2)	25(1)	C(28)	4172(3)	922(3)	-1071(3)	36(1)
C(5)	662(2)	1747(2)	1149(2)	23(1)	N(1)	3897(2)	755(2)	2757(2)	24(1)
C(6)	109(3)	-215(3)	2942(2)	27(1)	N(2)	2329(2)	-965(2)	1341(2)	24(1)
C(7)	-908(3)	258(3)	3495(3)	41(1)	N(3)	3093(2)	857(2)	499(2)	25(1)
C(8)	-454(3)	-1273(3)	2120(3)	31(1)	F(101)	2996(2)	3468(2)	5740(2)	59(1)
C(9)	1228(3)	-508(3)	3781(3)	38(1)	F(102)	3499(2)	1722(2)	5251(2)	55(1)
C(10)	1514(3)	4683(2)	3096(2)	25(1)	F(103)	2961(2)	2273(3)	6826(2)	84(1)
C(11)	273(3)	4457(3)	3119(2)	31(1)	F(104)	4494(2)	3670(2)	7313(2)	67(1)
C(12)	-357(3)	5278(3)	3633(3)	32(1)	F(105)	4989(2)	3119(2)	5732(2)	68(1)
C(13)	243(3)	6288(3)	4125(3)	43(1)	F(106)	4966(2)	1912(2)	6815(2)	62(1)
C(14)	1486(3)	6515(3)	4128(4)	60(1)	F(201)	6721(2)	3854(2)	2220(2)	48(1)
C(15)	2124(3)	5720(3)	3605(3)	46(1)	F(202)	6053(2)	2703(2)	602(2)	47(1)
C(16)	2398(3)	3901(2)	1113(2)	25(1)	F(203)	5900(2)	2113(2)	2107(2)	47(1)
C(17)	1275(3)	4048(2)	385(2)	26(1)	F(204)	7985(2)	2574(2)	2823(2)	42(1)
C(18)	1304(3)	4160(3)	-646(2)	30(1)	F(205)	8132(2)	3155(2)	1296(2)	42(1)
C(19)	2427(3)	4156(3)	-964(3)	32(1)	F(206)	7318(2)	1419(2)	1199(2)	50(1)
C(20)	3536(3)	4028(3)	-236(3)	33(1)	P(1)	2325(1)	3636(1)	2409(1)	23(1)
C(21)	3527(3)	3905(3)	795(3)	30(1)	P(100)	3981(1)	2700(1)	6287(1)	30(1)
C(22)	3875(3)	3633(3)	3221(3)	29(1)	P(200)	7024(1)	2639(1)	1717(1)	31(1)
C(23)	4814(3)	786(3)	3384(2)	26(1)	Ru(1)	2151(1)	741(1)	1702(1)	20(1)
C(24)	6012(3)	867(3)	4185(3)	37(1)					

(Trimethylphosphonio-η^5-cyclopentadienyl)-cyclopentadienyleisen(II)-iodid (pkC106)



Kristalldaten

C_{13} H_{18} Fe I P	M = 387.99 g·mol^{-1}	kubisch, $Pa\bar{3}$
a = 20.3608(13) Å	b = 20.3608(13) Å	c = 20.3608(13) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 8440.8(9) Å^3	Z = 24	
D_{calc} = 1.832 Mg·m^{-3}	μ = 3.352 mm^{-1}	F(000) = 4560
gelber Block	0.11 × 0.11 × 0.05 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.00 → 26.75°
h = –22 → 4	k = –25 → 18	l = –23 → 25
7968 gemessene Reflexe	2978 unabhängige Reflexe	1217 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0941	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7274	T_{max} = 0.7442

Verfeinerung

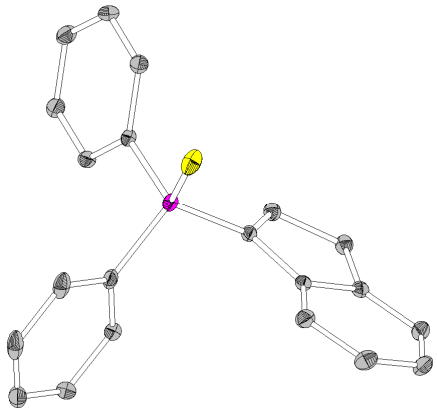
2978 Reflexe	0 Restraints	149 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0296	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0319	
R_1 (I) = 0.1087	wR_2 (I) = 0.0417	
$GooF(F^2)$ = 0.475	Δρ$_{max}$ = 0.557 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.424 e·Å^{-3}

Kommentar: Die vier gezeigten Lagen des Iodids sind alle symmetrieunabhängig und besitzen Multiplizitäten von 1/6 bzw. 2/6.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5313(3)	9163(3)	7765(3)	14(1)	C(11)	7030(3)	8610(3)	6910(3)	20(1)
C(2)	5849(3)	9111(3)	8205(3)	17(1)	C(12)	7060(3)	9264(3)	7105(3)	25(2)
C(3)	6098(3)	8459(3)	8184(3)	23(1)	C(13)	6580(3)	9627(3)	6748(3)	24(1)
C(4)	5712(3)	8104(3)	7722(3)	23(2)	P(1)	4797(1)	9850(1)	7656(1)	14(1)
C(5)	5227(3)	8532(2)	7454(3)	20(1)	Fe(1)	6142(1)	8895(1)	7279(1)	13(1)
C(6)	4065(3)	9753(3)	8115(3)	24(2)	I(1)	5000	5000	10000	13(1)
C(7)	5208(3)	10564(3)	7946(3)	26(2)	I(2)	5000	10000	10000	26(1)
C(8)	4569(3)	9934(3)	6823(2)	19(1)	I(3)	6585(1)	6585(1)	6585(1)	19(1)
C(9)	6249(3)	9186(3)	6316(3)	19(1)	I(4)	8363(1)	8363(1)	8363(1)	20(1)
C(10)	6540(3)	8556(3)	6423(3)	19(1)					

Indenyldiphenylphosphinsulfid (pkL19)



Kristalldaten

C_{21} H_{17} P S	M = 332.38 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1$
a = 9.7716(5) Å	b = 8.7057(3) Å	c = 10.2718(5) Å
α = 90°	β = 102.099(4)°	γ = 90°
V = 854.40(7) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.292 Mg·m^{-3}	μ = 0.280 mm^{-1}	F(000) = 348
farbloser Block	0.23 × 0.21 × 0.16 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.34 → 26.78°
h = –12 → 12	k = –11 → 11	l = –12 → 12
11399 gemessene Reflexe	3443 unabhängige Reflexe	3321 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0264	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8984	T_{max} = 1.0139

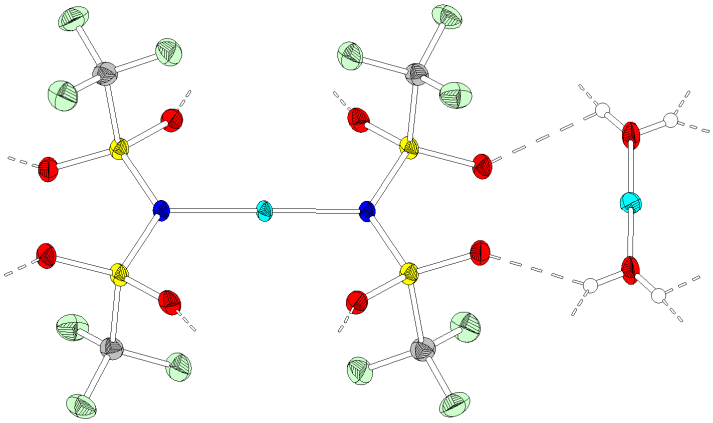
Verfeinerung

3443 Reflexe	2 Restraints	208 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0254	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0664	
R_1 (I) = 0.0265	wR_2 (I) = 0.0673	
$GooF(F^2)$ = 1.093	$\Delta\rho_{max}$ = 0.258 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.187 e·Å^{-3}
x = 0.03(5)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9870(2)	4620(2)	5264(2)	16(1)	C(13)	6883(2)	2734(2)	8774(2)	41(1)
C(2)	9394(2)	4888(2)	3964(2)	19(1)	C(14)	7748(2)	3838(3)	9468(2)	39(1)
C(3)	10002(2)	3759(2)	3126(2)	21(1)	C(15)	8557(2)	4762(2)	8816(2)	28(1)
C(4)	10939(2)	2795(2)	4153(2)	19(1)	C(16)	8384(2)	7315(2)	5833(2)	17(1)
C(5)	11831(2)	1600(2)	3997(2)	24(1)	C(17)	6953(2)	7086(2)	5353(2)	19(1)
C(6)	12631(2)	922(2)	5136(2)	28(1)	C(18)	6118(2)	8296(2)	4771(2)	22(1)
C(7)	12523(2)	1410(2)	6395(2)	27(1)	C(19)	6701(2)	9724(2)	4644(2)	26(1)
C(8)	11628(2)	2609(2)	6559(2)	23(1)	C(20)	8126(2)	9950(2)	5102(2)	28(1)
C(9)	10848(2)	3303(2)	5429(2)	17(1)	C(21)	8968(2)	8759(2)	5709(2)	24(1)
C(10)	8482(2)	4562(2)	7457(2)	21(1)	P(1)	9522(1)	5774(1)	6607(1)	17(1)
C(11)	7604(2)	3441(2)	6754(2)	27(1)	S(1)	11230(1)	6537(1)	7771(1)	28(1)
C(12)	6803(2)	2530(2)	7419(2)	38(1)					

Diaquakupfer(I)-bis{bis(trifluormethansulfonyl)imido-κ*N*}-cuprat(I) (pkMS162)



Kristalldaten

$C_4\ H_4\ Cu_2\ F_{12}\ N_2\ O_{10}\ S_4$	M = 723.41 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 9.5000(10) Å	b = 9.4391(7) Å	c = 11.8684(14) Å
α = 90°	β = 110.244(8)°	γ = 90°
V = 998.51(17) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 2.406 Mg·m^{-3}	μ = 2.708 mm^{-1}	$F(000)$ = 704
farbloser Block	0.15 × 0.12 × 0.08 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.38 → 26.71°
h = –11 → 12	k = –11 → 11	l = –14 → 15
8754 gemessene Reflexe	2102 unabhängige Reflexe	1497 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1732	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.7236	T_{max} = 0.8066

Verfeinerung

2102 Reflexe	2 Restraints	163 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome lokalisiert u. mit d(O–H) = 0.85 Å sowie U_{iso} = 0.05 verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0621	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1551	
R_1 (I) = 0.0763	wR_2 (I) = 0.1596	
$GooF(F^2)$ = 0.921	$\Delta\rho_{max}$ = 1.223 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.199 e·Å^{-3}

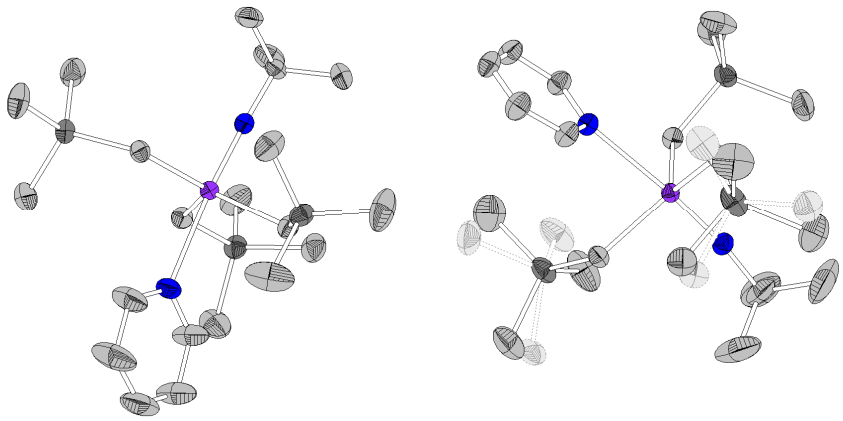
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich eine halbe Formeleinheit, die durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird. Über die angedeuteten Wasserstoffbrücken wird eine Schichtstruktur aufgebaut.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2412(6)	1044(6)	3190(5)	30(1)	F(2)	3556(4)	613(5)	2895(3)	44(1)
C(2)	1820(6)	3265(7)	6911(5)	34(1)	F(3)	2040(5)	2328(4)	2806(3)	46(1)
N(1)	1446(4)	1393(5)	5074(4)	24(1)	F(4)	1250(4)	2321(4)	7459(3)	46(1)
O(1)	3170(4)	-541(5)	5115(4)	32(1)	F(5)	3303(4)	3096(5)	7307(3)	50(1)
O(2)	4153(4)	1920(4)	5316(4)	31(1)	F(6)	1500(5)	4550(4)	7173(3)	50(1)
O(3)	-551(4)	3075(4)	4998(4)	32(1)	S(1)	2964(1)	935(1)	4845(1)	24(1)
O(4)	1770(4)	4038(4)	4789(4)	31(1)	S(2)	1036(1)	3027(1)	5271(1)	24(1)
O(5)	3553(4)	6396(4)	4898(4)	36(1)	Cu(1)	0	0	5000	23(1)
F(1)	1271(4)	173(4)	2699(3)	44(1)	Cu(2)	5000	5000	5000	28(1)

8.5.11 Wolf Schorn

tert-Butylimido-tris{(trimethylsilyl)methyl}-pyridin-niob(V) (WS-0029a)



Kristalldaten

$C_{21}H_{47}N_2Nb Si_3$	M = 504.79 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 17.1610(15) Å	b = 33.314(2) Å	c = 10.4599(8) Å
α = 90°	β = 89.533(10)°	γ = 90°
V = 5979.8(8) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.121 Mg·m^{-3}	μ = 0.531 mm^{-1}	$F(000)$ = 2160
farbloses Prisma	0.3 × 0.2 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.04 → 25.93°
h = –21 → 21	k = –40 → 40	l = –12 → 12
46612 gemessene Reflexe	11566 unabhängige Reflexe	7886 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0421	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8559	T_{max} = 0.9032

Verfeinerung

11566 Reflexe	108 Restraints	573 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0321	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0720	
R_1 (I) = 0.0535	wR_2 (I) = 0.0760	
$GooF(F^2)$ = 0.860	$\Delta\rho_{max}$ = 0.523 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.428 e·Å^{-3}

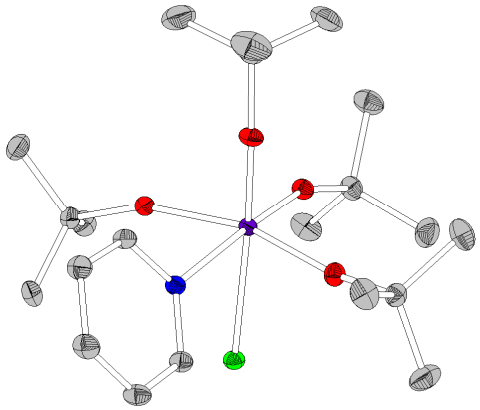
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Die zum Teil fehlgeordneten $SiMe_3$-Gruppen wurden mit Hilfe von Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2604(2)	3062(1)	4082(4)	70(1)	C(12A)	2031(14)	1923(7)	6340(30)	63(5)
C(2)	3331(3)	2859(2)	4522(7)	137(2)	C(13)	2417(2)	1943(1)	2853(3)	41(1)
C(3)	2771(3)	3333(2)	2963(5)	112(2)	C(14)	2324(7)	1619(5)	134(9)	108(4)
C(4)	2264(4)	3309(2)	5167(6)	150(2)	C(15)	3014(9)	2422(3)	473(13)	99(4)
C(5)	985(2)	2697(1)	1517(2)	37(1)	C(16)	3868(8)	1683(5)	1401(14)	96(4)
C(6)	-742(2)	2685(2)	2374(4)	82(1)	C(14A)	2594(8)	1370(4)	616(13)	94(4)
C(7)	260(3)	3417(1)	2826(4)	85(1)	C(15A)	2605(9)	2240(5)	57(11)	93(4)
C(8)	-245(2)	3187(1)	136(3)	70(1)	C(16A)	3978(7)	1883(4)	1432(13)	69(3)
C(9)	663(2)	2299(1)	4801(3)	43(1)	C(17)	728(2)	1435(1)	3025(3)	49(1)
C(10)	317(7)	1843(5)	7260(13)	111(4)	C(18)	431(2)	1070(1)	2649(3)	58(1)
C(11)	1239(9)	2603(4)	7406(9)	102(3)	C(19)	73(2)	1042(1)	1491(3)	55(1)
C(12)	1870(9)	1808(4)	6314(15)	70(3)	C(20)	25(2)	1380(1)	753(3)	55(1)
C(10A)	159(11)	1670(6)	6792(17)	77(5)	C(21)	343(2)	1733(1)	1192(3)	49(1)
C(11A)	836(14)	2460(6)	7602(15)	85(5)	C(22)	977(2)	340(1)	-2957(3)	40(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(23)	299(2)	41(1)	-3003(4)	63(1)
C(24)	860(2)	629(1)	-1843(4)	63(1)
C(25)	1029(2)	569(1)	-4209(3)	67(1)
C(26)	2721(2)	111(1)	-534(3)	45(1)
C(27)	3045(3)	-489(2)	1613(5)	118(2)
C(28)	2003(3)	232(2)	2104(4)	110(2)
C(29)	1431(2)	-454(1)	581(3)	75(1)
C(30)	2096(2)	-751(1)	-2618(3)	38(1)
C(31)	1675(3)	-1549(1)	-3867(4)	80(1)
C(32)	1515(2)	-777(1)	-5355(3)	67(1)
C(33)	3123(2)	-1112(1)	-4769(4)	77(1)
C(34)	3241(2)	78(1)	-4121(3)	42(1)
C(35)	3221(3)	870(1)	-5634(4)	79(1)
C(36)	4714(2)	596(1)	-4399(5)	86(1)
C(37)	3369(2)	908(1)	-2789(4)	66(1)
C(38)	4443(2)	-225(1)	-1796(4)	84(1)
C(39)	5171(2)	-345(2)	-1407(5)	102(2)
C(40)	5275(3)	-724(2)	-1047(5)	105(2)
C(41)	4667(3)	-982(2)	-1180(6)	124(2)
C(42)	3955(2)	-839(1)	-1613(5)	85(1)
N(1)	2041(1)	2755(1)	3726(2)	42(1)
N(2)	702(1)	1768(1)	2312(2)	39(1)
N(3)	1697(1)	116(1)	-2772(2)	36(1)
N(4)	3837(1)	-461(1)	-1901(2)	50(1)
Nb(1)	1452(1)	2367(1)	3156(1)	31(1)
Nb(2)	2566(1)	-142(1)	-2467(1)	32(1)
Si(1)	77(1)	2990(1)	1716(1)	51(1)
Si(2)	998(1)	2127(1)	6386(1)	67(1)
Si(3)	2890(1)	1895(1)	1256(1)	55(1)
Si(4)	2309(1)	-146(1)	899(1)	49(1)
Si(5)	2113(1)	-1042(1)	-4134(1)	44(1)
Si(6)	3633(1)	600(1)	-4221(1)	47(1)

Tetrakis(*tert*-butoxy)-chlorido-pyridin-tantal(V) (WS-0157)



Kristalldaten

C_{21} H_{41} Cl N O_4 Ta	M = 587.95 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 16.2696(6) Å	b = 9.8901(2) Å	c = 17.0067(5) Å
α = 90°	β = 105.215(3)°	γ = 90°
V = 2640.59(14) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.479 Mg·m^{-3}	μ = 4.286 mm^{-1}	F(000) = 1184
farbloses Prisma	0.52 × 0.24 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.30 → 26.72°
h = –20 → 20	k = –12 → 12	l = –21 → 21
27670 gemessene Reflexe	5603 unabhängige Reflexe	5031 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0344	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.2194	T_{max} = 0.5021

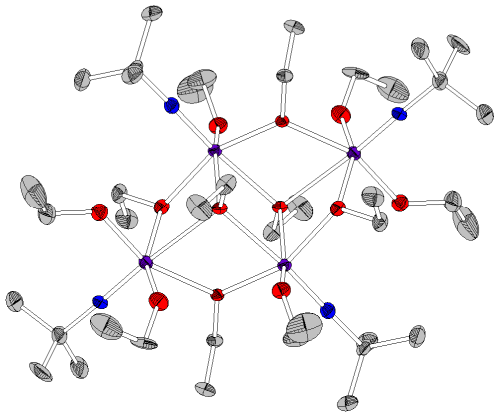
Verfeinerung

5603 Reflexe	0 Restraints	265 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0197	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0473	
R_1 (I) = 0.0232	wR_2 (I) = 0.0482	
$GooF(F^2)$ = 1.013	$\Delta\rho_{max}$ = 1.064 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.090 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ta(1)	2570(1)	834(1)	7037(1)	17(1)	C(13)	3598(2)	-2304(3)	8676(1)	34(1)
Cl(1)	3851(1)	1102(1)	6481(1)	22(1)	C(14)	3950(2)	-2457(3)	7335(1)	30(1)
O(1)	3173(1)	-598(2)	7670(1)	21(1)	C(21)	1012(2)	309(3)	7841(1)	25(1)
O(2)	1707(1)	835(2)	7583(1)	24(1)	C(22)	795(2)	1344(4)	8419(2)	56(1)
O(3)	2028(1)	-186(2)	6131(1)	22(1)	C(23)	1280(3)	-1007(4)	8279(3)	65(1)
O(4)	2268(1)	2576(2)	6588(1)	25(1)	C(24)	266(2)	143(4)	7109(2)	50(1)
N(1)	3373(1)	2083(2)	8138(1)	20(1)	C(31)	1801(2)	-689(2)	5317(1)	25(1)
C(01)	3280(2)	1791(2)	8881(1)	24(1)	C(32)	1022(2)	-1571(3)	5226(2)	36(1)
C(02)	3715(2)	2487(3)	9574(1)	29(1)	C(33)	1617(2)	509(3)	4742(2)	41(1)
C(03)	4267(2)	3503(3)	9499(1)	32(1)	C(34)	2546(2)	-1495(3)	5190(2)	36(1)
C(04)	4379(2)	3790(3)	8737(1)	30(1)	C(41)	1925(2)	3863(2)	6384(1)	25(1)
C(05)	3914(2)	3062(2)	8073(1)	24(1)	C(42)	996(2)	3705(3)	5918(2)	41(1)
C(11)	3850(2)	-1505(2)	8007(1)	24(1)	C(43)	2427(2)	4544(3)	5857(2)	44(1)
C(12)	4669(2)	-716(3)	8362(1)	29(1)	C(44)	1990(2)	4673(3)	7164(2)	38(1)

Tetrakis(*tert*-butylimido)-bis(μ_3-ethoxy)-tetrakis(μ_2-ethoxy)-hexaethoxy-tetratantal(V) (WS-0090)



Kristalldaten

$C_{40}\,H_{96}\,N_4\,O_{12}\,Ta_4$	M = 1548.24 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 10.3006(11) Å	b = 12.4698(13) Å	c = 12.6115(15) Å
α = 77.683(13)°	β = 68.052(12)°	γ = 68.500(12)°
V = 1392.5(3) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.846 Mg·m^{-3}	μ = 7.884 mm^{-1}	F(000) = 752
farbloses Prisma	0.42 × 0.3 × 0.24 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.25 → 25.93°
h = –12 → 12	k = –14 → 14	l = –15 → 15
13738 gemessene Reflexe	5054 unabhängige Reflexe	4071 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0602	C(25.00°) = 94.2 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.071	T_{max} = 0.1555

Verfeinerung

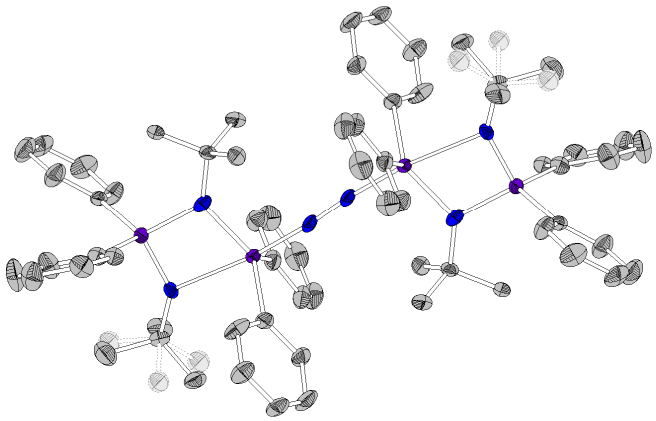
5054 Reflexe	18 Restraints	283 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0398	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0962	
R_1 (I) = 0.0522	wR_2 (I) = 0.1191	
$GooF(F^2)$ = 1.053	$\Delta\rho_{max}$ = 2.198 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –3.067 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch ein Inversionszentrum vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ta(1)	38(1)	2928(1)	1864(1)	23(1)	C(6)	3029(17)	-167(14)	1465(18)	90(4)
Ta(2)	-20(1)	4141(1)	-986(1)	20(1)	C(7)	1620(13)	2281(12)	3645(11)	56(3)
O(1)	1349(7)	1619(6)	1019(6)	39(2)	C(8)	3152(17)	1869(19)	3558(18)	117(9)
O(2)	1330(7)	2919(7)	2663(5)	36(2)	C(9)	-1875(9)	5044(10)	3312(7)	35(2)
O(3)	-1067(6)	4743(6)	2136(5)	27(1)	C(10)	-3520(11)	5363(11)	3533(9)	50(3)
O(4)	1151(6)	4161(5)	274(5)	21(1)	C(11)	2762(8)	3938(10)	-229(8)	36(2)
O(5)	-1089(5)	3453(5)	581(4)	20(1)	C(12)	3722(12)	2757(13)	-84(14)	68(4)
O(6)	1620(6)	2812(6)	-1533(5)	34(2)	C(13)	-2387(9)	3133(9)	811(7)	30(2)
N(1)	-1229(8)	2328(7)	2991(6)	30(2)	C(14)	-1973(12)	1856(10)	650(10)	44(3)
N(2)	-1183(7)	4169(7)	-1738(6)	29(2)	C(15)	1896(13)	1884(13)	-2167(12)	63(4)
C(1)	-2086(12)	1707(11)	3927(8)	45(3)	C(16)	3504(16)	1352(18)	-2748(16)	99(6)
C(2)	-1297(15)	420(11)	3898(13)	64(4)	C(17)	-2078(10)	4176(10)	-2388(7)	37(2)
C(3)	-3604(12)	1963(12)	3825(9)	53(3)	C(18)	-1325(14)	4509(14)	-3647(9)	60(4)
C(4)	-2296(14)	2094(13)	5070(9)	58(3)	C(19)	-3619(11)	5063(11)	-1957(10)	49(3)
C(5)	1803(14)	425(10)	987(13)	55(3)	C(20)	-2243(14)	2979(12)	-2261(10)	54(3)

Tetrakis(μ_2-*tert*-butylimido)-octaphenyl-(μ_2:$\eta N,\eta N'$-distickstoff)-ditantal(IV)-ditantal(V) (WS-0035b)



Kristalldaten

$C_{64}H_{76}N_6Ta_4$	M = 1652.50 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 10.2458(10) Å	b = 11.5524(12) Å	c = 14.2408(13) Å
α = 77.374(12)°	β = 85.489(12)°	γ = 68.331(11)°
V = 1528.6(3) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.795 Mg·m^{-3}	μ = 7.177 mm^{-1}	F(000) = 794
farbloses Prisma	0.3 × 0.2 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.94 → 26.01°
h = –12 → 12	k = –14 → 14	l = –17 → 17
15067 gemessene Reflexe	5574 unabhängige Reflexe	4381 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0514	C(25.00°) = 94.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.1179	T_{max} = 0.216

Verfeinerung

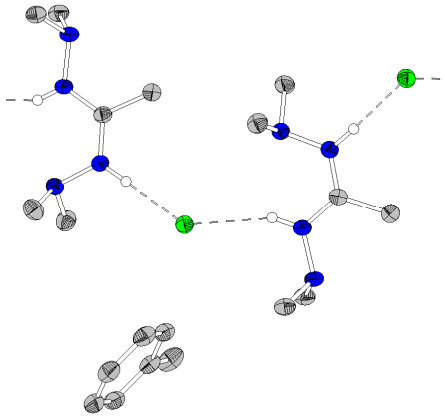
5574 Reflexe	0 Restraints	356 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0422	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1005	
R_1 (I) = 0.0532	wR_2 (I) = 0.1128	
$GooF(F^2)$ = 0.950	$\Delta\rho_{max}$ = 3.196 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –3.001 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch ein Inversionszentrum in der Mitte der N-N-Bindung verdoppelt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ta(1)	1201(1)	4061(1)	6560(1)	31(1)	C(16)	3316(8)	322(7)	5687(6)	40(2)
Ta(2)	3279(1)	1466(1)	7460(1)	30(1)	C(17)	2530(8)	3248(7)	8931(6)	43(2)
N(1)	316(6)	4789(5)	5415(5)	36(1)	C(18)	1314(14)	2998(13)	9567(8)	61(4)
N(2)	2282(6)	2283(5)	6284(5)	37(2)	C(19)	3960(16)	2378(15)	9433(11)	75(4)
N(3)	2519(6)	2826(6)	8021(4)	34(1)	C(20)	2382(16)	4606(10)	8789(8)	61(4)
C(01)	-702(8)	4380(7)	7400(6)	44(2)	C(18A)	3060(50)	2220(40)	9770(30)	56(11)
C(02)	-1473(10)	5475(8)	7745(6)	53(2)	C(19A)	3740(40)	3940(40)	8760(30)	51(10)
C(03)	-2688(11)	5596(10)	8256(7)	69(3)	C(20A)	1200(50)	4320(40)	9220(30)	59(12)
C(04)	-3216(11)	4624(12)	8430(8)	75(3)	C(21)	2653(8)	-80(6)	8302(5)	35(2)
C(05)	-2533(10)	3537(11)	8080(8)	71(3)	C(22)	1396(10)	61(8)	8714(7)	57(2)
C(06)	-1283(9)	3415(9)	7583(7)	56(2)	C(23)	1086(11)	-997(9)	9207(8)	67(3)
C(07)	2352(9)	5327(7)	6435(6)	45(2)	C(24)	2061(12)	-2160(9)	9261(7)	66(3)
C(08)	1670(9)	6583(7)	6550(7)	54(2)	C(25)	3326(13)	-2345(9)	8856(10)	77(3)
C(09)	2407(10)	7375(8)	6545(9)	66(3)	C(26)	3628(10)	-1293(8)	8342(8)	63(3)
C(10)	3808(10)	6957(8)	6378(7)	56(2)	C(27)	5530(8)	990(8)	7277(6)	43(2)
C(11)	4501(10)	5759(8)	6248(8)	62(3)	C(28)	6328(10)	103(11)	7984(8)	66(3)
C(12)	3753(11)	4955(8)	6269(8)	63(3)	C(29)	7798(11)	-374(12)	7927(10)	84(4)
C(13)	2279(8)	1676(7)	5457(5)	34(2)	C(30)	8441(10)	78(11)	7146(9)	76(3)
C(14)	811(9)	1697(8)	5330(7)	50(2)	C(31)	7653(9)	972(10)	6407(7)	58(2)
C(15)	2743(9)	2411(8)	4558(5)	44(2)	C(32)	6203(8)	1425(8)	6472(6)	45(2)

N,N'-Bis(dimethylamino)acetamidiniumchlorid-Toluol (2:1) (WS-0398)



Kristalldaten

C_{19} H_{42} Cl_2 N_8	M = 453.51 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.3937(15) Å	b = 22.8199(19) Å	c = 9.8251(13) Å
α = 90°	β = 108.965(10)°	γ = 90°
V = 2627.9(5) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.146 Mg·m^{-3}	μ = 0.268 mm^{-1}	F(000) = 984
farbloses Plättchen	0.22 × 0.21 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.71 → 26.78°
h = –15 → 15	k = –28 → 28	l = –12 → 12
19655 gemessene Reflexe	5536 unabhängige Reflexe	3844 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0572	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8375	T_{max} = 1.1925

Verfeinerung

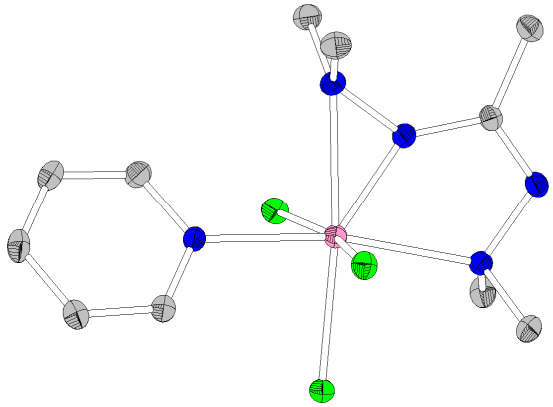
5536 Reflexe	0 Restraints	289 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0505	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1245	
R_1 (I) = 0.0769	wR_2 (I) = 0.1369	
$GooF(F^2)$ = 0.976	$\Delta\rho_{max}$ = 0.208 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.403 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten des Kations, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Chloridionen zu Ketten verknüpft werden.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1870(2)	1924(1)	6704(2)	37(1)	C(23)	1657(2)	19(1)	1339(3)	57(1)
C(2)	2978(2)	1690(1)	7660(2)	42(1)	C(24)	2550(2)	401(1)	1517(2)	54(1)
C(3)	1209(2)	737(1)	4603(2)	46(1)	C(25)	3159(2)	397(1)	565(2)	48(1)
C(4)	422(2)	673(1)	6560(2)	46(1)	C(26)	3535(3)	11(1)	-1636(3)	68(1)
C(5)	1026(2)	3196(1)	4891(2)	51(1)	N(1)	1059(2)	1572(1)	5935(2)	38(1)
C(6)	45(2)	2980(1)	6597(2)	52(1)	N(2)	1263(2)	960(1)	6021(2)	41(1)
C(11)	6869(2)	1974(1)	6653(2)	38(1)	N(3)	1731(2)	2495(1)	6665(2)	39(1)
C(12)	8003(2)	1737(1)	7531(2)	45(1)	N(4)	707(1)	2743(1)	5738(2)	38(1)
C(13)	6141(2)	772(1)	4622(2)	47(1)	N(11)	6033(2)	1622(1)	5939(2)	39(1)
C(14)	5404(2)	729(1)	6616(2)	46(1)	N(12)	6227(2)	1008(1)	6040(2)	41(1)
C(15)	5938(2)	3316(1)	5094(2)	50(1)	N(13)	6739(2)	2545(1)	6623(2)	40(1)
C(16)	5015(2)	2938(1)	6737(2)	49(1)	N(14)	5681(1)	2793(1)	5796(2)	39(1)
C(20)	2896(2)	7(1)	-591(2)	48(1)	Cl(1)	3399(1)	1741(1)	4058(1)	43(1)
C(21)	1992(2)	-383(1)	-746(2)	52(1)	Cl(2)	8444(1)	1639(1)	3848(1)	44(1)
C(22)	1380(2)	-369(1)	204(3)	57(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ³*N*,*N*″,*N*‴}-trichlorido-pyridin-titan(IV) (WS-0291)



Kristalldaten

$C_{11}H_{20}Cl_3N_5Ti$	M = 376.57 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pbca*
a = 8.6933(3) Å	b = 12.8852(5) Å	c = 29.9342(9) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3353.1(2) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.492 Mg·m^{-3}	μ = 0.986 mm^{-1}	F(000) = 1552
gelber, irregulärer Block	0.26 × 0.24 × 0.07 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.36 → 26.76°
h = –10 → 10	k = –16 → 16	l = –37 → 37
28035 gemessene Reflexe	3554 unabhängige Reflexe	2576 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0598	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7864	T_{max} = 0.8873

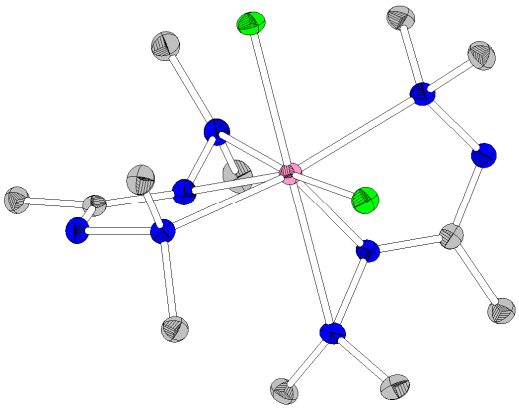
Verfeinerung

3554 Reflexe	0 Restraints	186 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0281	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0599	
R_1 (I) = 0.0464	wR_2 (I) = 0.0629	
$GooF(F^2)$ = 0.867	Δρ$_{max}$ = 0.308 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.280 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	4788(2)	-597(2)	6950(1)	23(1)	C(15)	4857(2)	2991(2)	5668(1)	26(1)
C(02)	5795(3)	-1473(2)	7090(1)	29(1)	N(01)	3603(2)	-337(1)	7177(1)	25(1)
C(03)	1263(2)	109(2)	6842(1)	31(1)	N(02)	2804(2)	534(1)	6956(1)	24(1)
C(04)	2628(3)	1330(2)	7312(1)	30(1)	N(03)	5074(2)	3(1)	6578(1)	26(1)
C(05)	6134(3)	-1010(2)	5972(1)	31(1)	N(04)	6162(2)	-45(1)	6239(1)	26(1)
C(06)	7737(2)	254(2)	6365(1)	33(1)	N(11)	4992(2)	1957(1)	5705(1)	23(1)
C(11)	5653(2)	1444(2)	5364(1)	30(1)	Cl(1)	2739(1)	112(1)	5792(1)	28(1)
C(12)	6191(3)	1933(2)	4985(1)	33(1)	Cl(2)	1989(1)	2316(1)	6301(1)	28(1)
C(13)	6037(3)	2994(2)	4946(1)	34(1)	Cl(3)	5589(1)	2349(1)	6697(1)	28(1)
C(14)	5356(2)	3533(2)	5294(1)	30(1)	Ti(1)	4082(1)	1129(1)	6313(1)	22(1)

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ³*N*,*N*′′,*N*′′′}-dichlorido-titan(IV) (WS-0272)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}Cl_2N_8Ti$	M = 405.24 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.3414(3) Å	b = 14.2049(6) Å	c = 16.0791(5) Å
α = 90°	β = 91.944(3)°	γ = 90°
V = 1904.10(12) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.414 Mg·m^{-3}	μ = 0.741 mm^{-1}	F(000) = 856
rotes Prisma	0.36 × 0.12 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.91 → 26.72°
h = –10 → 10	k = –17 → 17	l = –20 → 20
14306 gemessene Reflexe	4036 unabhängige Reflexe	3112 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0293	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8586	T_{max} = 0.9542

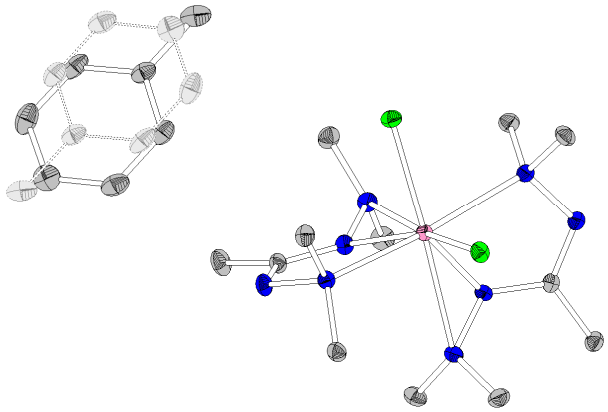
Verfeinerung

4036 Reflexe	0 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0275	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0663	
R_1 (I) = 0.0402	wR_2 (I) = 0.0690	
$GooF(F^2)$ = 0.920	Δρ$_{max}$ = 0.329 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.329 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	4054(1)	7476(1)	1293(1)	19(1)	C(02)	5510(1)	10282(1)	2131(1)	27(1)
Cl(1)	2081(1)	7468(1)	2326(1)	28(1)	C(03)	3178(1)	9018(1)	-174(1)	27(1)
Cl(2)	2186(1)	6781(1)	322(1)	26(1)	C(04)	1106(1)	8955(1)	815(1)	28(1)
N(01)	3521(1)	9740(1)	1131(1)	24(1)	C(05)	5310(2)	8409(1)	3205(1)	33(1)
N(02)	2863(1)	8887(1)	721(1)	22(1)	C(06)	7604(1)	8046(1)	2369(1)	31(1)
N(03)	5161(1)	8596(1)	1685(1)	23(1)	C(11)	6634(1)	6064(1)	957(1)	22(1)
N(04)	5846(1)	8122(1)	2380(1)	24(1)	C(12)	8089(1)	5767(1)	498(1)	28(1)
N(11)	5923(1)	6923(1)	835(1)	21(1)	C(13)	3379(1)	5265(1)	1768(1)	31(1)
N(12)	5873(1)	7480(1)	115(1)	22(1)	C(14)	5075(2)	5990(1)	2807(1)	29(1)
N(13)	6097(1)	5525(1)	1528(1)	25(1)	C(15)	5496(1)	6993(1)	-674(1)	28(1)
N(14)	4681(1)	5963(1)	1901(1)	23(1)	C(16)	7239(1)	8126(1)	48(1)	28(1)
C(01)	4676(1)	9517(1)	1649(1)	21(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ³*N*,*N*″,*N*‴}-dichlorido-titan(IV)-Toluol (2:1) (WS-0233)



Kristalldaten

$C_{31}\ H_{68}\ Cl_4\ N_{16}\ Ti_2$	M = 902.55 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.5418(5) Å	b = 9.2653(5) Å	c = 14.4506(8) Å
α = 75.610(4)°	β = 81.205(4)°	γ = 88.131(5)°
V = 1094.73(11) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.369 Mg·m^{-3}	μ = 0.653 mm^{-1}	F(000) = 478
orangenes Plättchen	0.3 × 0.15 × 0.05 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.47 → 26.75°
h = –10 → 10	k = –11 → 11	l = –18 → 18
13234 gemessene Reflexe	4642 unabhängige Reflexe	3237 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0326	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8909	T_{max} = 0.9163

Verfeinerung

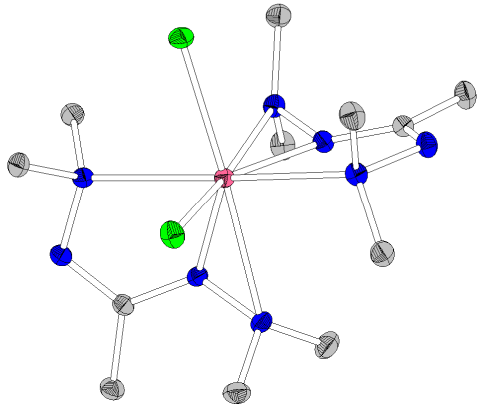
4642 Reflexe	0 Restraints	282 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0257	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0508	
R_1 (I) = 0.0451	wR_2 (I) = 0.0532	
$GooF(F^2)$ = 0.812	$\Delta\rho_{max}$ = 0.287 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.204 e·Å^{-3}

Kommentar: Pro Molekül des Komplexes enthält die Struktur ein halbes Molekül Toluol auf dem kristallographischen Inversionszentrum, wodurch eine Orientierungsfehlordnung erzeugt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	6426(2)	2642(2)	3906(1)	23(1)	C(24)	9001(7)	4108(6)	6240(5)	39(1)
C(02)	5797(3)	3744(2)	4471(1)	36(1)	C(25)	9027(6)	3396(5)	5506(4)	38(1)
C(03)	6699(2)	-925(2)	4048(1)	24(1)	C(26)	9624(10)	4117(7)	4572(6)	34(2)
C(04)	9238(2)	208(2)	3779(1)	26(1)	C(27)	10816(7)	6364(6)	3319(4)	42(1)
C(05)	4628(2)	4757(2)	2169(1)	31(1)	N(01)	6986(2)	1405(2)	4351(1)	24(1)
C(06)	7294(2)	5453(2)	2302(1)	30(1)	N(02)	7564(2)	505(2)	3661(1)	20(1)
C(11)	4967(2)	1820(2)	650(1)	19(1)	N(03)	6350(2)	2878(2)	2945(1)	21(1)
C(12)	3428(2)	1357(2)	428(1)	24(1)	N(04)	6246(2)	4245(2)	2273(1)	24(1)
C(13)	8780(2)	2286(2)	-254(1)	27(1)	N(11)	5278(2)	1597(2)	1577(1)	21(1)
C(14)	7527(2)	4485(2)	90(1)	26(1)	N(12)	4702(2)	457(2)	2385(1)	21(1)
C(15)	4491(2)	-1021(2)	2214(1)	28(1)	N(13)	6004(2)	2505(2)	-43(1)	22(1)
C(16)	3325(2)	882(2)	3000(1)	27(1)	N(14)	7431(2)	2834(2)	339(1)	21(1)
C(21)	10184(5)	5573(4)	4341(3)	30(1)	Cl(1)	9790(1)	2864(1)	1787(1)	24(1)
C(22)	10134(10)	6275(8)	5084(6)	36(2)	Cl(2)	8350(1)	-491(1)	1735(1)	24(1)
C(23)	9547(6)	5552(5)	6029(4)	42(1)	Ti(1)	7238(1)	1750(1)	2039(1)	17(1)

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ³*N*,*N*″,*N*‴}-dichlorido-zirkonium(IV) (WS-0236)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}Cl_2N_8Zr$	M = 448.56 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.3677(3) Å	b = 14.4256(5) Å	c = 16.3172(6) Å
α = 90°	β = 92.462(3)°	γ = 90°
V = 1967.82(12) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.514 Mg·m^{-3}	μ = 0.841 mm^{-1}	F(000) = 928
farbloses Prisma	0.36 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.89 → 26.75°
h = –10 → 10	k = –18 → 18	l = –20 → 20
16721 gemessene Reflexe	4171 unabhängige Reflexe	3369 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0338	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8046	T_{max} = 0.9299

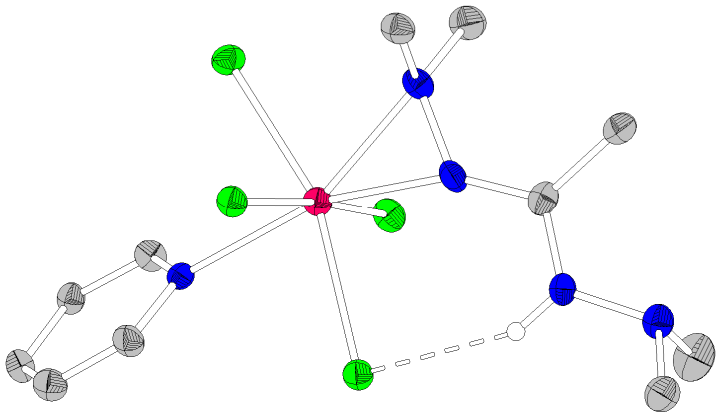
Verfeinerung

4171 Reflexe	0 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0223	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0548	
R_1 (I) = 0.0297	wR_2 (I) = 0.0561	
$GooF(F^2)$ = 0.944	Δρ$_{max}$ = 0.457 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.438 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	6622(2)	3960(1)	5960(1)	22(1)	N(01)	5925(2)	3115(1)	5829(1)	21(1)
C(02)	8038(2)	4280(1)	5510(1)	29(1)	N(02)	5864(2)	2553(1)	5118(1)	22(1)
C(03)	5478(2)	3034(1)	4340(1)	28(1)	N(03)	6097(2)	4474(1)	6537(1)	25(1)
C(04)	7257(2)	1943(1)	5050(1)	29(1)	N(04)	4690(2)	4037(1)	6904(1)	23(1)
C(05)	3387(2)	4720(1)	6769(1)	31(1)	N(11)	3538(2)	192(1)	6116(1)	23(1)
C(06)	5087(2)	3999(1)	7796(1)	29(1)	N(12)	2848(2)	1026(1)	5706(1)	21(1)
C(11)	4670(2)	421(1)	6641(1)	20(1)	N(13)	5135(2)	1327(1)	6685(1)	23(1)
C(12)	5501(2)	-336(1)	7121(1)	26(1)	N(14)	5774(2)	1817(1)	7382(1)	24(1)
C(13)	3173(2)	907(1)	4829(1)	26(1)	Cl(1)	1907(1)	2533(1)	7343(1)	29(1)
C(14)	1105(2)	937(1)	5798(1)	26(1)	Cl(2)	1984(1)	3166(1)	5257(1)	27(1)
C(15)	7530(2)	1885(1)	7401(1)	34(1)	Zr(1)	3957(1)	2503(1)	6284(1)	18(1)
C(16)	5203(2)	1530(1)	8182(1)	34(1)					

Tetrachlorido-{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidin-κ²*N*,*N*′}-pyridin-hafnium(IV) (WS-0294)



Kristalldaten

C_{11} H_{21} Cl_4 Hf N_5	M = 543.62 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.5223(6) Å	b = 10.7957(5) Å	c = 14.5648(6) Å
α = 90°	β = 106.042(4)°	γ = 90°
V = 1892.30(15) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.908 Mg·m^{-3}	μ = 6.077 mm^{-1}	F(000) = 1048
farblose Nadel	0.27 × 0.02 × 0.01 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.69 → 26.75°
h = –15 → 15	k = –13 → 13	l = –18 → 18
12316 gemessene Reflexe	3997 unabhängige Reflexe	2495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1037	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6022	T_{max} = 0.7526

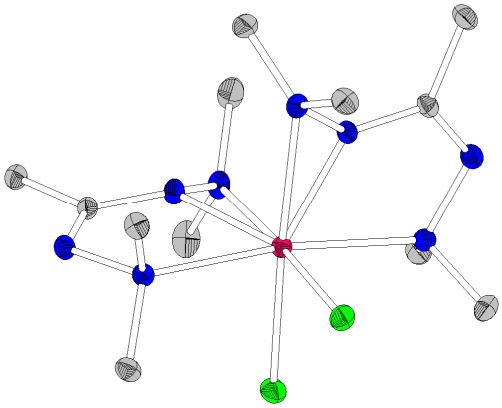
Verfeinerung

3997 Reflexe	0 Restraints	195 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0500	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1086	
R_1 (I) = 0.0853	wR_2 (I) = 0.1167	
$GooF(F^2)$ = 0.855	Δρ$_{max}$ = 2.140 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –2.388 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7516(9)	6543(9)	7477(8)	33(2)	N(1)	7414(7)	7760(8)	7596(6)	35(2)
C(2)	7045(9)	5870(9)	6566(8)	39(3)	N(2)	6791(6)	8575(8)	6908(6)	31(2)
C(3)	5587(9)	8275(11)	6486(9)	45(3)	N(3)	8101(7)	5929(7)	8223(6)	33(2)
C(4)	7303(8)	8973(10)	6159(8)	36(2)	N(4)	8160(7)	4616(8)	8205(7)	36(2)
C(5)	7436(11)	4109(12)	8751(11)	57(4)	N(11)	7593(6)	10816(7)	9701(6)	24(2)
C(6)	9300(9)	4211(10)	8577(9)	44(3)	Cl(1)	8981(2)	10305(2)	8123(2)	32(1)
C(11)	8617(8)	11153(10)	10240(8)	35(2)	Cl(2)	8594(2)	8158(2)	9772(2)	32(1)
C(12)	8780(8)	11969(10)	10970(8)	36(2)	Cl(3)	5767(2)	8574(2)	8912(2)	35(1)
C(13)	7876(8)	12489(9)	11214(8)	32(2)	Cl(4)	6169(2)	11099(2)	7587(2)	34(1)
C(14)	6827(8)	12183(9)	10657(8)	29(2)	Hf(1)	7343(1)	9382(1)	8426(1)	27(1)
C(15)	6714(8)	11343(9)	9917(7)	30(2)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ³*N*,*N*″,*N*‴}-dichlorido-hafnium(IV) (WS-0229)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}Cl_2HfN_8$	M = 535.83 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 8.3745(3) Å	b = 14.3618(5) Å	c = 16.3600(6) Å
α = 90°	β = 92.460(3)°	γ = 90°
V = 1965.85(12) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.810 Mg·m^{-3}	μ = 5.589 mm^{-1}	F(000) = 1056
farbloser Block	0.24 × 0.16 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.89 → 26.77°
h = –10 → 10	k = –18 → 18	l = –20 → 20
21071 gemessene Reflexe	4170 unabhängige Reflexe	2924 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0272	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.3057	T_{max} = 0.4582

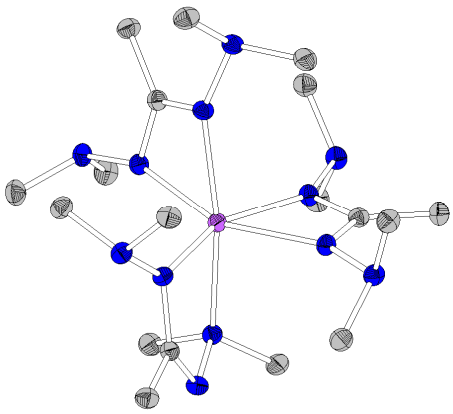
Verfeinerung

4170 Reflexe	0 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0179	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0395	
R_1 (I) = 0.0314	wR_2 (I) = 0.0416	
$GooF(F^2)$ = 0.853	$\Delta\rho_{max}$ = 0.599 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.157 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	4681(3)	429(2)	1641(2)	20(1)	N(01)	3542(3)	199(2)	1117(2)	22(1)
C(02)	5512(3)	-335(2)	2114(2)	24(1)	N(02)	2849(3)	1037(2)	713(1)	20(1)
C(03)	3169(3)	914(2)	-165(2)	25(1)	N(03)	5138(3)	1335(2)	1688(2)	22(1)
C(04)	1104(3)	938(2)	802(2)	26(1)	N(04)	5797(3)	1824(2)	2379(2)	24(1)
C(05)	7557(4)	1891(2)	2390(2)	35(1)	N(11)	6084(3)	4463(2)	1538(2)	25(1)
C(06)	5251(4)	1533(3)	3183(2)	36(1)	N(12)	4667(3)	4027(2)	1902(2)	22(1)
C(11)	6600(3)	3950(2)	959(2)	21(1)	N(13)	5903(3)	3111(2)	821(1)	20(1)
C(12)	8022(3)	4277(2)	511(2)	28(1)	N(14)	5856(2)	2548(2)	109(1)	22(1)
C(13)	5067(4)	3995(2)	2791(2)	29(1)	Cl(1)	1994(1)	3162(1)	274(1)	26(1)
C(14)	3373(4)	4717(2)	1770(2)	31(1)	Cl(2)	1937(1)	2529(1)	2341(1)	29(1)
C(15)	7261(3)	1938(2)	45(2)	28(1)	Hf(1)	3942(1)	2504(1)	1287(1)	18(1)
C(16)	5476(3)	3030(2)	-669(2)	26(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)-acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-vanadium(III) (WS-0321)



Kristalldaten

$C_{18}H_{45}N_{12}V$	M = 480.60 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 9.1610(3) Å	b = 16.1604(6) Å	c = 17.5317(6) Å
α = 90°	β = 100.941(3)°	γ = 90°
V = 2548.31(15) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.253 Mg·m^{-3}	μ = 0.419 mm^{-1}	F(000) = 1040
dunkelroter, irregulärer Block	0.42 × 0.22 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.73 → 26.74°
h = –11 → 11	k = –20 → 20	l = –22 → 22
31747 gemessene Reflexe	5408 unabhängige Reflexe	3708 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0527	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8424	T_{max} = 0.9707

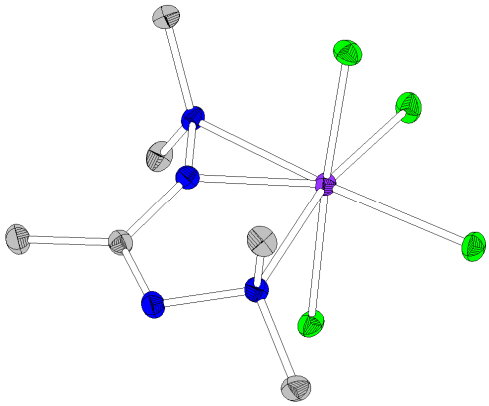
Verfeinerung

5408 Reflexe	0 Restraints	295 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0314	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0683	
R_1 (I) = 0.0512	wR_2 (I) = 0.0709	
$GooF(F^2)$ = 0.831	$\Delta\rho_{max}$ = 0.291 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.380 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	4432(2)	1433(1)	8900(1)	24(1)	C(35)	9551(2)	3704(1)	9840(1)	33(1)
C(12)	3747(2)	874(1)	9419(1)	30(1)	C(36)	7819(2)	4557(1)	10340(1)	33(1)
C(13)	3735(2)	2089(1)	7221(1)	31(1)	N(11)	4493(2)	1131(1)	8218(1)	26(1)
C(14)	5920(2)	1274(1)	7246(1)	30(1)	N(12)	5077(2)	1756(1)	7736(1)	24(1)
C(15)	3837(2)	3228(1)	9801(1)	31(1)	N(13)	4974(2)	2200(1)	9144(1)	24(1)
C(16)	5891(2)	2420(1)	10496(1)	32(1)	N(14)	4578(2)	2427(1)	9877(1)	26(1)
C(21)	8850(2)	2204(1)	8228(1)	24(1)	N(21)	8035(2)	2803(1)	7834(1)	24(1)
C(22)	10325(2)	1918(1)	8085(1)	30(1)	N(22)	8720(2)	3244(1)	7285(1)	27(1)
C(23)	7839(2)	3111(1)	6507(1)	35(1)	N(23)	8148(2)	1895(1)	8764(1)	24(1)
C(24)	8791(2)	4121(1)	7477(1)	32(1)	N(24)	8886(2)	1216(1)	9210(1)	26(1)
C(25)	7789(2)	620(1)	9370(1)	32(1)	N(31)	5232(2)	3841(1)	8131(1)	24(1)
C(26)	9761(2)	1522(1)	9942(1)	31(1)	N(32)	4155(2)	4349(1)	7638(1)	27(1)
C(31)	6212(2)	4303(1)	8633(1)	24(1)	N(33)	7089(2)	3833(1)	9140(1)	24(1)
C(32)	6270(2)	5226(1)	8599(1)	29(1)	N(34)	8294(2)	4265(1)	9634(1)	27(1)
C(33)	4264(2)	4298(1)	6825(1)	34(1)	V(1)	6265(1)	2726(1)	8489(1)	21(1)
C(34)	2650(2)	4211(1)	7763(1)	34(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ³*N*,*N*″,*N*‴}-tetrachlorido-niob(V) (WS-0204)



Kristalldaten

$C_6\ H_{15}\ Cl_4\ N_4\ Nb$	M = 377.93 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 7.4981(5) Å	b = 13.2669(6) Å	c = 13.9356(9) Å
α = 90°	β = 94.746(5)°	γ = 90°
V = 1381.51(15) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.817 Mg·m^{-3}	μ = 1.621 mm^{-1}	$F(000)$ = 752
orangenes Prisma	0.12 × 0.09 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.12 → 26.72°
h = –9 → 9	k = –16 → 16	l = –17 → 17
10155 gemessene Reflexe	2937 unabhängige Reflexe	2436 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0269	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8339	T_{max} = 0.8856

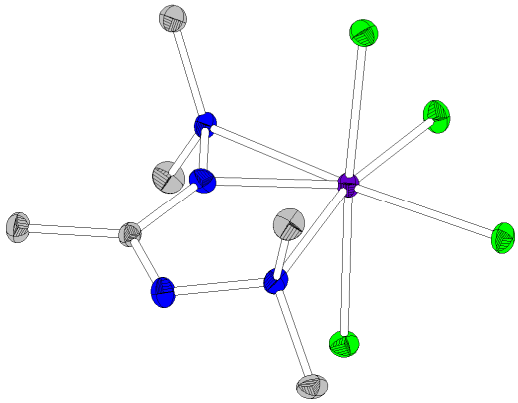
Verfeinerung

2937 Reflexe	0 Restraints	141 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0198	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0420	
R_1 (I) = 0.0280	wR_2 (I) = 0.0431	
$GooF(F^2)$ = 0.902	$\Delta\rho_{max}$ = 0.464 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.601 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2640(3)	-727(2)	3529(1)	21(1)	N(3)	2460(2)	-408(1)	2579(1)	18(1)
C(2)	3473(3)	-1707(2)	3820(2)	27(1)	N(4)	3351(2)	-633(1)	1772(1)	19(1)
C(3)	-752(3)	612(2)	3562(2)	26(1)	Cl(1)	4894(1)	1434(1)	2899(1)	24(1)
C(4)	1649(3)	1609(2)	4330(2)	28(1)	Cl(2)	3446(1)	1341(1)	575(1)	27(1)
C(5)	2441(3)	-1355(2)	1093(2)	25(1)	Cl(3)	1077(1)	2615(1)	2168(1)	26(1)
C(6)	5311(3)	-779(2)	1880(2)	24(1)	Cl(4)	-601(1)	528(1)	1219(1)	25(1)
N(1)	1996(2)	-127(1)	4129(1)	23(1)	Nb(1)	2170(1)	923(1)	2026(1)	17(1)
N(2)	1228(2)	777(1)	3636(1)	20(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ³*N*,*N*″,*N*‴}-tetrachlorido-tantal(V) (WS-0186c)



Kristalldaten

$C_6H_{15}Cl_4N_4Ta$	M = 465.97 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
a = 8.1244(3) Å	b = 12.3845(6) Å	c = 13.3361(5) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 1341.84(9) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.307 Mg·m^{-3}	μ = 8.964 mm^{-1}	F(000) = 880
gelbe Nadel	0.3 × 0.09 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.24 → 26.73°
h = –10 → 10	k = –15 → 15	l = –16 → 16
10393 gemessene Reflexe	2843 unabhängige Reflexe	2622 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0446	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.1853	T_{max} = 0.4576

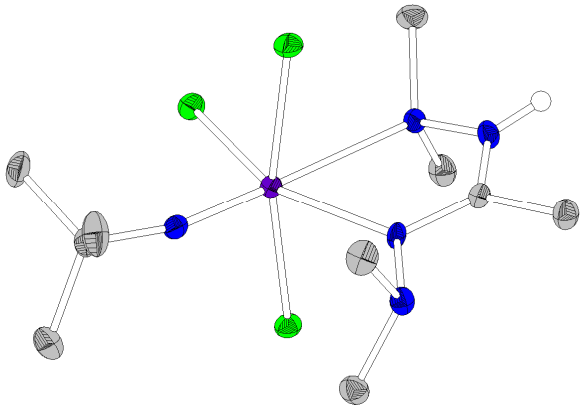
Verfeinerung

2843 Reflexe	0 Restraints	141 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0302	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0691	
R_1 (I) = 0.0329	wR_2 (I) = 0.0698	
$GooF(F^2)$ = 1.012	$\Delta\rho_{max}$ = 1.397 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –2.782 e·Å^{-3}
x = –0.001(11)		

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ta(1)	8690(1)	2523(1)	2191(1)	16(1)	N(4)	6372(5)	3520(4)	1785(4)	17(1)
Cl(1)	7125(2)	1210(1)	3082(1)	23(1)	C(1)	7022(7)	4133(5)	3574(5)	18(1)
Cl(2)	8069(2)	1581(1)	704(1)	26(1)	C(2)	5609(7)	4884(5)	3770(5)	24(1)
Cl(3)	11086(2)	1452(1)	2492(1)	23(1)	C(3)	10879(7)	3888(5)	3809(6)	24(1)
Cl(4)	10387(2)	3726(1)	1336(1)	24(1)	C(4)	9650(7)	2384(7)	4652(4)	24(1)
N(1)	8083(6)	3906(4)	4265(4)	22(1)	C(5)	6422(7)	4408(6)	1062(5)	26(1)
N(2)	9379(5)	3181(4)	3850(4)	19(1)	C(6)	4712(7)	3039(6)	1895(6)	26(2)
N(3)	7292(6)	3662(5)	2662(4)	19(1)					

tert-Butylimido-trichlorido-{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidin-κ²*N*,*N*′′}-tantal(V) (WS-0228b)



Kristalldaten

C_{10} H_{25} Cl_3 N_5 Ta	M = 502.65 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pnab*
a = 12.1725(3) Å	b = 13.4070(4) Å	c = 26.4602(6) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 4318.22(19) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.546 Mg·m^{-3}	μ = 5.458 mm^{-1}	F(000) = 1952
farbloses Plättchen	0.3 × 0.08 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.54 → 26.72°
h = 0 → 15	k = 0 → 16	l = 0 → 33
4583 gemessene Reflexe	4583 unabhängige Reflexe	3163 Reflexe mit I > 2σ(I)
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.2689	T_{max} = 0.4906

Verfeinerung

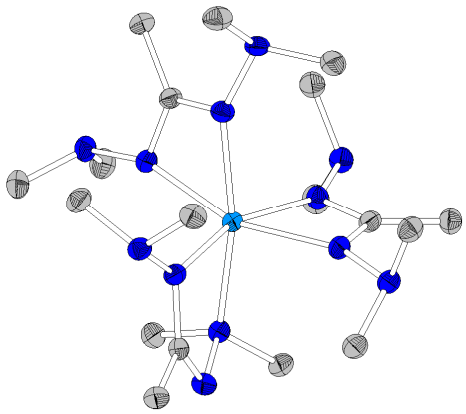
4583 Reflexe	0 Restraints	180 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 (I > 2σ(I)) = 0.0284	wR_2 (I > 2σ(I)) = 0.0616	
R_1 (I) = 0.0451	wR_2 (I) = 0.0635	
GooF(F^2) = 0.837	Δρ$_{max}$ = 0.917 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.854 e·Å^{-3}

Kommentar: Die in der Struktur enthaltenen Lösungsmittelmoleküle (Toluol und/oder Hexan) konnten nicht befriedigend verfeinert werden und wurden daher mit dem Befehl SQUEEZE (PLATON-Programmpaket) entfernt.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ta(1)	6803(1)	6981(1)	3227(1)	19(1)	C(02)	8871(5)	9749(4)	3310(2)	29(1)
Cl(1)	5468(1)	8250(1)	3406(1)	28(1)	C(03)	7937(5)	7671(4)	2102(2)	29(1)
Cl(2)	5650(1)	6157(1)	2635(1)	26(1)	C(04)	6206(5)	8494(4)	2219(2)	31(1)
Cl(3)	8351(1)	5968(1)	2954(1)	24(1)	C(05)	9156(5)	7249(4)	4041(2)	30(1)
N(1)	7730(4)	8940(3)	2705(2)	24(1)	C(06)	7839(5)	8462(4)	4324(2)	33(1)
N(2)	7191(3)	8103(3)	2489(2)	21(1)	C(07)	6026(4)	5715(4)	4176(2)	24(1)
N(3)	8019(3)	8095(3)	3449(1)	19(1)	C(08)	4916(5)	5375(5)	3994(2)	39(2)
N(4)	8597(4)	8181(3)	3923(2)	24(1)	C(09)	6768(6)	4808(4)	4287(2)	41(1)
N(5)	6512(3)	6312(3)	3778(2)	22(1)	C(10)	5901(6)	6333(4)	4654(2)	42(2)
C(01)	8191(4)	8881(3)	3157(2)	22(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)-acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-chrom(III) (WS-CrL3)



Kristalldaten

$C_{18}H_{45}CrN_{12}$	M = 481.66 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 9.1519(3) Å	b = 16.1593(5) Å	c = 17.4673(6) Å
α = 90°	β = 100.340(3)°	γ = 90°
V = 2541.26(14) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.259 Mg·m^{-3}	μ = 0.480 mm^{-1}	F(000) = 1044
grünes Prisma	0.24 × 0.22 × 0.22 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.73 → 26.72°
h = –11 → 11	k = –19 → 20	l = –22 → 22
26877 gemessene Reflexe	5336 unabhängige Reflexe	3491 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0927	C(25.00°) = 99.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8222	T_{max} = 1.085

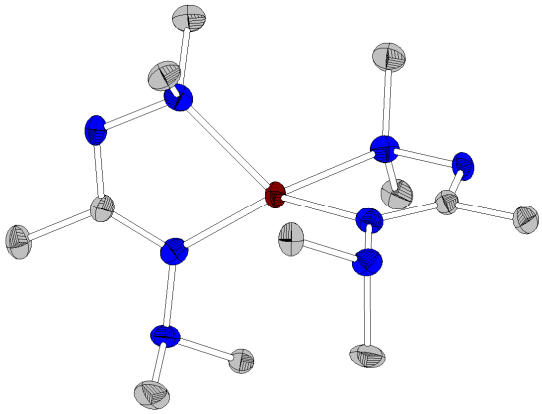
Verfeinerung

5336 Reflexe	0 Restraints	295 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0405	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0880	
R_1 (I) = 0.0647	wR_2 (I) = 0.0921	
$GooF(F^2)$ = 0.851	$\Delta\rho_{max}$ = 0.401 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.578 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	4458(2)	1450(2)	8897(1)	29(1)	C(35)	4217(3)	4318(2)	6850(1)	43(1)
C(12)	3738(3)	879(2)	9395(1)	36(1)	C(36)	2609(3)	4188(2)	7795(2)	43(1)
C(13)	3888(3)	2140(2)	7236(1)	38(1)	N(11)	4575(2)	1146(1)	8214(1)	35(1)
C(14)	6028(3)	1295(2)	7245(1)	35(1)	N(12)	5193(2)	1776(1)	7749(1)	31(1)
C(15)	3861(3)	3221(2)	9826(1)	38(1)	N(13)	4978(2)	2200(1)	9146(1)	29(1)
C(16)	5924(3)	2400(2)	10499(1)	38(1)	N(14)	4614(2)	2422(1)	9889(1)	32(1)
C(21)	8872(2)	2219(2)	8224(1)	29(1)	N(21)	8042(2)	2806(1)	7828(1)	30(1)
C(22)	10342(2)	1935(2)	8071(1)	36(1)	N(22)	8702(2)	3268(1)	7276(1)	34(1)
C(23)	7834(3)	3144(2)	6501(1)	42(1)	N(23)	8176(2)	1916(1)	8772(1)	30(1)
C(24)	8764(3)	4143(2)	7487(1)	38(1)	N(24)	8884(2)	1228(1)	9210(1)	32(1)
C(25)	7791(3)	630(2)	9362(1)	39(1)	N(31)	7097(2)	3786(1)	9124(1)	31(1)
C(26)	9764(3)	1511(2)	9945(1)	37(1)	N(32)	8300(2)	4223(1)	9603(1)	33(1)
C(31)	6180(2)	4272(2)	8636(1)	29(1)	N(33)	5201(2)	3821(1)	8144(1)	31(1)
C(32)	6220(3)	5196(2)	8637(1)	35(1)	N(34)	4110(2)	4330(1)	7668(1)	34(1)
C(33)	9588(3)	3681(2)	9780(1)	42(1)	Cr(1)	6364(1)	2709(1)	8492(1)	26(1)
C(34)	7858(3)	4492(2)	10335(1)	42(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-eisen(II) (WS-0224)



Kristalldaten

C_{12} H_{30} Fe N_8	M = 342.29 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Aba*2
a = 14.4474(15) Å	b = 13.8629(10) Å	c = 8.8236(6) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 1767.2(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.287 Mg·m^{-3}	μ = 0.861 mm^{-1}	F(000) = 736
farbloses Plättchen	0.14 × 0.08 × 0.05 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.82 → 26.71°
h = –17 → 18	k = –17 → 14	l = –11 → 11
4516 gemessene Reflexe	1809 unabhängige Reflexe	1043 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1007	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8219	T_{max} = 0.9818

Verfeinerung

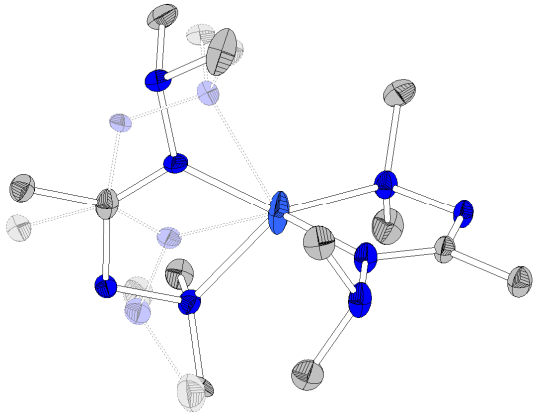
1809 Reflexe	1 Restraints	102 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0471	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0712	
R_1 (I) = 0.1019	wR_2 (I) = 0.0819	
$GooF(F^2)$ = 0.822	$\Delta\rho_{max}$ = 0.432 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.227 e·Å^{-3}
x = 0.13(4)		

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül, das durch eine kristallographische Drehachse zum kompletten Molekül ergänzt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	0	0	2006(1)	26(1)	C(2)	1969(4)	2270(4)	2717(6)	38(1)
N(1)	1818(4)	927(4)	1105(6)	30(1)	C(3)	1864(5)	-715(6)	853(7)	39(2)
N(2)	1256(3)	96(5)	622(4)	32(1)	C(4)	1135(4)	244(4)	-1019(5)	45(2)
N(3)	593(3)	1179(3)	2818(4)	32(1)	C(5)	-697(3)	1857(4)	4057(8)	32(1)
N(4)	301(3)	1789(4)	4039(6)	35(1)	C(6)	620(5)	1365(5)	5510(6)	49(2)
C(1)	1408(3)	1415(3)	2216(7)	27(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-cobalt(II) (WS-0215)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}CoN_8$	M = 345.36 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pmnb*
a = 10.0204(3) Å	b = 10.6368(4) Å	c = 16.6963(5) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 1779.57(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.289 Mg·m^{-3}	μ = 0.972 mm^{-1}	F(000) = 740
rotes Plättchen	0.44 × 0.28 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.27 → 26.73°
h = –12 → 11	k = –13 → 13	l = –21 → 21
26456 gemessene Reflexe	2002 unabhängige Reflexe	1554 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0573	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7313	T_{max} = 0.8323

Verfeinerung

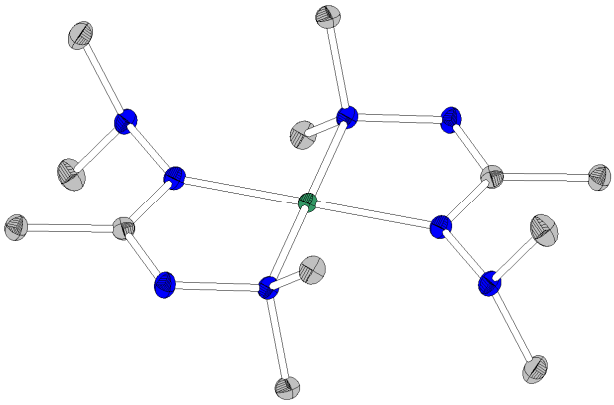
2002 Reflexe	6 Restraints	155 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0611	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1181	
R_1 (I) = 0.0803	wR_2 (I) = 0.1241	
$GooF(F^2)$ = 1.220	$\Delta\rho_{max}$ = 0.453 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.161 e·Å^{-3}

Kommentar: Einer der beiden Liganden kreuzt eine kristallographische Spiegelebene, daher sind zwei spiegelbildliche Orientierungen dieses Liganden zu jeweils 50% besetzt.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	7500	505(5)	5760(3)	27(1)	N(01)	7500	-348(4)	5187(2)	27(1)
C(02)	7500	-23(5)	6596(3)	33(1)	N(02)	7500	252(4)	4385(2)	28(1)
C(03)	6307(5)	-252(4)	3985(2)	45(1)	N(03)	7500	1744(4)	5627(2)	30(1)
C(05)	8675(5)	3300(4)	6336(2)	40(1)	N(04)	7500	2506(4)	6346(2)	35(1)
C(11)	7500	4475(5)	3737(3)	32(1)	N(11)	8965(7)	4397(6)	3769(4)	23(1)
C(12)	7133(7)	5747(6)	3499(4)	31(2)	N(12)	9370(7)	3092(6)	3955(4)	26(1)
C(13)	9638(11)	2512(9)	3163(5)	32(2)	N(13)	6824(6)	3505(5)	3910(3)	24(1)
C(14)	10480(20)	3200(30)	4404(19)	28(4)	N(14)	5437(7)	3774(8)	3744(4)	30(2)
C(15)	5035(11)	3074(10)	3031(6)	40(3)	Co(1)	7500	2209(1)	4505(1)	49(1)
C(16)	4460(40)	3390(30)	4420(20)	62(10)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-nickel(II) (WS-0216)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}N_8Ni$	M = 345.15 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 16.8868(9) Å	b = 5.8671(2) Å	c = 16.9047(10) Å
α = 90°	β = 98.220(5)°	γ = 90°
V = 1657.65(14) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.383 Mg·m^{-3}	μ = 1.178 mm^{-1}	F(000) = 744
gelbes Plättchen	0.45 × 0.27 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.43 → 26.72°
h = –21 → 21	k = –7 → 6	l = –21 → 21
7320 gemessene Reflexe	1758 unabhängige Reflexe	1661 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0862	C(25.00°) = 99.6 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6666	T_{max} = 1.0002

Verfeinerung

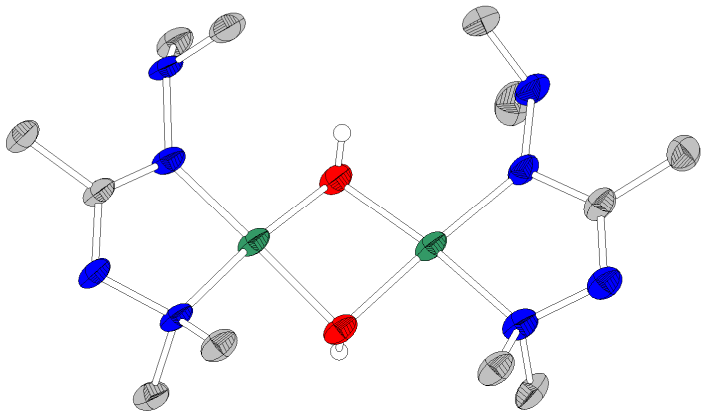
1758 Reflexe	0 Restraints	102 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0408	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0920	
R_1 (I) = 0.0505	wR_2 (I) = 0.1140	
$GooF(F^2)$ = 1.255	$\Delta\rho_{max}$ = 0.632 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.711 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül, das durch eine Spiegelebene durch Ni1 komplettiert wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ni(1)	2500	2500	0	13(1)	C(2)	3194(1)	4903(3)	2349(1)	21(1)
N(1)	2085(1)	5067(2)	1332(1)	20(1)	C(3)	1405(1)	6319(3)	107(1)	22(1)
N(2)	1740(1)	4244(2)	532(1)	16(1)	C(4)	1071(1)	2739(3)	680(1)	22(1)
N(3)	3176(1)	3123(3)	976(1)	17(1)	C(5)	4013(1)	449(3)	1818(1)	27(1)
N(4)	3958(1)	2234(3)	1217(1)	19(1)	C(6)	4604(1)	3886(3)	1314(1)	26(1)
C(1)	2815(1)	4323(3)	1510(1)	17(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-bis(μ₂-hydroxy)-dinickel(II) (WS-Abz)



Kristalldaten

$C_{12}H_{32}N_8Ni_2O_2$	M = 437.88 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.6123(12) Å	b = 10.0723(5) Å	c = 15.9402(12) Å
α = 90°	β = 92.086(7)°	γ = 90°
V = 2023.6(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.437 Mg·m^{-3}	μ = 1.882 mm^{-1}	$F(000)$ = 928
orangenes Plättchen	0.36 × 0.15 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.62 → 26.79°
h = –15 → 15	k = –12 → 12	l = –20 → 20
13549 gemessene Reflexe	4297 unabhängige Reflexe	2495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1480	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6378	T_{max} = 1.1167

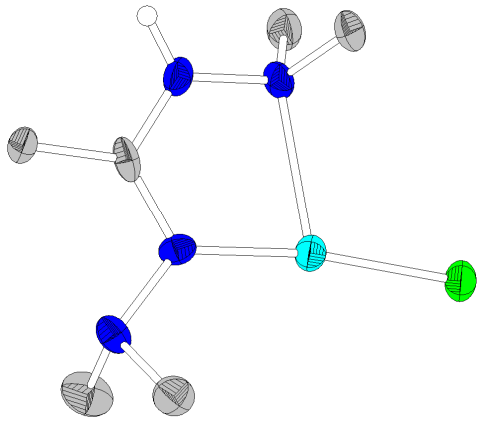
Verfeinerung

4297 Reflexe	0 Restraints	227 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome mit CalcOH lok. u. mit U_{iso}(H) = 1.2 × U_{eq}(O) verf.	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0681	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1593	
R_1 (I) = 0.1097	wR_2 (I) = 0.1740	
$GooF(F^2)$ = 0.871	$\Delta\rho_{max}$ = 1.239 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.326 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	4901(6)	1705(7)	7110(4)	45(2)	N(01)	4272(4)	1543(5)	7774(3)	41(1)
C(02)	6033(5)	2180(8)	7219(4)	55(2)	N(02)	4675(5)	2143(7)	8535(3)	59(2)
C(03)	4756(7)	1204(10)	9214(4)	77(3)	N(03)	4564(5)	1445(6)	6352(3)	46(1)
C(04)	4044(7)	3328(9)	8727(5)	70(2)	N(04)	3446(5)	1116(5)	6365(3)	46(1)
C(05)	3261(6)	-120(7)	5881(4)	49(2)	N(11)	1077(4)	-1416(5)	9117(3)	39(1)
C(06)	2869(6)	2237(7)	5942(4)	53(2)	N(12)	1590(4)	-1411(5)	9934(3)	40(1)
C(11)	376(5)	-2414(6)	9014(3)	39(1)	N(13)	-91(4)	-2652(5)	8282(3)	40(1)
C(12)	79(6)	-3307(7)	9721(4)	47(2)	N(14)	336(4)	-1746(5)	7653(3)	38(1)
C(13)	2658(6)	-1847(7)	9886(4)	51(2)	O(1)	2261(4)	814(4)	8515(2)	43(1)
C(14)	1472(6)	-118(6)	10343(4)	47(2)	O(2)	1568(3)	324(4)	7096(2)	39(1)
C(15)	899(6)	-2569(6)	7041(4)	45(2)	Ni(1)	2914(1)	974(1)	7468(1)	38(1)
C(16)	-593(5)	-1114(6)	7225(4)	45(2)	Ni(2)	1310(1)	-491(1)	8139(1)	36(1)

Chlorido-{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidin-κ²*N*,*N*″}-kupfer(I) (WS-Cupfer)



Kristalldaten

$C_6\ H_{16}\ Cl\ Cu\ N_4$	M = 243.22 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pbn*2$_1$
a = 6.0939(8) Å	b = 11.656(2) Å	c = 15.8713(17) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 1127.3(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.433 Mg·m^{-3}	μ = 2.134 mm^{-1}	F(000) = 504
farbloses Plättchen	0.33 × 0.12 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.57 → 26.79°
h = –7 → 6	k = –14 → 13	l = –20 → 19
4297 gemessene Reflexe	2278 unabhängige Reflexe	1226 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1050	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.6404	T_{max} = 0.9404

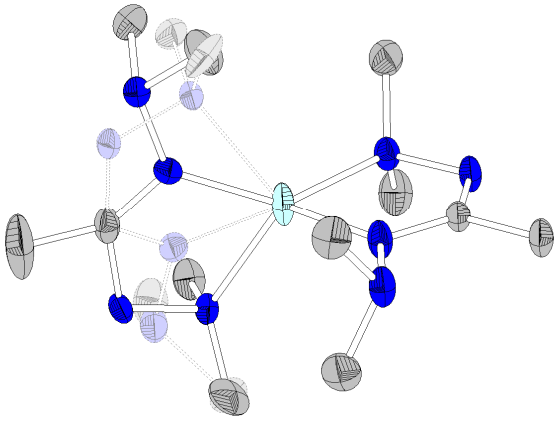
Verfeinerung

2278 Reflexe	1 Restraints	114 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0614	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1363	
R_1 (I) = 0.1137	wR_2 (I) = 0.1516	
$GooF(F^2)$ = 0.833	$\Delta\rho_{max}$ = 0.863 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.028 e·Å^{-3}
x = –0.01(5)		

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	417(18)	9824(9)	7580(6)	37(3)	N(1)	708(13)	10232(8)	6804(5)	38(2)
C(2)	-1390(17)	10282(9)	8080(7)	41(3)	N(2)	2401(14)	9869(7)	6265(4)	36(2)
C(3)	1510(19)	9524(11)	5463(7)	49(3)	N(3)	1850(13)	8986(7)	7820(5)	34(2)
C(4)	4035(17)	10817(9)	6162(6)	42(2)	N(4)	1366(14)	8600(7)	8673(5)	39(2)
C(5)	530(20)	7415(10)	8580(8)	62(4)	Cl(1)	6644(4)	7710(2)	6358(2)	44(1)
C(6)	3370(18)	8602(10)	9144(7)	48(3)	Cu(1)	4029(2)	8461(1)	7062(1)	36(1)

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-zink(II) (WS-0184b)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}N_8Zn$	M = 351.85 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pmnb*
a = 10.0777(7) Å	b = 10.7335(6) Å	c = 16.8127(12) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 1818.6(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.285 Mg·m^{-3}	μ = 1.358 mm^{-1}	F(000) = 752
farbloses Prisma	0.42 × 0.21 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.25 → 25.96°
h = –12 → 12	k = –12 → 13	l = –20 → 20
10167 gemessene Reflexe	1881 unabhängige Reflexe	1210 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0552	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.653	T_{max} = 0.7329

Verfeinerung

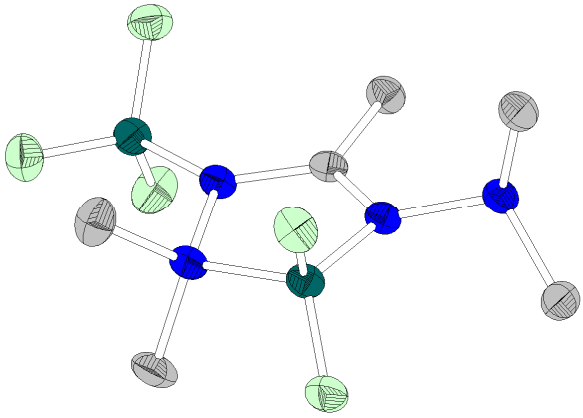
1881 Reflexe	0 Restraints	153 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0348	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0838	
R_1 (I) = 0.0655	wR_2 (I) = 0.0919	
$GooF(F^2)$ = 0.911	$\Delta\rho_{max}$ = 0.393 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.746 e·Å^{-3}

Kommentar: Einer der beiden Liganden kreuzt eine kristallographische Spiegelebene, daher sind zwei spiegelbildliche Orientierungen dieses Liganden zu jeweils 50% besetzt.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Zn(1)	2500	2199(1)	502(1)	49(1)	C(02)	2500	14(4)	-1586(2)	44(1)
N(01)	2500	-312(3)	-190(2)	39(1)	C(03)	3682(4)	-260(3)	1007(2)	61(1)
N(02)	2500	244(3)	616(2)	36(1)	C(04)	1322(4)	3313(3)	-1322(2)	60(1)
N(03)	2500	1764(3)	-626(2)	42(1)	C(11)	2500	4449(4)	1260(2)	39(1)
N(04)	2500	2524(3)	-1336(2)	45(1)	C(12)	2500	5735(5)	1481(3)	100(2)
N(11)	3954(6)	4367(5)	1212(3)	34(1)	C(13)	4660(10)	2518(8)	1833(5)	48(2)
N(12)	4379(5)	3075(5)	1043(3)	33(1)	C(14)	5497(19)	3290(20)	579(12)	67(8)
N(13)	1819(4)	3487(4)	1119(2)	36(1)	C(15)	39(11)	3040(10)	1991(6)	65(3)
N(14)	447(6)	3751(7)	1281(3)	43(1)	C(16)	-510(20)	3250(20)	623(12)	66(7)
C(01)	2500	537(3)	-755(2)	34(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-1κ²*N*,*N*′′:2κ¹*N*′}-(pentafluorido-1κ²*F*,2κ³*F*)-dibor(III) (WS-BLF2BF3)



Kristalldaten

$C_6 H_{15} B_2 F_5 N_4$	M = 259.84 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 10.0317(5) Å	b = 7.6148(4) Å	c = 15.4601(7) Å
α = 90°	β = 99.324(4)°	γ = 90°
V = 1165.38(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.481 Mg·m^{-3}	μ = 0.147 mm^{-1}	F(000) = 536
farbloses Prisma	0.51 × 0.3 × 0.21 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.26 → 26.76°
h = –12 → 12	k = –9 → 9	l = –19 → 19
8435 gemessene Reflexe	2471 unabhängige Reflexe	1910 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.2157	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9564	T_{max} = 0.9787

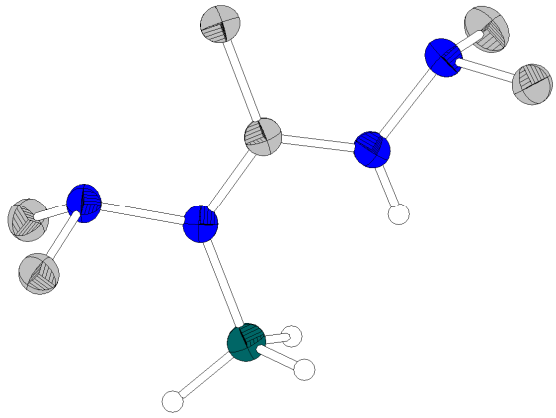
Verfeinerung

2471 Reflexe	0 Restraints	159 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0641	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1601	
R_1 (I) = 0.0755	wR_2 (I) = 0.1674	
$GooF(F^2)$ = 1.002	$\Delta\rho_{max}$ = 0.388 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.423 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	11453(2)	4392(2)	3867(1)	29(1)	F(4)	9002(1)	6282(2)	4282(1)	43(1)
C(2)	11883(2)	6222(2)	4105(1)	35(1)	F(5)	7729(1)	4331(2)	3402(1)	46(1)
C(3)	9103(2)	1105(3)	3818(2)	47(1)	N(1)	10155(2)	3961(2)	3643(1)	31(1)
C(4)	9608(2)	2094(3)	2394(1)	46(1)	N(2)	10065(2)	2122(2)	3367(1)	33(1)
C(5)	14550(2)	2535(3)	3612(1)	38(1)	N(3)	12313(2)	3096(2)	3854(1)	30(1)
C(6)	14054(2)	2857(3)	5089(1)	42(1)	N(4)	13710(2)	3423(2)	4171(1)	33(1)
F(1)	11983(1)	486(2)	2924(1)	46(1)	B(1)	11625(2)	1338(3)	3629(1)	33(1)
F(2)	11704(1)	236(2)	4340(1)	43(1)	B(2)	8903(2)	5293(3)	3528(1)	34(1)
F(3)	8978(1)	6371(2)	2820(1)	49(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidin-κ*N*}-trihydrido-bor(III) (WS-0520)



Kristalldaten

$C_6 H_{19} B N_4$	M = 158.06 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pbca*
a = 11.2122(5) Å	b = 12.2848(5) Å	c = 14.5967(7) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2010.54(16) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.044 Mg·m^{-3}	μ = 0.066 mm^{-1}	F(000) = 704
farbloses Plättchen	0.3 × 0.21 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.79 → 26.72°
h = –14 → 14	k = –14 → 15	l = –18 → 18
14999 gemessene Reflexe	2127 unabhängige Reflexe	1366 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0798	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8563	T_{max} = 1.2385

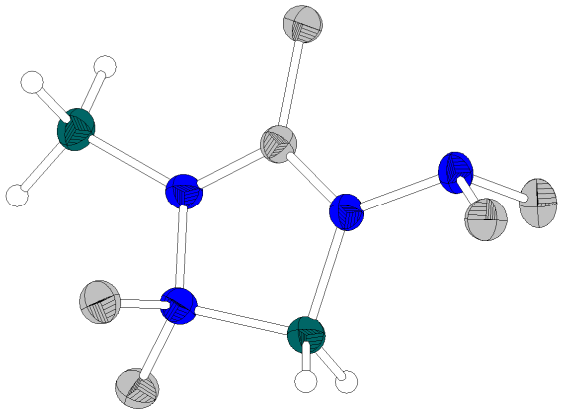
Verfeinerung

2127 Reflexe	0 Restraints	118 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C,N)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (B)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0380	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0894	
R_1 (I) = 0.0610	wR_2 (I) = 0.0943	
$GooF(F^2)$ = 0.837	Δρ$_{max}$ = 0.130 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.140 e·Å^{-3}
E = 0.0108(14)		

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9246(1)	1760(1)	6582(1)	35(1)	B(1)	8736(2)	-173(1)	6068(1)	42(1)
C(2)	9171(1)	2724(1)	7197(1)	40(1)	N(1)	8683(1)	837(1)	6738(1)	37(1)
C(3)	6702(1)	779(1)	7289(1)	46(1)	N(2)	7957(1)	835(1)	7554(1)	37(1)
C(4)	8301(1)	-66(1)	8153(1)	43(1)	N(3)	9913(1)	1829(1)	5823(1)	38(1)
C(5)	9984(1)	3329(1)	4828(1)	51(1)	N(4)	10537(1)	2799(1)	5616(1)	38(1)
C(6)	11795(1)	2541(1)	5453(1)	45(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-1κ²*N*,*N*′′:2κ¹*N*′}-(pentahydrido-1κ²*H*,2κ³*H*)-dibor(III) (WS-0521c)



Kristalldaten

C_6 H_{20} B_2 N_4	M = 169.88 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 9.6867(5) Å	b = 7.3833(5) Å	c = 15.2203(8) Å
α = 90°	β = 96.198(4)°	γ = 90°
V = 1082.19(11) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.043 Mg·m^{-3}	μ = 0.064 mm^{-1}	F(000) = 376
farbloses Prisma	0.24 × 0.16 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.38 → 26.71°
h = –12 → 12	k = –9 → 8	l = –19 → 19
12151 gemessene Reflexe	2295 unabhängige Reflexe	1282 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0688	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8757	T_{max} = 1.1244

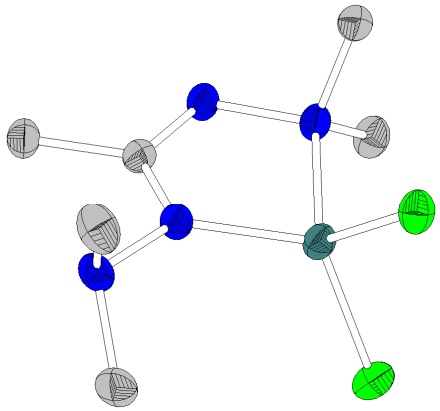
Verfeinerung

2295 Reflexe	0 Restraints	134 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (B)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0471	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1035	
R_1 (I) = 0.0804	wR_2 (I) = 0.1104	
$GooF(F^2)$ = 0.798	$\Delta\rho_{max}$ = 0.135 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.230 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6374(2)	718(2)	8878(1)	33(1)	B(1)	6565(2)	3881(3)	8627(1)	38(1)
C(2)	6749(2)	-1149(2)	9162(1)	39(1)	B(2)	3756(2)	-112(3)	8500(2)	40(1)
C(3)	9579(2)	2653(3)	8531(1)	43(1)	N(1)	7287(1)	2038(2)	8804(1)	34(1)
C(4)	9013(2)	2314(3)	10026(1)	48(1)	N(2)	8712(1)	1705(2)	9110(1)	37(1)
C(5)	4791(2)	2904(3)	7322(1)	44(1)	N(3)	5052(1)	1201(2)	8669(1)	34(1)
C(6)	3924(2)	4166(3)	8641(1)	45(1)	N(4)	5041(1)	3057(2)	8302(1)	35(1)

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-dichlorido-aluminium(III) (WS-AlLCl2)



Kristalldaten

$C_6\ H_{15}\ Al\ Cl_2\ N_4$	M = 241.10 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 12.0124(6) Å	b = 8.7552(3) Å	c = 12.3994(6) Å
α = 90°	β = 111.560(4)°	γ = 90°
V = 1212.82(9) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.320 Mg·m^{-3}	μ = 0.574 mm^{-1}	F(000) = 504
farbloses Plättchen	0.24 × 0.18 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.02 → 26.71°
h = –15 → 15	k = –10 → 11	l = –15 → 15
9074 gemessene Reflexe	2566 unabhängige Reflexe	1974 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0774	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7812	T_{max} = 1.2712

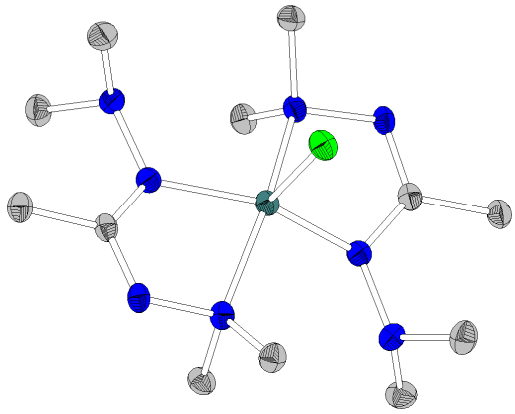
Verfeinerung

2566 Reflexe	0 Restraints	123 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0484	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1279	
R_1 (I) = 0.0599	wR_2 (I) = 0.1320	
$GooF(F^2)$ = 0.980	Δρ$_{max}$ = 0.333 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –0.371 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7160(2)	6957(3)	4636(2)	35(1)	N(2)	7157(2)	5098(2)	3317(2)	34(1)
C(2)	7028(3)	8559(3)	4973(2)	42(1)	N(3)	7514(2)	5822(2)	5435(2)	35(1)
C(3)	6127(2)	4623(3)	2261(2)	41(1)	N(4)	7757(2)	6286(3)	6610(2)	39(1)
C(4)	8256(2)	5096(3)	3035(2)	40(1)	Al(1)	7378(1)	3950(1)	4738(1)	34(1)
C(5)	7108(3)	5280(4)	7119(2)	49(1)	Cl(1)	8912(1)	2524(1)	5233(1)	44(1)
C(6)	9039(3)	6213(4)	7270(2)	55(1)	Cl(2)	5846(1)	2615(1)	4537(1)	46(1)
N(1)	6929(2)	6717(2)	3526(2)	37(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-chlorido-aluminium(III) (WS-0356)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}AlClN_8$	M = 348.87 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 16.1530(17) Å	b = 6.7059(5) Å	c = 16.810(2) Å
α = 90°	β = 97.283(10)°	γ = 90°
V = 1806.1(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.283 Mg·m^{-3}	μ = 0.270 mm^{-1}	$F(000)$ = 752
farbloses Plättchen	0.46 × 0.1 × 0.05 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.44 → 26.73°
h = –19 → 19	k = –7 → 8	l = –21 → 21
6908 gemessene Reflexe	1904 unabhängige Reflexe	1127 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0675	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9161	T_{max} = 1.062

Verfeinerung

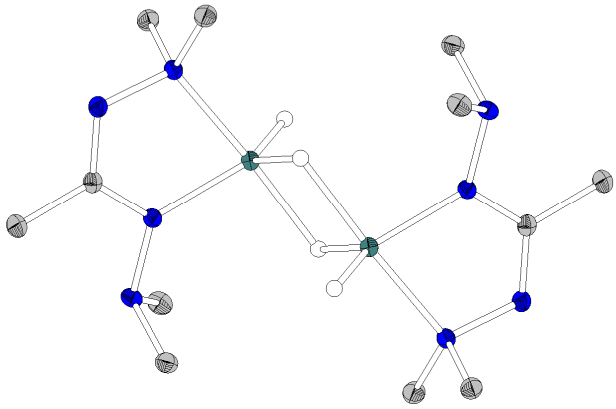
1904 Reflexe	0 Restraints	106 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0390	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0735	
R_1 (I) = 0.0740	wR_2 (I) = 0.0794	
$GooF(F^2)$ = 0.799	$\Delta\rho_{max}$ = 0.353 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.334 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Komplexmolekül, das durch die Kristallsymmetrie ergänzt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6693(1)	1908(3)	2492(1)	27(1)	N(1)	6511(1)	2101(3)	1722(1)	29(1)
C(2)	7612(1)	1999(3)	2774(1)	33(1)	N(2)	5597(1)	1934(3)	1488(1)	28(1)
C(3)	5478(2)	-166(3)	1194(1)	32(1)	N(3)	6082(1)	1662(3)	2982(1)	28(1)
C(4)	5424(2)	3297(3)	791(1)	33(1)	N(4)	6308(1)	1556(3)	3836(1)	30(1)
C(5)	6715(2)	-305(4)	4120(1)	38(1)	Al(1)	5000	2432(1)	2500	26(1)
C(6)	6688(2)	3358(4)	4208(2)	40(1)	Cl(1)	5000	5700(1)	2500	34(1)

Bis-{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ^2*N*,*N*′′}-dihydrido-bis(μ_2-hydrido)-dialuminium(III) (WS-AlLH2)



Kristalldaten

$C_{12}H_{34}Al_2N_8$	M = 344.43 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 6.1720(3) Å	b = 10.3912(6) Å	c = 15.5868(6) Å
α = 90°	β = 91.403(3)°	γ = 90°
V = 999.35(8) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.145 Mg·m^{-3}	μ = 0.155 mm^{-1}	F(000) = 376
farbloser Block	0.22 × 0.2 × 0.18 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.36 → 26.74°
h = –7 → 7	k = –13 → 13	l = –19 → 18
13533 gemessene Reflexe	2117 unabhängige Reflexe	1808 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0353	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8923	T_{max} = 1.0735

Verfeinerung

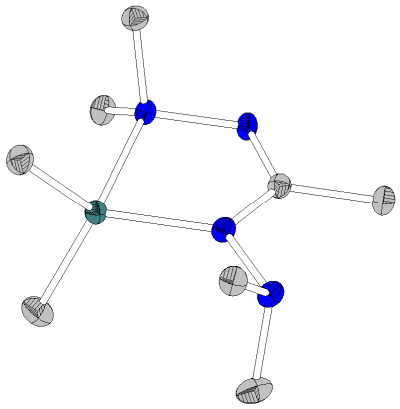
2117 Reflexe	0 Restraints	113 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (Al)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0252	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0697	
R_1 (I) = 0.0306	wR_2 (I) = 0.0706	
$GooF(F^2)$ = 1.072	$\Delta\rho_{max}$ = 0.229 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.189 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch das kristallographische Inversionszentrum vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Al(1)	9296(1)	1081(1)	5399(1)	17(1)	C(2)	10912(2)	1215(1)	7998(1)	24(1)
N(1)	11518(2)	2500(1)	6756(1)	20(1)	C(3)	12757(2)	3115(1)	5388(1)	24(1)
N(2)	10811(1)	2710(1)	5854(1)	18(1)	C(4)	9228(2)	3785(1)	5868(1)	23(1)
N(3)	9113(1)	774(1)	6580(1)	17(1)	C(5)	8857(2)	-1447(1)	6984(1)	23(1)
N(4)	7893(1)	-164(1)	7052(1)	19(1)	C(6)	5646(2)	-144(1)	6730(1)	24(1)
C(1)	10481(2)	1512(1)	7068(1)	18(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-dimethyl-aluminium(III) (WS-0175b-neu)



Kristalldaten

$C_8\ H_{21}\ Al\ N_4$	M = 200.27 g·mol^{-1}	monoklin, *I*2/*a*
a = 9.4245(5) Å	b = 12.0777(5) Å	c = 21.2977(13) Å
α = 90°	β = 90.049(5)°	γ = 90°
V = 2424.23(22) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.097 Mg·m^{-3}	μ = 0.136 mm^{-1}	F(000) = 880
farbloses Prisma	0.33 × 0.24 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.91 → 26.74°
h = –11 → 11	k = –15 → 15	l = –25 → 26
12758 gemessene Reflexe	2571 unabhängige Reflexe	2135 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0323	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9177	T_{max} = 1.0136

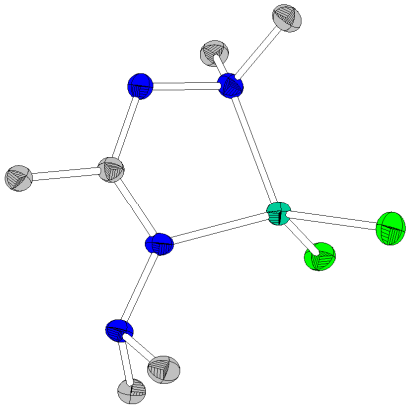
Verfeinerung

2571 Reflexe	0 Restraints	125 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0301	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0833	
R_1 (I) = 0.0379	wR_2 (I) = 0.0852	
GooF(F^2) = 1.036	$\Delta\rho_{max}$ = 0.267 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.316 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Al(1)	4773(1)	2331(1)	1124(1)	20(1)	C(3)	4056(1)	369(1)	1837(1)	24(1)
N(1)	2142(1)	1195(1)	1290(1)	22(1)	C(4)	3817(1)	124(1)	722(1)	25(1)
N(2)	3673(1)	930(1)	1241(1)	19(1)	C(5)	2733(2)	4711(1)	898(1)	35(1)
N(3)	3059(1)	2980(1)	1391(1)	21(1)	C(6)	3681(1)	4596(1)	1938(1)	27(1)
N(4)	2677(1)	4119(1)	1494(1)	23(1)	C(7)	6371(1)	2411(1)	1711(1)	30(1)
C(1)	1968(1)	2258(1)	1385(1)	20(1)	C(8)	5211(2)	2543(1)	234(1)	34(1)
C(2)	471(1)	2630(1)	1493(1)	25(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-dichlorido-gallium(III) (WS-0319)



Kristalldaten

$C_6 H_{15} Cl_2 Ga N_4$	M = 283.84 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pcab*
a = 9.2671(4) Å	b = 11.9843(4) Å	c = 21.3671(8) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2373.02(16) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.589 Mg·m^{-3}	μ = 2.735 mm^{-1}	F(000) = 1152
farbloses Plättchen	0.18 × 0.15 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.91 → 26.72°
h = –11 → 11	k = –14 → 15	l = –26 → 27
22204 gemessene Reflexe	2512 unabhängige Reflexe	1831 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0636	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5927	T_{max} = 0.8202

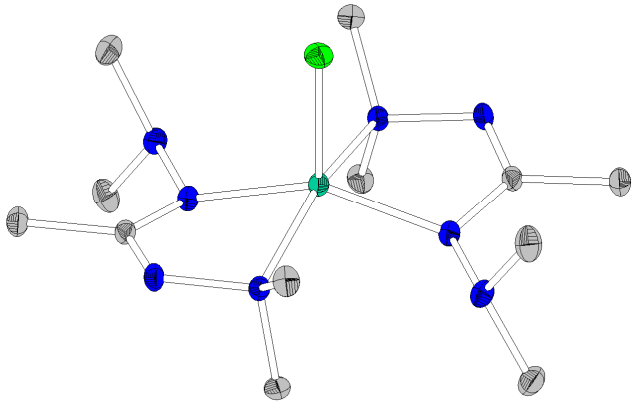
Verfeinerung

2512 Reflexe	0 Restraints	123 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0302	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0665	
R_1 (I) = 0.0466	wR_2 (I) = 0.0696	
$GooF(F^2)$ = 0.880	$\Delta\rho_{max}$ = 0.415 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.781 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4382(3)	225(2)	1107(1)	25(1)	N(2)	6107(2)	1593(2)	1270(1)	25(1)
C(2)	2868(3)	-163(2)	1011(1)	30(1)	N(3)	5492(3)	-515(2)	1094(1)	26(1)
C(3)	6200(3)	2340(2)	1822(1)	33(1)	N(4)	5141(3)	-1661(2)	994(1)	26(1)
C(4)	6514(3)	2215(2)	694(1)	28(1)	Cl(1)	8026(1)	-86(1)	2288(1)	41(1)
C(5)	5245(3)	-2269(2)	1584(1)	34(1)	Cl(2)	9000(1)	119(1)	689(1)	33(1)
C(6)	6152(3)	-2122(2)	537(1)	29(1)	Ga(1)	7234(1)	171(1)	1348(1)	25(1)
N(1)	4560(2)	1294(2)	1203(1)	26(1)					

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-chlorido-gallium(III) (WS-0357)



Kristalldaten

C_{12} H_{30} Cl Ga N_8	M = 391.61 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 16.1836(11) Å	b = 6.7001(3) Å	c = 16.8872(12) Å
α = 90°	β = 97.945(6)°	γ = 90°
V = 1813.5(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.434 Mg·m^{-3}	μ = 1.674 mm^{-1}	F(000) = 824
farbloses Plättchen	0.44 × 0.11 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.44 → 26.71°
h = –20 → 19	k = –8 → 8	l = –21 → 21
9693 gemessene Reflexe	1922 unabhängige Reflexe	1726 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1046	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6018	T_{max} = 0.8644

Verfeinerung

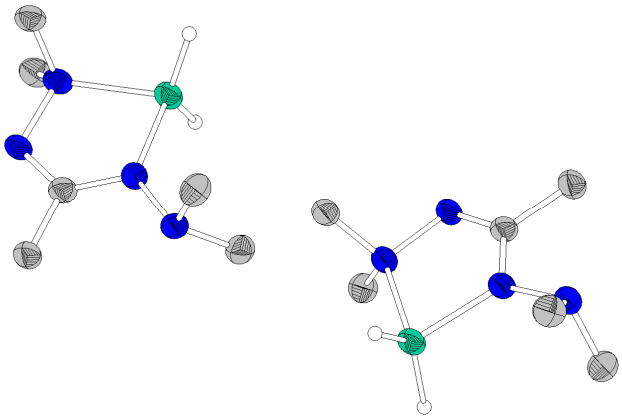
1922 Reflexe	0 Restraints	106 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0367	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0926	
R_1 (I) = 0.0422	wR_2 (I) = 0.0940	
$GooF(F^2)$ = 1.056	$\Delta\rho_{max}$ = 2.684 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.800 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Komplexmolekül, das durch die Kristallsymmetrie ergänzt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ga(1)	0	2378(1)	2500	18(1)	C(1)	1702(2)	1823(4)	2482(2)	20(1)
Cl(1)	0	5718(1)	2500	26(1)	C(2)	2624(2)	1916(4)	2768(2)	25(1)
N(1)	1514(1)	2042(3)	1712(1)	22(1)	C(3)	430(2)	3275(4)	785(2)	26(1)
N(2)	611(1)	1870(3)	1462(1)	19(1)	C(4)	479(2)	-208(4)	1169(2)	24(1)
N(3)	1109(1)	1539(3)	2973(1)	20(1)	C(5)	1703(2)	3333(5)	4179(2)	32(1)
N(4)	1327(1)	1509(3)	3824(1)	23(1)	C(6)	1733(2)	-338(5)	4126(2)	31(1)

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-dihydrido-gallium(III) (WS-0511A)



Kristalldaten

$C_6 H_{17} Ga N_4$	M = 214.96 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.6717(6) Å	b = 10.2059(9) Å	c = 12.2910(10) Å
α = 98.818(7)°	β = 90.778(6)°	γ = 97.777(6)°
V = 1064.39(15) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.341 Mg·m^{-3}	μ = 2.540 mm^{-1}	F(000) = 448
farbloser Block	0.71 × 0.24 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.68 → 26.74°
h = –10 → 10	k = –11 → 11	l = –15 → 15
10020 gemessene Reflexe	4268 unabhängige Reflexe	2960 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0735	C(25.00°) = 96.1 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.3314	T_{max} = 0.6596

Verfeinerung

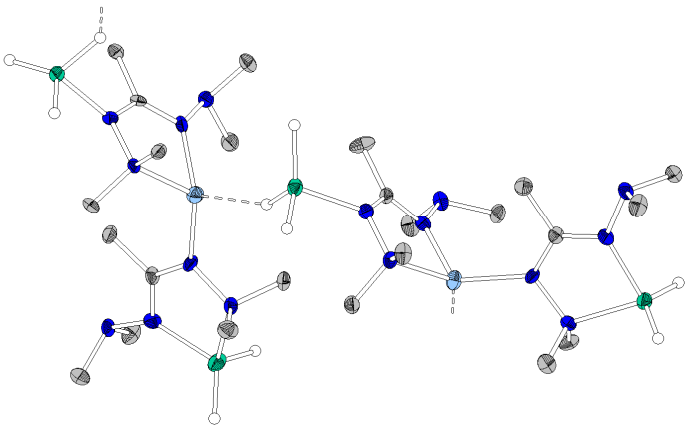
4268 Reflexe	6 Restraints	225 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (Ga)H-Atome lokalisiert u. mit freiem, einheitlichem d(Ga–H) verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0474	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1204	
R_1 (I) = 0.0672	wR_2 (I) = 0.1273	
$GooF(F^2)$ = 0.917	$\Delta\rho_{max}$ = 0.804 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.855 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	10679(5)	7746(4)	1106(3)	44(1)	C(16)	5695(5)	3533(4)	1944(3)	51(1)
C(2)	12342(5)	7889(5)	768(4)	55(1)	N(1)	10466(4)	7988(4)	2165(3)	47(1)
C(3)	8547(5)	6678(4)	3038(3)	48(1)	N(2)	8782(4)	7806(3)	2410(3)	44(1)
C(4)	8497(5)	9046(4)	3122(3)	51(1)	N(3)	9511(4)	7405(3)	341(3)	44(1)
C(5)	9075(6)	6012(5)	-1372(4)	56(1)	N(4)	9944(4)	7248(4)	-783(3)	47(1)
C(6)	9595(6)	8392(4)	-1272(3)	54(1)	N(11)	4579(4)	2388(4)	5310(3)	47(1)
C(11)	4307(5)	2359(4)	4255(3)	45(1)	N(12)	6276(4)	2553(3)	5575(3)	44(1)
C(12)	2618(5)	2117(5)	3884(3)	52(1)	N(13)	5436(4)	2498(4)	3532(3)	45(1)
C(13)	6594(5)	1248(4)	5836(4)	49(1)	N(14)	4934(4)	2387(4)	2396(3)	46(1)
C(14)	6568(5)	3586(5)	6569(3)	53(1)	Ga(1)	7477(1)	7422(1)	964(1)	48(1)
C(15)	5377(6)	1157(4)	1790(3)	55(1)	Ga(2)	7477(1)	3048(1)	4245(1)	47(1)

[Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato}-1κ²*N*,*N*′′:2κ*N*′:1κ*N*′:3κ²*N*,*N*′′]-(pentahydrido-2κ³*H*,3κ²*H*)-lithiumdigallium(III) (WS-0358)



Kristalldaten

C_{12} H_{35} Ga_2 Li N_8	M = 437.86 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 12.1984(6) Å	b = 26.3946(10) Å	c = 13.8368(7) Å
α = 90°	β = 94.684(4)°	γ = 90°
V = 4440.2(4) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.310 Mg·m^{-3}	μ = 2.436 mm^{-1}	F(000) = 1824
farbloser, irregulärer Block	0.28 × 0.13 × 0.07 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.56 → 26.76°
h = –15 → 12	k = –33 → 30	l = –17 → 17
19900 gemessene Reflexe	9330 unabhängige Reflexe	3970 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1126	C(25.00°) = 98.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6148	T_{max} = 0.657

Verfeinerung

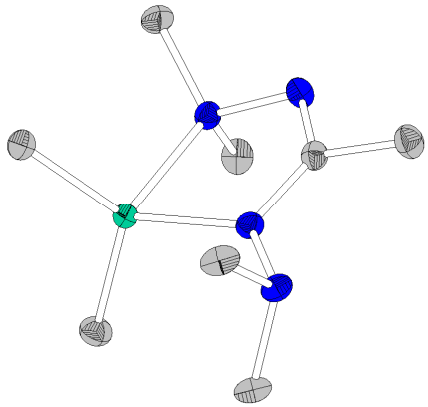
9330 Reflexe	0 Restraints	435 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome f. ideal. Geom. ber. u. verf.; (Ga)H-Atome lok., nicht verf.	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0612	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1020	
R_1 (I) = 0.1612	wR_2 (I) = 0.1273	
$GooF(F^2)$ = 0.820	$\Delta\rho_{max}$ = 1.505 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.964 e·Å^{-3}

Kommentar: Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten; zwischen den GaH_3-Fragmenten und den Lithiumionen bestehen (inverse) H-Brücken.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	8803(6)	1976(3)	6807(5)	26(2)	C(46)	7363(8)	-1550(3)	8323(6)	45(2)
C(12)	7729(7)	1959(3)	6170(5)	42(2)	N(11)	8687(5)	2061(2)	7764(4)	28(1)
C(13)	9871(6)	1588(3)	8908(5)	32(2)	N(12)	9740(5)	2070(2)	8353(4)	26(1)
C(14)	9750(7)	2508(3)	9018(5)	36(2)	N(13)	9778(5)	1903(2)	6502(4)	26(1)
C(15)	9757(8)	1275(3)	5278(6)	43(2)	N(14)	9758(5)	1820(2)	5453(4)	33(2)
C(16)	10766(6)	2045(3)	5128(5)	37(2)	N(21)	12028(5)	2658(2)	7251(4)	27(1)
C(21)	11729(6)	3131(2)	7055(5)	27(2)	N(22)	13245(5)	2620(2)	7437(4)	26(1)
C(22)	10516(7)	3217(3)	6854(6)	38(2)	N(23)	12437(5)	3507(2)	6999(4)	30(1)
C(23)	13613(7)	2201(3)	6821(5)	35(2)	N(24)	11981(5)	4009(2)	6809(4)	32(1)
C(24)	13492(7)	2508(3)	8467(5)	36(2)	N(31)	3725(5)	768(2)	7799(4)	27(1)
C(25)	12445(7)	4202(3)	5946(5)	39(2)	N(32)	4738(5)	811(2)	8442(4)	23(1)
C(26)	12297(7)	4329(3)	7649(6)	42(2)	N(33)	4910(5)	797(2)	6568(4)	25(1)
C(31)	3918(6)	763(2)	6850(5)	24(2)	N(34)	4946(5)	787(2)	5518(4)	29(1)
C(32)	2910(6)	718(3)	6151(5)	30(2)	N(41)	7134(5)	116(2)	7728(4)	30(1)
C(33)	4709(7)	423(3)	9215(5)	34(2)	N(42)	8337(5)	154(2)	7909(4)	28(1)
C(34)	4807(6)	1319(2)	8866(5)	29(2)	N(43)	7534(5)	-749(2)	7622(4)	31(1)
C(35)	5966(7)	528(3)	5322(5)	38(2)	N(44)	7061(5)	-1243(2)	7464(4)	31(2)
C(36)	4975(7)	1311(3)	5170(5)	35(2)	Li(1)	11011(11)	2051(5)	7454(8)	32(3)
C(41)	6826(6)	-363(2)	7596(5)	28(2)	Li(3)	6106(11)	729(5)	7628(9)	35(3)
C(42)	5613(6)	-446(3)	7375(6)	33(2)	Ga(1)	7274(1)	1923(1)	8346(1)	31(1)
C(43)	8728(7)	527(3)	7221(5)	36(2)	Ga(2)	13965(1)	3291(1)	7062(1)	32(1)
C(44)	8577(7)	332(3)	8910(5)	42(2)	Ga(3)	2256(1)	913(1)	8287(1)	30(1)
C(45)	7544(7)	-1454(3)	6611(6)	41(2)	Ga(4)	9057(1)	-540(1)	7707(1)	42(1)

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-dimethyl-gallium(III) (WS-0218)



Kristalldaten

$C_8\ H_{21}\ Ga\ N_4$	M = 243.01 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 11.3527(4) Å	b = 8.7535(3) Å	c = 12.6295(5) Å
α = 90°	β = 105.819(3)°	γ = 90°
V = 1207.54(7) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.337 Mg·m^{-3}	μ = 2.247 mm^{-1}	F(000) = 512
farbloses Prisma	0.15 × 0.15 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.68 → 26.75°
h = –14 → 14	k = –11 → 11	l = –15 → 15
12299 gemessene Reflexe	2564 unabhängige Reflexe	2136 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0329	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7188	T_{max} = 0.8069

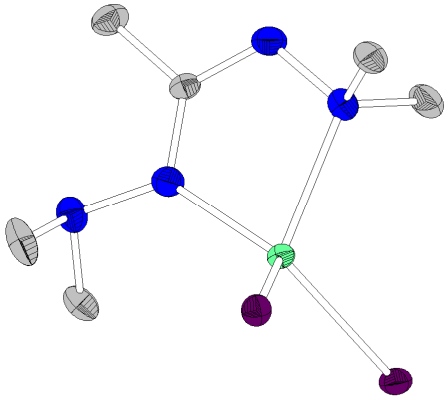
Verfeinerung

2564 Reflexe	0 Restraints	125 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0222	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0480	
R_1 (I) = 0.0298	wR_2 (I) = 0.0489	
$GooF(F^2)$ = 0.915	$\Delta\rho_{max}$ = 0.350 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.365 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7691(2)	1669(2)	2369(2)	24(1)	C(8)	9167(2)	5778(2)	3227(2)	33(1)
C(2)	7726(2)	38(2)	2732(2)	33(1)	N(1)	8028(1)	1904(2)	1465(1)	27(1)
C(3)	6852(2)	3622(2)	155(2)	32(1)	N(2)	7905(1)	3533(2)	1145(1)	24(1)
C(4)	9038(2)	3943(2)	849(2)	34(1)	N(3)	7347(1)	2795(2)	2937(1)	24(1)
C(5)	5891(2)	3205(3)	3909(2)	32(1)	N(4)	6998(1)	2353(2)	3899(1)	26(1)
C(6)	7974(2)	2741(3)	4881(2)	35(1)	Ga(1)	7609(1)	4828(1)	2423(1)	21(1)
C(7)	6095(2)	6024(2)	1886(2)	32(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-diiodido-indium(III) (WSPD013)



Kristalldaten

$C_6\ H_{15}\ I_2\ In\ N_4$	M = 511.84 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.2161(4) Å	b = 9.1625(4) Å	c = 15.0920(7) Å
α = 90°	β = 124.534(3)°	γ = 90°
V = 1391.58(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.443 Mg·m^{-3}	μ = 6.107 mm^{-1}	F(000) = 936
farbloses Plättchen	0.16 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.02 → 26.73°
h = –15 → 15	k = –11 → 11	l = –19 → 19
10141 gemessene Reflexe	2937 unabhängige Reflexe	2563 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0499	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.4024	T_{max} = 0.641

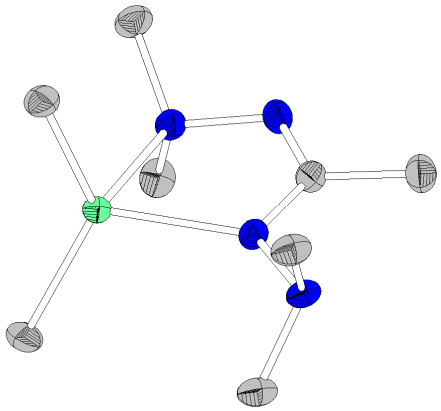
Verfeinerung

2937 Reflexe	0 Restraints	123 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0343	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1125	
R_1 (I) = 0.0392	wR_2 (I) = 0.1146	
$GooF(F^2)$ = 1.250	$\Delta\rho_{max}$ = 1.788 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –2.254 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
I(1)	4116(1)	7710(1)	-250(1)	32(1)	C(1)	2402(5)	2899(7)	-114(4)	27(1)
I(2)	800(1)	7635(1)	186(1)	30(1)	C(2)	2618(6)	1345(7)	230(5)	39(1)
In(1)	2429(1)	6060(1)	-92(1)	24(1)	C(3)	5033(6)	4340(8)	2218(5)	41(2)
N(1)	2981(5)	3989(5)	588(4)	38(1)	C(4)	3050(7)	4127(9)	2174(5)	49(2)
N(2)	3744(5)	3599(6)	1689(4)	37(1)	C(5)	1869(7)	4696(9)	-2213(5)	47(2)
N(3)	1574(5)	3081(6)	-1186(4)	37(1)	C(6)	-111(6)	4773(7)	-2197(5)	40(2)
N(4)	1352(5)	4579(6)	-1537(4)	35(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-dimethyl-indium(III) (WS-0225)



Kristalldaten

$C_8\ H_{21}\ In\ N_4$	M = 288.11 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 12.6673(7) Å	b = 8.8286(4) Å	c = 11.5367(6) Å
α = 90°	β = 105.090(4)°	γ = 90°
V = 1245.71(11) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.536 Mg·m^{-3}	μ = 1.867 mm^{-1}	F(000) = 584
farbloses Prisma	0.15 × 0.09 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.66 → 26.71°
h = –15 → 16	k = –11 → 11	l = –14 → 14
7578 gemessene Reflexe	2639 unabhängige Reflexe	1946 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0343	C(25.00°) = 99.6 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6687	T_{max} = 0.9327

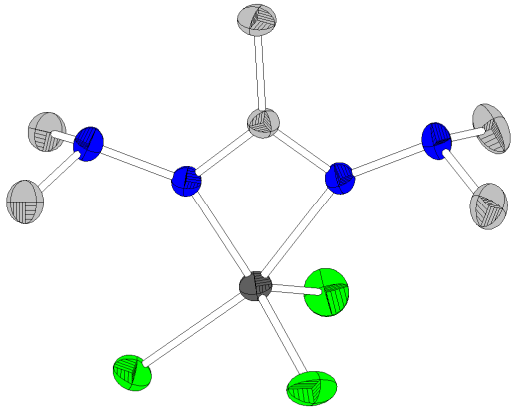
Verfeinerung

2639 Reflexe	0 Restraints	125 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0301	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0738	
R_1 (I) = 0.0424	wR_2 (I) = 0.0778	
$GooF(F^2)$ = 0.922	$\Delta\rho_{max}$ = 0.484 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.981 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
In(1)	2540(1)	40(1)	2393(1)	29(1)	C(3)	4155(3)	1199(4)	898(3)	42(1)
N(1)	3503(2)	3165(3)	1901(2)	34(1)	C(4)	4848(3)	1535(4)	3035(3)	41(1)
N(2)	3858(2)	1577(3)	2020(2)	32(1)	C(5)	139(3)	2450(4)	2103(3)	41(1)
N(3)	2060(2)	2324(3)	2669(2)	31(1)	C(6)	1100(3)	1974(4)	4122(3)	40(1)
N(4)	1113(2)	2809(3)	3032(2)	32(1)	C(7)	1652(3)	-880(4)	688(3)	40(1)
C(1)	2618(3)	3408(3)	2273(3)	32(1)	C(8)	3219(3)	-1079(4)	4087(3)	45(1)
C(2)	2262(3)	5028(3)	2217(4)	42(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′}-trichlorido-silicium(IV) (WS-SiLCl3)



Kristalldaten

$C_6\ H_{15}\ Cl_3\ N_4\ Si$	M = 277.66 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 6.2709(6) Å	b = 15.0300(16) Å	c = 14.3329(14) Å
α = 90°	β = 100.506(11)°	γ = 90°
V = 1328.3(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.388 Mg·m^{-3}	μ = 0.753 mm^{-1}	F(000) = 576
farbloses Prisma	0.3 × 0.2 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.98 → 26.00°
h = –7 → 6	k = –18 → 18	l = –17 → 17
10346 gemessene Reflexe	2485 unabhängige Reflexe	1766 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0621	C(25.00°) = 95.5 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.7502	T_{max} = 0.8909

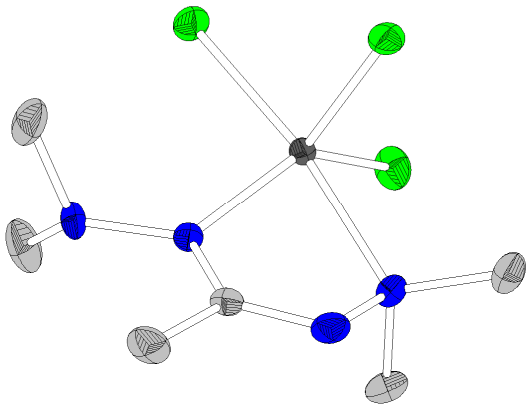
Verfeinerung

2485 Reflexe	0 Restraints	132 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0428	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1102	
R_1 (I) = 0.0650	wR_2 (I) = 0.1277	
$GooF(F^2)$ = 1.003	$\Delta\rho_{max}$ = 0.351 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.446 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2917(5)	2272(2)	1814(2)	31(1)	N(2)	2754(5)	3858(2)	1593(2)	38(1)
C(2)	2061(7)	2274(2)	2712(2)	48(1)	N(3)	3547(4)	1613(1)	1349(2)	33(1)
C(3)	1109(7)	4309(2)	910(3)	57(1)	N(4)	3511(5)	732(2)	1703(2)	42(1)
C(4)	4731(7)	4383(2)	1861(2)	52(1)	Si(1)	4303(1)	2436(1)	379(1)	34(1)
C(5)	2242(8)	158(2)	986(3)	64(1)	Cl(1)	2398(2)	1773(1)	-730(1)	62(1)
C(6)	5711(7)	395(2)	1995(3)	65(1)	Cl(2)	7489(2)	2025(1)	575(1)	60(1)
N(1)	3220(5)	2995(1)	1287(2)	35(1)	Cl(3)	4766(2)	3594(1)	-409(1)	66(1)

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-trichlorido-germanium(IV) (WS-GeLCl3)



Kristalldaten

$C_6 H_{15} Cl_3 Ge N_4$	M = 322.16 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1$
a = 6.3899(8) Å	b = 12.5564(13) Å	c = 8.5233(11) Å
α = 90°	β = 108.343(14)°	γ = 90°
V = 649.11(13) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.648 Mg·m^{-3}	μ = 2.949 mm^{-1}	F(000) = 324
farbloser Block	0.44 × 0.21 × 0.11 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.52 → 25.86°
h = –7 → 7	k = –15 → 15	l = –10 → 10
5048 gemessene Reflexe	2476 unabhängige Reflexe	2235 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0428	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.4242	T_{max} = 0.5686

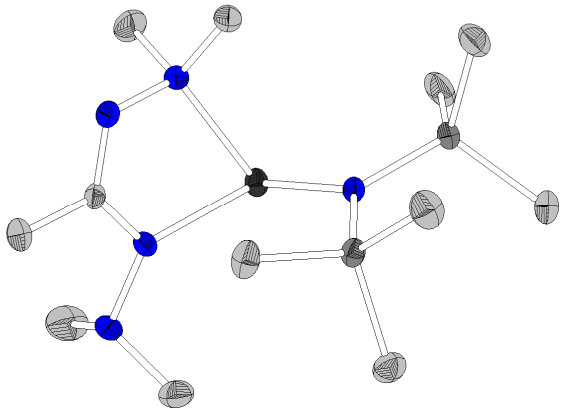
Verfeinerung

2476 Reflexe	1 Restraints	132 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0284	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0624	
R_1 (I) = 0.0336	wR_2 (I) = 0.0637	
$GooF(F^2)$ = 0.985	$\Delta\rho_{max}$ = 0.683 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.430 e·Å^{-3}
x = –0.009(12)		

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8365(6)	4349(3)	4521(5)	27(1)	N(2)	6561(6)	5569(3)	5742(4)	33(1)
C(2)	9658(7)	3998(4)	6220(5)	40(1)	N(3)	8723(5)	3865(3)	3289(4)	34(1)
C(3)	7874(8)	6500(4)	6491(5)	46(1)	N(4)	7112(6)	4216(3)	1743(4)	30(1)
C(4)	4255(7)	5606(6)	5688(6)	53(2)	Cl(1)	3368(1)	5676(1)	-35(1)	38(1)
C(5)	8135(8)	4070(4)	416(6)	44(1)	Cl(2)	9005(2)	6482(1)	1639(1)	34(1)
C(6)	5212(8)	3466(4)	1448(6)	45(1)	Cl(3)	4967(2)	7332(1)	2867(1)	33(1)
N(1)	6838(5)	5157(3)	4298(4)	25(1)	Ge(1)	6218(1)	5797(1)	2188(1)	20(1)

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-bis(trimethylsilyl)amido-zinn(II) (WS-SnL2)



Kristalldaten

$C_{12}H_{33}N_5Si_2Sn$	M = 422.30 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 9.9404(10) Å	b = 12.9121(12) Å	c = 16.8327(18) Å
α = 90°	β = 105.047(12)°	γ = 90°
V = 2086.4(4) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.344 Mg·m^{-3}	μ = 1.339 mm^{-1}	F(000) = 872
farbloser, irregulärer Block	0.44 × 0.28 × 0.26 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.01 → 26.01°
h = –11 → 12	k = –15 → 15	l = –20 → 20
14790 gemessene Reflexe	4040 unabhängige Reflexe	3290 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0405	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.558	T_{max} = 0.7596

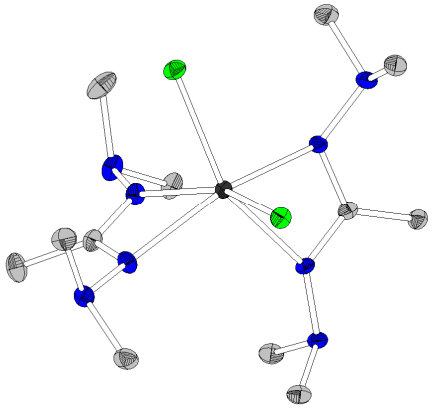
Verfeinerung

4040 Reflexe	0 Restraints	192 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0232	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0562	
R_1 (I) = 0.0357	wR_2 (I) = 0.0785	
$GooF(F^2)$ = 1.077	$\Delta\rho_{max}$ = 0.851 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.119 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	899(3)	3165(2)	6253(2)	26(1)	C(11)	5011(5)	3284(3)	3947(2)	49(1)
C(2)	586(4)	3566(3)	7020(2)	39(1)	C(12)	3246(4)	1388(3)	3575(2)	47(1)
C(3)	-513(4)	3281(4)	4350(2)	55(1)	N(1)	749(3)	3842(2)	5659(2)	33(1)
C(4)	1720(4)	4120(3)	4541(2)	47(1)	N(2)	921(3)	3372(2)	4898(2)	34(1)
C(5)	-147(5)	926(4)	6564(3)	62(1)	N(3)	1317(3)	2180(2)	6204(1)	27(1)
C(6)	2320(4)	845(3)	7126(2)	49(1)	N(4)	1124(3)	1518(2)	6851(2)	33(1)
C(7)	4286(4)	3455(3)	6865(2)	42(1)	N(5)	3957(3)	2251(2)	5281(1)	25(1)
C(8)	5952(4)	1509(3)	6824(2)	45(1)	Sn(1)	1856(1)	1726(1)	5091(1)	28(1)
C(9)	6531(4)	3494(3)	6027(3)	52(1)	Si(1)	5099(1)	2645(1)	6196(1)	29(1)
C(10)	6158(4)	1201(3)	4625(2)	47(1)	Si(2)	4581(1)	2056(1)	4420(1)	30(1)

Bis{*N*,*N*′-bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′}-dichlorido-zinn(IV) (WS-0402)



Kristalldaten

$C_{12}H_{30}Cl_2N_8Sn$	M = 476.03 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 9.6247(11) Å	b = 12.7481(11) Å	c = 17.402(2) Å
α = 90°	β = 97.544(9)°	γ = 90°
V = 2116.7(4) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.494 Mg·m^{-3}	μ = 1.470 mm^{-1}	F(000) = 968
farbloses Plättchen	0.32 × 0.27 × 0.17 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.66 → 26.70°
h = –12 → 12	k = –16 → 14	l = –19 → 21
9303 gemessene Reflexe	4316 unabhängige Reflexe	3805 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0276	C(25.00°) = 96.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6305	T_{max} = 0.7309

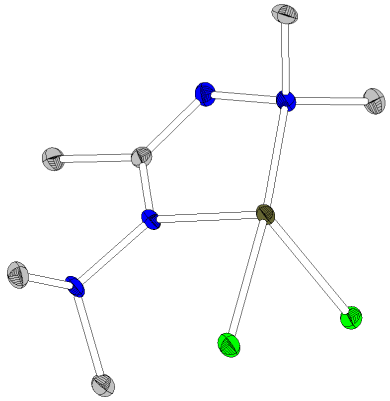
Verfeinerung

4316 Reflexe	0 Restraints	218 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0283	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0807	
R_1 (I) = 0.0317	wR_2 (I) = 0.0815	
$GooF(F^2)$ = 1.098	$\Delta\rho_{max}$ = 0.700 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.978 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3439(3)	4024(2)	1045(2)	22(1)	N(1)	4058(2)	3130(2)	946(1)	22(1)
C(2)	4019(3)	5085(2)	937(2)	31(1)	N(2)	5383(2)	3123(2)	652(1)	25(1)
C(3)	5259(3)	2484(3)	-53(2)	27(1)	N(3)	2168(2)	3849(2)	1268(1)	22(1)
C(4)	6425(3)	2668(3)	1249(2)	38(1)	N(4)	1484(2)	4674(2)	1611(1)	23(1)
C(5)	-14(3)	4670(2)	1328(2)	29(1)	N(11)	1363(2)	1683(2)	173(1)	18(1)
C(6)	1719(3)	4573(2)	2462(2)	29(1)	N(12)	660(2)	2032(2)	-550(1)	20(1)
C(11)	1955(2)	746(2)	216(2)	19(1)	N(13)	2804(2)	641(2)	889(1)	19(1)
C(12)	1748(3)	-71(2)	-396(2)	23(1)	N(14)	3165(2)	-388(2)	1151(1)	22(1)
C(13)	-500(3)	2714(2)	-403(2)	26(1)	Cl(1)	212(1)	1844(1)	1863(1)	22(1)
C(14)	1628(3)	2591(2)	-981(2)	26(1)	Cl(2)	3778(1)	1944(1)	2596(1)	24(1)
C(15)	4639(3)	-413(2)	1477(2)	32(1)	Sn(1)	2381(1)	2164(1)	1352(1)	16(1)
C(16)	2258(3)	-736(2)	1717(2)	29(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*″}-dichlorido-arsen(III) (WS-As(bdma)Cl2)



Kristalldaten

$C_6\ H_{15}\ As\ Cl_2\ N_4$	M = 289.04 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.1851(5) Å	b = 8.5517(6) Å	c = 9.5584(7) Å
α = 66.721(5)°	β = 73.144(5)°	γ = 70.385(6)°
V = 569.28(7) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.686 Mg·m^{-3}	μ = 3.419 mm^{-1}	F(000) = 292
farbloses Plättchen	0.29 × 0.13 × 0.05 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.36 → 26.75°
h = –10 → 10	k = –10 → 10	l = –12 → 12
6852 gemessene Reflexe	2409 unabhängige Reflexe	2152 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1154	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.5532	T_{max} = 0.8378

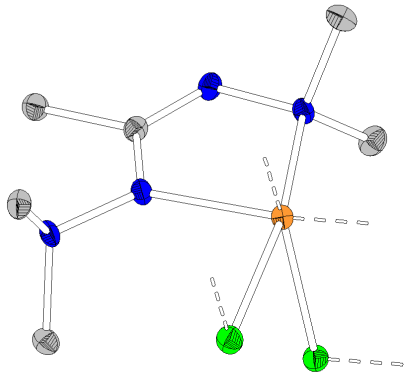
Verfeinerung

2409 Reflexe	0 Restraints	123 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0371	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1000	
R_1 (I) = 0.0397	wR_2 (I) = 0.1008	
$GooF(F^2)$ = 1.003	$\Delta\rho_{max}$ = 1.483 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.331 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2195(4)	2955(4)	770(3)	16(1)	N(2)	3049(3)	3340(3)	2632(3)	16(1)
C(2)	1778(4)	3499(4)	-799(3)	21(1)	N(3)	2012(3)	1336(3)	1841(3)	16(1)
C(3)	4786(4)	3582(4)	2559(4)	22(1)	N(4)	1528(3)	290(3)	1263(3)	16(1)
C(4)	1646(4)	4385(4)	3542(4)	19(1)	Cl(1)	1932(1)	-2233(1)	5013(1)	20(1)
C(5)	2942(4)	-1255(4)	1093(4)	19(1)	Cl(2)	5477(1)	-570(1)	3219(1)	18(1)
C(6)	-230(4)	-17(5)	2000(4)	21(1)	As(1)	2611(1)	719(1)	3792(1)	14(1)
N(1)	2714(3)	4056(4)	1058(3)	18(1)					

{*N*,*N*′-Bis(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′′}-dichlorido-antimon(III) (WS-0378)



Kristalldaten

$C_6 H_{15} Cl_2 N_4 Sb$	M = 335.87 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.2718(10) Å	b = 8.6938(9) Å	c = 9.7859(10) Å
α = 66.944(8)°	β = 72.815(9)°	γ = 68.556(9)°
V = 593.10(11) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.881 Mg·m^{-3}	μ = 2.742 mm^{-1}	F(000) = 328
farbloses Plättchen	0.52 × 0.48 × 0.13 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.30 → 26.69°
h = –9 → 10	k = –10 → 10	l = –12 → 12
3107 gemessene Reflexe	2155 unabhängige Reflexe	1964 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0483	C(25.00°) = 85.5 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.3491	T_{max} = 0.8034

Verfeinerung

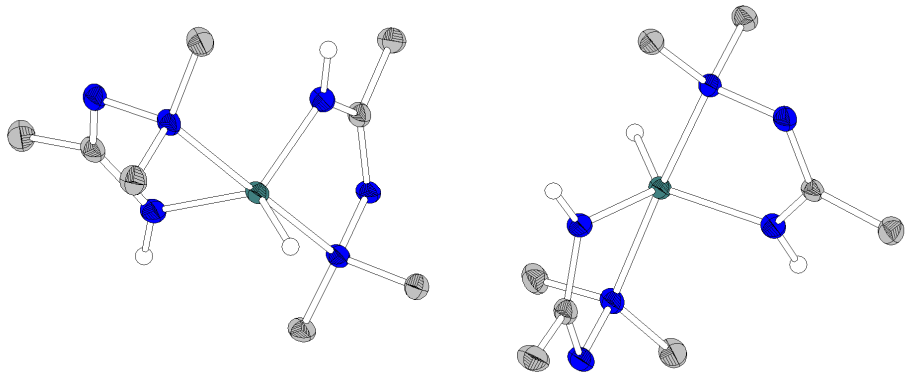
2155 Reflexe	0 Restraints	123 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0273	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0704	
R_1 (I) = 0.0299	wR_2 (I) = 0.0710	
$GooF(F^2)$ = 0.987	$\Delta\rho_{max}$ = 0.562 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.157 e·Å^{-3}

Kommentar: Über die Chlor- und Antimonatome werden schwache Kontakte zu den benachbarten Molekülen unter Bildung einer Kettenstruktur ausgebildet.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2205(4)	2976(5)	749(4)	19(1)	N(2)	3021(4)	3418(4)	2569(3)	19(1)
C(2)	1830(5)	3526(5)	-815(4)	24(1)	N(3)	2008(4)	1391(4)	1758(3)	20(1)
C(3)	4775(5)	3607(5)	2463(4)	26(1)	N(4)	1547(4)	401(4)	1150(3)	19(1)
C(4)	1633(5)	4603(5)	3376(4)	25(1)	Cl(1)	1882(1)	-2324(1)	5043(1)	25(1)
C(5)	2980(5)	-1191(5)	1038(4)	23(1)	Cl(2)	5605(1)	-728(1)	3299(1)	22(1)
C(6)	-179(5)	112(5)	1876(4)	23(1)	Sb(1)	2511(1)	720(1)	3921(1)	17(1)
N(1)	2703(4)	4048(4)	1026(3)	21(1)					

Bis{*N*′-(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′}-hydrido-aluminium(III) (WS-0515)



Kristalldaten

$C_8\ H_{21}\ Al\ N_6$	M = 228.29 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 9.6279(7) Å	b = 10.8630(7) Å	c = 13.2560(11) Å
α = 78.137(6)°	β = 71.030(6)°	γ = 89.660(6)°
V = 1280.34(16) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.184 Mg·m^{-3}	μ = 0.141 mm^{-1}	F(000) = 496
farbloses Plättchen	0.53 × 0.41 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.66 → 26.74°
h = –12 → 11	k = –13 → 13	l = –16 → 16
19209 gemessene Reflexe	5420 unabhängige Reflexe	3438 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1022	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9433	T_{max} = 0.9864

Verfeinerung

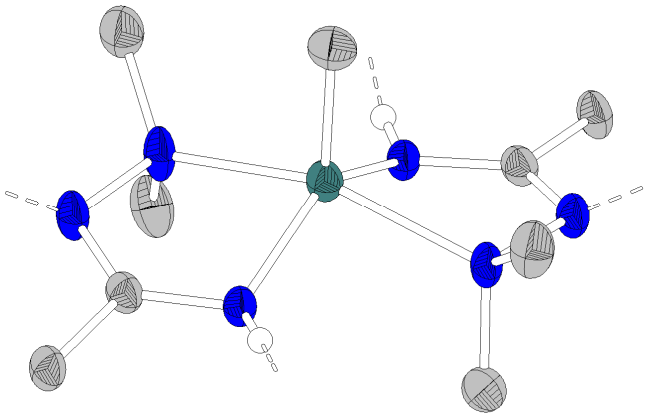
5420 Reflexe	0 Restraints	291 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C,N)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (Al)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0438	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1020	
R_1 (I) = 0.0668	wR_2 (I) = 0.1068	
GooF(F^2) = 0.839	$\Delta\rho_{max}$ = 0.328 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.498 e·Å^{-3}

Kommentar: Die Struktur enthält zwei unabhängige Moleküle.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3503(2)	2665(2)	1689(2)	29(1)	C(18)	-778(2)	4700(2)	7179(2)	36(1)
C(2)	3608(2)	3671(2)	698(2)	40(1)	N(1)	4709(2)	2486(1)	1939(1)	32(1)
C(3)	5741(2)	802(2)	2846(2)	37(1)	N(2)	4371(2)	1463(1)	2931(1)	28(1)
C(4)	4032(2)	2081(2)	3874(2)	36(1)	N(3)	2232(2)	1976(1)	2254(1)	29(1)
C(5)	2625(2)	-1148(2)	1652(2)	25(1)	N(4)	1192(2)	-1091(1)	1933(1)	27(1)
C(6)	3352(2)	-1727(2)	697(2)	32(1)	N(5)	674(2)	-551(1)	2923(1)	25(1)
C(7)	158(2)	-1636(2)	3870(2)	31(1)	N(6)	3433(2)	-705(1)	2178(1)	27(1)
C(8)	-611(2)	172(2)	2857(2)	31(1)	N(11)	3853(2)	2417(1)	8071(1)	27(1)
C(11)	2428(2)	2187(2)	8366(2)	26(1)	N(12)	4330(2)	3444(1)	7083(1)	26(1)
C(12)	1758(2)	1114(2)	9320(2)	33(1)	N(13)	1574(2)	2873(1)	7859(1)	27(1)
C(13)	4846(2)	2832(2)	6134(2)	30(1)	N(14)	208(2)	5971(1)	8066(1)	28(1)
C(14)	5600(2)	4151(2)	7134(2)	32(1)	N(15)	568(2)	5415(1)	7092(1)	27(1)
C(15)	1399(2)	6042(2)	8333(2)	29(1)	N(16)	2691(2)	5615(1)	7782(1)	29(1)
C(16)	1275(2)	6604(2)	9292(2)	37(1)	Al(1)	2483(1)	404(1)	3044(1)	25(1)
C(17)	903(2)	6488(2)	6131(2)	35(1)	Al(2)	2481(1)	4429(1)	6990(1)	25(1)

Bis{*N*′-(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′}-methyl-aluminium(III) (WS-0175b)



Kristalldaten

$C_9\ H_{23}\ Al\ N_6$	M = 242.32 g·mol^{-1}	kubisch, $Pn\bar{3}\,n$
a = 25.1621(15) Å	b = 25.1621(15) Å	c = 25.1621(15) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 15930.9(16) Å^3	Z = 24	
D_{calc} = 0.606 Mg·m^{-3}	μ = 0.070 mm^{-1}	F(000) = 3168
farbloses Prisma	0.36 × 0.33 × 0.33 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.98 → 26.77°
h = –24 → 31	k = –7 → 28	l = –26 → 31
2810 gemessene Reflexe	2810 unabhängige Reflexe	908 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 98.9 %	
Absorptionskorrektur: keine		

Verfeinerung

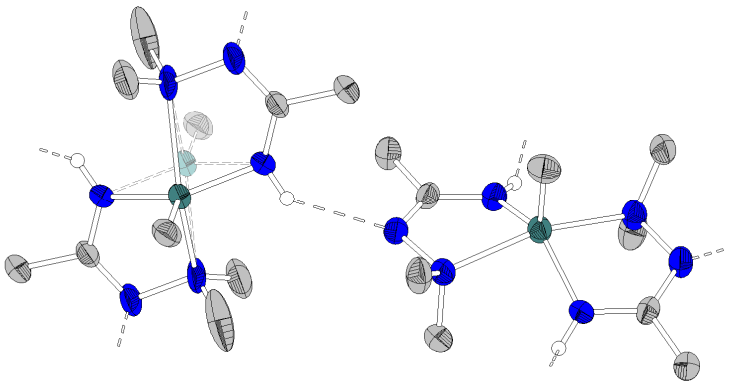
2810 Reflexe	0 Restraints	82 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0627	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1642	
R_1 (I) = 0.1132	wR_2 (I) = 0.1716	
$GooF(F^2)$ = 0.657	$\Delta\rho_{max}$ = 0.658 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.375 e·Å^{-3}

Kommentar: Über Wasserstoffbrücken werden die Moleküle zu einem weitmaschigen dreidimensionalen Netz verknüpft, das große Hohlräume aufweist. Die in diesen Hohlräumen vorgefundene diffuse Elektronendichte wurde mit dem SQUEEZE-Befehl des PLATON-Programmpaketes modelliert. Vgl. auch InL2Me!

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3642(1)	5067(1)	7769(1)	37(1)	N(1)	3688(1)	4907(1)	8260(1)	43(1)
C(2)	3280(1)	5531(1)	7672(1)	43(1)	N(2)	4075(1)	4468(1)	8288(1)	45(1)
C(3)	3879(2)	4092(1)	8689(1)	58(1)	N(3)	3906(1)	4837(1)	7367(1)	33(1)
C(4)	4568(1)	4716(2)	8480(2)	60(1)	Al(1)	4151(1)	4151(1)	7500	37(1)
C(5)	3599(1)	3599(1)	7500	48(1)					

Bis{*N*′-(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′}-methyl-aluminium(III) (InL2Me)



Kristalldaten

$C_9\ H_{23}\ Al\ N_6$	M = 242.32 g·mol^{-1}	tetragonal, $P4/nnc$
a = 22.5916(12) Å	b = 22.5916(12) Å	c = 18.5693(9) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 9477.4(8) Å^3	Z = 16	
D_{calc} = 0.679 Mg·m^{-3}	μ = 0.078 mm^{-1}	$F(000)$ = 2112
farbloses Plättchen	0.3 × 0.2 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.27 → 26.79°
h = –28 → 27	k = –14 → 28	l = –23 → 23
5042 gemessene Reflexe	5042 unabhängige Reflexe	1284 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: keine		

Verfeinerung

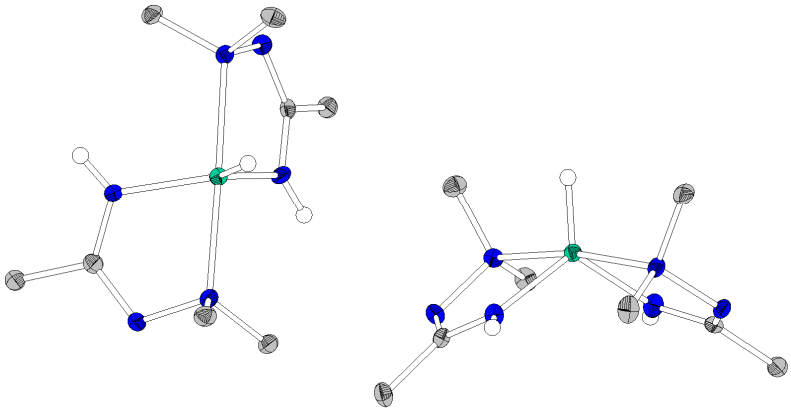
5042 Reflexe	0 Restraints	162 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0649	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1390	
R_1 (I) = 0.1358	wR_2 (I) = 0.1511	
$GooF(F^2)$ = 0.575	$\Delta\rho_{max}$ = 0.273 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.156 e·Å^{-3}

Kommentar: Über Wasserstoffbrücken werden die Moleküle zu einem weitmaschigen dreidimensionalen Netz verknüpft, das große Hohlräume aufweist. Die in diesen Hohlräumen vorgefundene diffuse Elektronendichte wurde mit dem SQUEEZE-Befehl des PLATON-Programmpaketes modelliert. Vgl. auch WS-0175b!

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Al(1)	2500	5106(1)	2500	50(1)	C(2)	719(2)	5527(2)	2321(2)	63(1)
Al(2)	5199(1)	9860(1)	286(1)	47(1)	C(3)	2301(2)	4853(2)	887(2)	73(1)
N(1)	1520(1)	5346(1)	1489(1)	58(1)	C(4)	2367(2)	5886(2)	1185(2)	76(1)
N(2)	2167(1)	5302(1)	1442(1)	58(1)	C(5)	2500	4223(2)	2500	69(2)
N(3)	1758(1)	5452(1)	2706(1)	50(1)	C(11)	4616(2)	10804(2)	923(2)	51(1)
N(11)	5086(2)	11110(2)	792(2)	88(1)	C(12)	4177(2)	11070(2)	1442(2)	62(1)
N(12)	5458(2)	10783(2)	260(2)	102(2)	C(13)	6019(3)	10690(3)	570(3)	144(3)
N(13)	4504(1)	10275(1)	618(1)	48(1)	C(14)	5513(2)	11185(3)	-350(2)	109(2)
C(1)	1362(1)	5437(2)	2162(2)	51(1)	C(15)	5663(3)	9447(3)	1057(3)	65(2)

Bis{*N*′-(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′}-hydrido-gallium(III) (WS-0511)



Kristalldaten

$C_8 H_{21} Ga N_6$	M = 271.03 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 9.7873(5) Å	b = 11.0812(6) Å	c = 12.0707(6) Å
α = 87.356(4)°	β = 83.575(4)°	γ = 89.185(4)°
V = 1299.47(12) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.385 Mg·m^{-3}	μ = 2.100 mm^{-1}	F(000) = 568
farbloses Prisma	0.21 × 0.09 × 0.07 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.70 → 26.71°
h = –11 → 12	k = –13 → 13	l = –14 → 15
12214 gemessene Reflexe	5486 unabhängige Reflexe	4032 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0469	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6737	T_{max} = 0.939

Verfeinerung

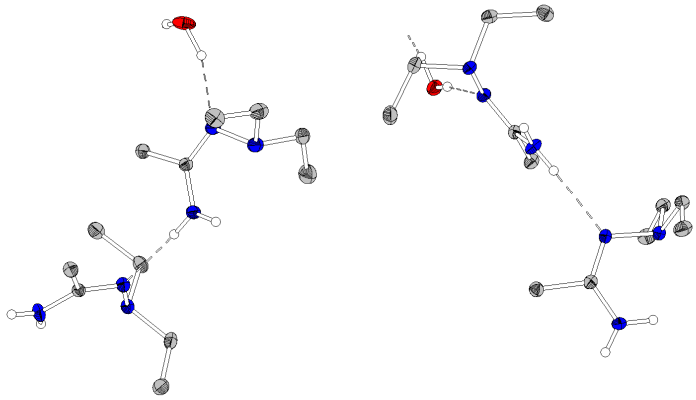
5486 Reflexe	0 Restraints	291 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C,N)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (Ga)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0258	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0521	
R_1 (I) = 0.0435	wR_2 (I) = 0.0543	
$GooF(F^2)$ = 0.833	$\Delta\rho_{max}$ = 0.440 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.426 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle des Komplexes.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2597(2)	-1587(2)	2947(2)	17(1)	C(18)	6024(3)	7211(2)	937(2)	29(1)
C(2)	3372(2)	-2224(2)	3806(2)	23(1)	Ga(1)	748(1)	99(1)	2160(1)	17(1)
C(3)	2829(3)	-843(2)	346(2)	27(1)	Ga(2)	5776(1)	4562(1)	1960(1)	17(1)
C(4)	942(2)	-2225(2)	743(2)	24(1)	N(1)	2625(2)	-2094(2)	1993(2)	20(1)
C(5)	-1951(2)	-90(2)	3169(2)	20(1)	N(2)	1828(2)	-1376(2)	1233(2)	18(1)
C(6)	-3328(2)	-659(2)	3480(2)	25(1)	N(3)	1923(2)	-558(2)	3206(2)	21(1)
C(7)	308(2)	1764(2)	4226(2)	23(1)	N(4)	-1693(2)	848(2)	3727(2)	21(1)
C(8)	-692(2)	2449(2)	2576(2)	25(1)	N(5)	-371(2)	1376(2)	3280(2)	20(1)
C(11)	2972(2)	4574(2)	2669(2)	19(1)	N(6)	-1084(2)	-542(2)	2340(2)	20(1)
C(12)	1537(2)	5093(2)	2865(2)	26(1)	N(11)	3153(2)	3524(2)	3164(2)	21(1)
C(13)	5049(2)	2660(2)	3955(2)	24(1)	N(12)	4572(2)	3093(2)	2893(2)	19(1)
C(14)	4507(3)	2049(2)	2184(2)	27(1)	N(13)	3943(2)	5192(2)	2009(2)	21(1)
C(15)	7563(2)	5974(2)	3026(2)	20(1)	N(14)	7715(2)	6664(2)	2117(2)	21(1)
C(16)	8342(2)	6329(2)	3965(2)	24(1)	N(15)	6908(2)	6205(2)	1274(2)	19(1)
C(17)	7898(2)	5884(2)	318(2)	27(1)	N(16)	6774(2)	4986(2)	3164(2)	24(1)

N'-(Diethylamino)acetamidin-Hydrat (4:1) (KF-Hmdea)



Kristalldaten

$C_{24}\,H_{62}\,N_{12}\,O$	M = 534.86 g·mol^{-1}	monoklin, $I2/a$
a = 16.8407(8) Å	b = 21.5337(9) Å	c = 19.3676(9) Å
α = 90°	β = 106.375(4)°	γ = 90°
V = 6738.6(5) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.054 Mg·m^{-3}	μ = 0.069 mm^{-1}	F(000) = 2384
farbloses Plättchen	0.47 × 0.25 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.63 → 26.74°
h = –21 → 21	k = –27 → 27	l = –24 → 23
20138 gemessene Reflexe	7083 unabhängige Reflexe	3775 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0513	C(25.00°) = 98.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9714	T_{max} = 0.9883

Verfeinerung

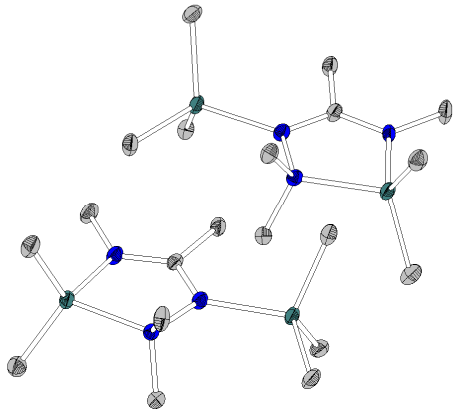
7083 Reflexe	0 Restraints	384 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (N,O)H-Atome in d. Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0464	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1002	
R_1 (I) = 0.0937	wR_2 (I) = 0.1093	
$GooF(F^2)$ = 0.765	$\Delta\rho_{max}$ = 0.628 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.240 e·Å^{-3}

Kommentar: Die Struktur enthält vier unabhängige Moleküle des Ligandfragmentes.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	8071(1)	1428(1)	1948(1)	23(1)	C(42)	1549(1)	2455(1)	214(1)	27(1)
C(12)	8433(1)	796(1)	1896(1)	28(1)	C(43)	2902(1)	3779(1)	2061(1)	39(1)
C(13)	6616(1)	2367(1)	933(1)	28(1)	C(44)	2044(1)	3977(1)	2026(1)	42(1)
C(14)	6009(1)	1947(1)	1148(1)	38(1)	C(45)	3829(1)	2966(1)	1945(1)	34(1)
C(15)	7977(1)	2796(1)	1206(1)	28(1)	C(46)	3960(1)	2279(1)	1884(1)	46(1)
C(16)	8788(1)	2911(1)	1772(1)	34(1)	N(11)	7776(1)	1728(1)	1349(1)	23(1)
C(21)	8400(1)	390(1)	4185(1)	23(1)	N(12)	7449(1)	2342(1)	1441(1)	24(1)
C(22)	7474(1)	429(1)	3888(1)	27(1)	N(13)	8098(1)	1623(1)	2612(1)	29(1)
C(23)	10012(1)	1309(1)	4614(1)	30(1)	N(21)	8837(1)	768(1)	3922(1)	26(1)
C(24)	9691(1)	1437(1)	5250(1)	37(1)	N(22)	9731(1)	706(1)	4267(1)	26(1)
C(25)	10120(1)	611(1)	3682(1)	29(1)	N(23)	8688(1)	-26(1)	4714(1)	28(1)
C(26)	9965(1)	-29(1)	3356(1)	36(1)	N(31)	797(1)	1045(1)	864(1)	24(1)
C(31)	6(1)	1142(1)	687(1)	22(1)	N(32)	1022(1)	450(1)	604(1)	24(1)
C(32)	-282(1)	1738(1)	935(1)	27(1)	N(33)	-589(1)	763(1)	300(1)	29(1)
C(33)	1538(1)	601(1)	123(1)	29(1)	N(41)	2476(1)	3067(1)	1121(1)	28(1)
C(34)	1036(1)	848(1)	-600(1)	34(1)	N(42)	2924(1)	3129(1)	1884(1)	32(1)
C(35)	1545(1)	127(1)	1237(1)	29(1)	N(43)	1898(1)	2160(1)	1464(1)	26(1)
C(36)	1074(1)	-76(1)	1758(1)	35(1)	O(2)	7500	1069(1)	0	31(1)
C(41)	2006(1)	2580(1)	985(1)	23(1)	O(1)	2500	3972(1)	0	38(1)

{*N*-Methyl-*N*′-(dimethylamino)acetamidinato-1κ²*N*,*N*′:2κ¹*N*′}-(pentamethyl-1κ²*C*,2κ³*C*)-dialuminium(III) (WS-Ald)



Kristalldaten

$C_{10}H_{27}Al_2N_3$	M = 243.31 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 10.7158(10) Å	b = 13.9211(17) Å	c = 20.5797(18) Å
α = 90°	β = 92.900(7)°	γ = 90°
V = 3066.1(5) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.054 Mg·m^{-3}	μ = 0.169 mm^{-1}	F(000) = 1072
farbloses Prisma	0.42 × 0.09 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.77 → 26.75°
h = –13 → 13	k = –17 → 17	l = –26 → 25
22859 gemessene Reflexe	6482 unabhängige Reflexe	3114 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1472	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9592	T_{max} = 0.986

Verfeinerung

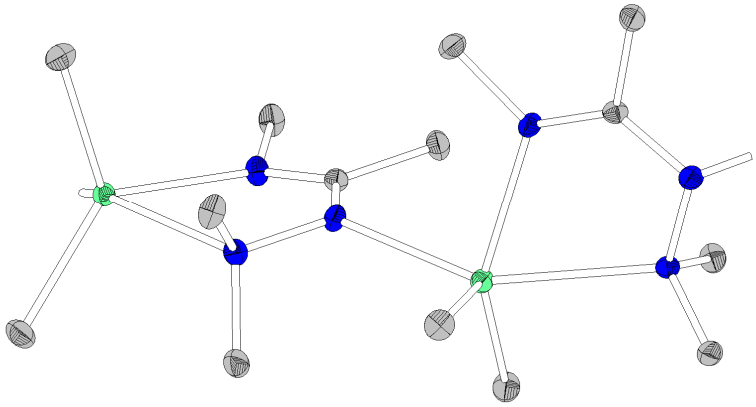
6482 Reflexe	0 Restraints	289 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0768	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1823	
R_1 (I) = 0.1415	wR_2 (I) = 0.2022	
$GooF(F^2)$ = 0.881	$\Delta\rho_{max}$ = 1.226 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.717 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7816(4)	1750(3)	7063(2)	23(1)	C(16)	963(5)	3672(3)	4245(2)	34(1)
C(2)	7771(4)	764(3)	6775(2)	28(1)	C(17)	4094(5)	3686(3)	4223(2)	36(1)
C(3)	6686(5)	3989(3)	6827(2)	33(1)	C(18)	1328(5)	1487(3)	7119(2)	33(1)
C(4)	8951(4)	3936(3)	6828(2)	32(1)	C(19)	4448(4)	1513(3)	7090(2)	28(1)
C(5)	7980(5)	1041(3)	8130(2)	35(1)	C(20)	2890(5)	3437(3)	7391(2)	33(1)
C(6)	6306(5)	3489(3)	8371(2)	37(1)	N(1)	7751(3)	2499(2)	6653(2)	25(1)
C(7)	9453(4)	3611(3)	8400(2)	33(1)	N(2)	7809(3)	3419(2)	7013(2)	23(1)
C(8)	6080(4)	1676(3)	5438(2)	30(1)	N(3)	7925(4)	1871(2)	7697(2)	27(1)
C(9)	9204(4)	1661(3)	5449(2)	32(1)	N(11)	2713(3)	2428(2)	5917(2)	25(1)
C(10)	7645(5)	3640(3)	5218(2)	35(1)	N(12)	2671(3)	3381(2)	5599(2)	22(1)
C(11)	2671(4)	1723(3)	5472(2)	24(1)	N(13)	2611(3)	1911(2)	4840(2)	22(1)
C(12)	2698(5)	710(3)	5707(2)	28(1)	Al(1)	7884(1)	3150(1)	7986(1)	24(1)
C(13)	1551(4)	3909(3)	5810(2)	29(1)	Al(2)	7664(1)	2362(1)	5664(1)	25(1)
C(14)	3823(4)	3923(3)	5806(2)	28(1)	Al(3)	2573(1)	3215(1)	4613(1)	24(1)
C(15)	2606(5)	1118(3)	4370(2)	34(1)	Al(4)	2847(1)	2209(1)	6891(1)	26(1)

{*N*-Methyl-*N*′-(dimethylamino)acetamidinato-κ²*N*,*N*′}-dimethyl-indium(III) (WS-0427)



Kristalldaten

$C_{14}H_{36}In_2N_6$	M = 518.13 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
a = 8.1795(3) Å	b = 12.7044(8) Å	c = 20.4388(11) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2123.91(19) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.620 Mg·m^{-3}	μ = 2.177 mm^{-1}	F(000) = 1040
farbloser Block	0.26 × 0.25 × 0.14 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.89 → 26.69°
h = –10 → 9	k = –12 → 16	l = –22 → 25
6932 gemessene Reflexe	4417 unabhängige Reflexe	3867 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0317	C(25.00°) = 99.6 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.4745	T_{max} = 0.8226

Verfeinerung

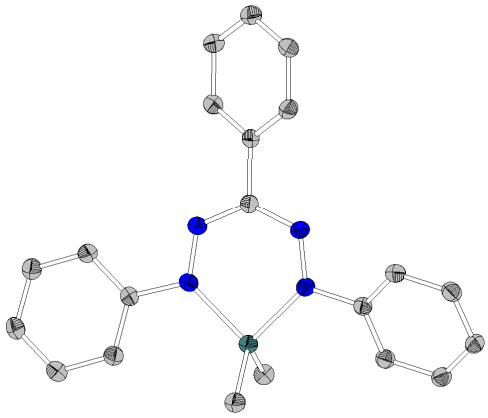
4417 Reflexe	0 Restraints	211 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0303	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0715	
R_1 (I) = 0.0344	wR_2 (I) = 0.0720	
$GooF(F^2)$ = 0.945	$\Delta\rho_{max}$ = 0.831 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.755 e·Å^{-3}
x = 0.00(4)		

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten, die zu gewellten Ketten verknüpft sind.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2166(7)	9840(5)	9560(2)	17(1)	C(15)	488(7)	7880(5)	7230(3)	27(1)
C(2)	696(6)	10026(5)	10003(3)	24(1)	C(16)	1861(8)	7853(5)	5331(3)	30(1)
C(3)	318(6)	9902(5)	8655(3)	27(1)	C(17)	-1707(6)	9330(5)	6095(3)	26(1)
C(4)	5967(7)	8693(4)	9748(2)	23(1)	N(1)	1986(5)	9792(4)	8918(2)	19(1)
C(5)	5811(7)	10451(4)	9294(3)	23(1)	N(2)	3570(5)	9710(4)	9879(2)	18(1)
C(6)	6121(6)	9175(5)	7899(3)	25(1)	N(3)	4907(5)	9470(4)	9431(2)	18(1)
C(7)	3004(7)	7263(5)	8669(3)	25(1)	N(11)	2169(6)	10402(4)	6451(2)	20(1)
C(11)	2514(6)	10215(5)	7071(2)	19(1)	N(12)	2393(5)	9279(4)	7363(2)	19(1)
C(12)	3111(6)	11097(5)	7506(3)	23(1)	N(13)	1848(5)	8453(4)	6923(2)	20(1)
C(13)	2288(7)	11500(4)	6220(3)	24(1)	In(1)	3786(1)	8836(1)	8367(1)	17(1)
C(14)	3233(8)	7735(5)	6804(3)	28(1)	In(2)	886(1)	9217(1)	5855(1)	17(1)

(1,3,5-Triphenylformazanido-κ^2N,N'')-dimethyl-aluminium(III) (DG20)



Kristalldaten

$C_{21}H_{21}AlN_4$	M = 356.40 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pcan*
a = 7.1385(3) Å	b = 12.8158(5) Å	c = 40.238(2) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3681.2(3) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.286 Mg·m^{-3}	μ = 0.122 mm^{-1}	F(000) = 1504
dunkelblaue Nadel	0.44 × 0.06 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.88 → 26.71°
h = –9 → 8	k = –16 → 16	l = –50 → 47
16826 gemessene Reflexe	3888 unabhängige Reflexe	1978 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0847	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9625	T_{max} = 1.0024

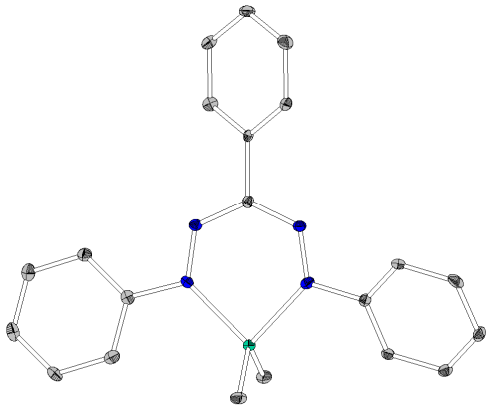
Verfeinerung

3888 Reflexe	0 Restraints	237 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0409	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0736	
R_1 (I) = 0.0981	wR_2 (I) = 0.0841	
$GooF(F^2)$ = 0.762	$\Delta\rho_{max}$ = 0.174 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.241 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2999(3)	2004(2)	1403(1)	32(1)	C(14)	2125(3)	1655(2)	540(1)	31(1)
C(2)	3022(3)	2990(2)	1598(1)	31(1)	C(15)	1945(3)	2701(2)	448(1)	35(1)
C(3)	2558(3)	3004(2)	1934(1)	37(1)	C(16)	1562(3)	2959(2)	124(1)	38(1)
C(4)	2548(3)	3933(2)	2113(1)	38(1)	C(17)	1341(3)	2192(2)	-119(1)	38(1)
C(5)	3029(3)	4857(2)	1955(1)	38(1)	C(18)	1507(3)	1154(2)	-28(1)	38(1)
C(6)	3494(3)	4853(2)	1625(1)	36(1)	C(19)	1902(3)	882(2)	299(1)	34(1)
C(7)	3502(3)	3933(2)	1444(1)	33(1)	C(20)	1192(3)	-1108(2)	904(1)	39(1)
C(8)	3681(3)	-602(2)	1679(1)	31(1)	C(21)	5634(3)	-432(2)	761(1)	41(1)
C(9)	3097(3)	-495(2)	2007(1)	35(1)	N(1)	3290(3)	1135(1)	1584(1)	32(1)
C(10)	3473(4)	-1281(2)	2233(1)	37(1)	N(2)	3418(3)	218(1)	1438(1)	32(1)
C(11)	4405(3)	-2180(2)	2131(1)	35(1)	N(3)	2650(3)	2130(1)	1078(1)	32(1)
C(12)	4932(3)	-2299(2)	1804(1)	35(1)	N(4)	2581(3)	1339(1)	870(1)	31(1)
C(13)	4573(3)	-1515(2)	1575(1)	34(1)	Al(1)	3234(1)	-106(1)	969(1)	33(1)

(1,3,5-Triphenylformazanido-κ^2N,N'')-dimethyl-gallium(III) (WS-GaMe2)



Kristalldaten

C_{21} H_{21} Ga N_4	M = 399.14 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pcan*
a = 7.1385(3) Å	b = 12.8158(5) Å	c = 40.238(2) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 3681.2(3) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.440 Mg·m^{-3}	μ = 1.507 mm^{-1}	F(000) = 1648
violettes Plättchen	0.27 × 0.14 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.54 → 26.92°
h = –8 → 5	k = –15 → 16	l = –29 → 46
16804 gemessene Reflexe	3781 unabhängige Reflexe	2457 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1017	C(25.00°) = 98.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7552	T_{max} = 0.9713

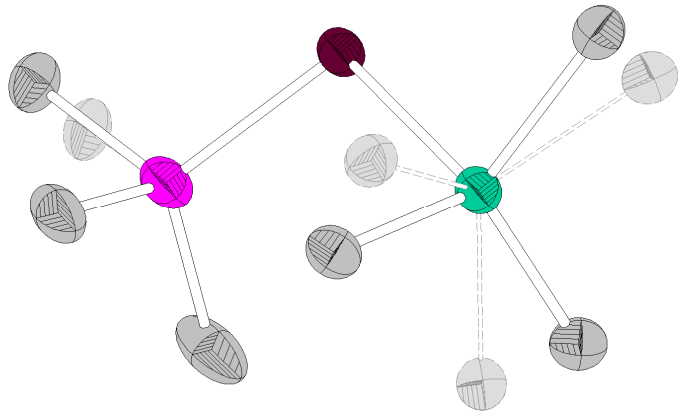
Verfeinerung

3781 Reflexe	0 Restraints	237 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0425	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0692	
R_1 (I) = 0.0857	wR_2 (I) = 0.0775	
$GooF(F^2)$ = 0.894	$\Delta\rho_{max}$ = 0.469 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.503 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2962(4)	1984(2)	1402(1)	13(1)	C(14)	2131(4)	1656(2)	537(1)	14(1)
C(2)	2967(4)	2972(2)	1596(1)	13(1)	C(15)	1948(4)	2714(2)	448(1)	18(1)
C(3)	2467(5)	2985(2)	1930(1)	17(1)	C(16)	1576(4)	2972(2)	123(1)	20(1)
C(4)	2448(5)	3913(2)	2109(1)	22(1)	C(17)	1348(4)	2209(2)	-117(1)	21(1)
C(5)	2955(4)	4841(2)	1957(1)	20(1)	C(18)	1498(4)	1169(2)	-28(1)	19(1)
C(6)	3452(4)	4838(2)	1626(1)	19(1)	C(19)	1896(4)	890(2)	295(1)	19(1)
C(7)	3481(4)	3911(2)	1448(1)	18(1)	C(20)	1125(4)	-1131(2)	906(1)	21(1)
C(8)	3638(4)	-614(2)	1684(1)	14(1)	C(21)	5692(4)	-433(2)	766(1)	19(1)
C(9)	3061(5)	-500(2)	2011(1)	17(1)	N(1)	3240(4)	1118(2)	1584(1)	14(1)
C(10)	3424(5)	-1291(2)	2238(1)	21(1)	N(2)	3386(3)	199(2)	1446(1)	15(1)
C(11)	4342(4)	-2195(2)	2141(1)	19(1)	N(3)	2626(3)	2122(2)	1076(1)	13(1)
C(12)	4862(4)	-2318(2)	1814(1)	18(1)	N(4)	2565(3)	1338(2)	867(1)	14(1)
C(13)	4519(4)	-1533(2)	1582(1)	15(1)	Ga(1)	3228(1)	-156(1)	963(1)	14(1)

Trimethylphosphanselenido-trimethylgallium(III) (WS-0508b)



Kristalldaten

$C_6\,H_{18}\,Ga\,P\,Se$	M = 269.85 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/m$
a = 6.2620(8) Å	b = 10.3333(10) Å	c = 9.0076(13) Å
α = 90°	β = 104.455(11)°	γ = 90°
V = 564.40(12) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.588 Mg·m^{-3}	μ = 5.741 mm^{-1}	F(000) = 268
farbloses Prisma	0.21 × 0.15 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.33 → 26.77°
h = –7 → 7	k = –13 → 13	l = –11 → 11
7254 gemessene Reflexe	1232 unabhängige Reflexe	830 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1119	C(25.00°) = 97.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.2341	T_{max} = 0.4485

Verfeinerung

1232 Reflexe	0 Restraints	69 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0392	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0868	
R_1 (I) = 0.0616	wR_2 (I) = 0.0904	
$GooF(F^2)$ = 0.853	$\Delta\rho_{max}$ = 1.129 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.518 e·Å^{-3}

Kommentar: Das Molekül liegt auf einer Spiegelebene und ist daher zum Teil fehlgeordnet.

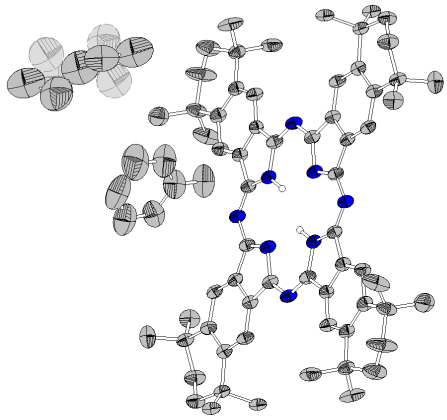
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4002(19)	650(10)	3103(12)	47(2)	C(4)	1507(10)	3869(5)	-1400(8)	76(2)
C(1A)	2587(19)	1180(10)	2514(12)	47(2)	P(1)	3214(3)	2500	-1465(2)	50(1)
C(2)	7914(17)	2046(9)	4168(10)	46(2)	Ga(1)	4972(1)	2500	2844(1)	38(1)
C(3)	3756(19)	2972(9)	-3286(9)	47(3)	Se(1)	6258(1)	2500	277(1)	41(1)

8.5.12 Elisabeth Seikel

Tetrakis(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrazin-Pentan-Toluol (3:1:6) (ES-Pc#-H2)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{239}\ H_{282}\ N_{24}$	M = 3490.89 g·mol^{-1}	trigonal, $R\,\bar{3}$
a = 32.4964(18) Å	b = 32.4964(18) Å	c = 16.3282(10) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 120°
V = 14932.7(15) Å^3	Z = 3	
D_{calc} = 1.165 Mg·m^{-3}	μ = 0.068 mm^{-1}	F(000) = 5652
blaues Plättchen	0.21 × 0.21 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.44 → 26.76°
h = –31 → 40	k = –41 → 35	l = –18 → 20
18941 gemessene Reflexe	7016 unabhängige Reflexe	1547 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0960	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9724	T_{max} = 1.0492

Verfeinerung

7016 Reflexe	72 Restraints	416 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome f. ideal. Geom. ber. u. verf.; (N)H-Atome lok. u. frei verf.	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0586	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1043	
R_1 (I) = 0.3209	wR_2 (I) = 0.1782	
$GooF(F^2)$ = 0.791	$\Delta\rho_{max}$ = 0.335 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.318 e·Å^{-3}

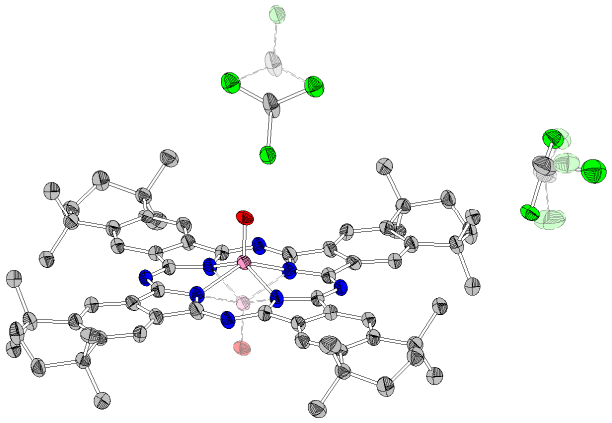
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül, fehlgeordnetes Lösungsmittel wurde mit Hilfe von Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1603(2)	2747(2)	4777(3)	51(1)	C(24)	-1157(2)	2926(3)	1458(5)	147(4)
C(2)	892(2)	2567(2)	4328(3)	53(1)	C(25)	-639(2)	3149(3)	1186(4)	81(2)
C(3)	601(2)	2830(2)	3263(4)	54(2)	C(26)	-347(2)	3033(2)	1778(3)	60(2)
C(4)	944(2)	3385(2)	2263(3)	49(1)	C(27)	148(2)	3274(2)	1668(3)	60(2)
C(5)	1262(2)	2369(2)	5301(3)	50(1)	C(28)	428(2)	3177(2)	2196(3)	51(1)
C(6)	1306(2)	2125(2)	5950(3)	53(2)	C(29)	-1160(2)	2678(2)	3371(4)	91(2)
C(7)	898(2)	1753(2)	6333(3)	54(1)	C(30)	-1292(2)	1930(2)	2757(4)	103(2)
C(8)	965(2)	1499(2)	7055(3)	59(2)	C(31)	-445(2)	3685(3)	1139(4)	114(3)
C(9)	527(2)	995(2)	7120(4)	80(2)	C(32)	-615(2)	2978(3)	338(4)	112(3)
C(10)	69(2)	1000(2)	7124(3)	66(2)	C(101)	1290(5)	2201(5)	1057(7)	141(4)
C(11)	-20(2)	1207(2)	6355(3)	53(1)	C(102)	1093(5)	1739(5)	1072(7)	188(5)
C(12)	446(2)	1636(2)	6027(3)	52(1)	C(103)	1164(7)	1431(8)	514(10)	247(8)
C(13)	409(2)	1892(2)	5364(3)	54(1)	C(104)	1488(6)	1682(7)	-77(10)	200(6)
C(14)	820(2)	2262(2)	5016(3)	47(1)	C(105)	1709(4)	2199(6)	-208(8)	180(5)
C(15)	1035(2)	1787(2)	7830(3)	85(2)	C(106)	1607(4)	2429(4)	391(7)	141(3)
C(16)	1392(2)	1424(2)	6960(4)	81(2)	C(107)	1215(4)	2464(4)	1646(5)	159(4)
C(17)	-385(2)	1356(2)	6558(3)	65(2)	C(201)	0	0	-1353(11)	279(15)
C(18)	-220(2)	835(2)	5673(3)	64(2)	C(202)	317(8)	90(20)	-658(8)	276(18)
C(19)	218(2)	2839(2)	2811(3)	50(1)	C(203)	0	0	0	320(20)
C(20)	-270(2)	2608(2)	2925(3)	58(2)	N(1)	1374(2)	2863(1)	4197(3)	51(1)
C(21)	-551(2)	2706(2)	2422(3)	54(2)	N(2)	535(2)	2552(2)	3898(3)	55(1)
C(22)	-1082(2)	2461(2)	2607(4)	61(2)	N(3)	1024(2)	3168(2)	2899(3)	50(1)
C(23)	-1343(2)	2509(3)	1878(4)	113(3)	N(4)	1259(2)	3726(2)	1781(3)	53(1)

Tetrakis(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrazinato-oxo-titan(IV)-Chloroform (1:3) (ES-159)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: E. Seikel, M. Grau, R. Käsmarker, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 119-126. CCDC-Nr.: 794433; CSD-Code: ETEZUZ.



Kristalldaten

C_{67} H_{75} Cl_9 N_8 O Ti	M = 1375.30 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 12.4678(15) Å	b = 12.4707(16) Å	c = 12.9692(18) Å
α = 112.400(10)°	β = 109.897(10)°	γ = 99.122(10)°
V = 1653.9(4) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.381 Mg·m^{-3}	μ = 0.542 mm^{-1}	F(000) = 716
grünes Plättchen	0.33 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.84 → 27.29°
h = –16 → 15	k = –15 → 16	l = –16 → 16
35525 gemessene Reflexe	35525 unabhängige Reflexe	11322 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: keine		

Verfeinerung

35525 Reflexe	63 Restraints	452 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0976	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.2501	
R_1 (I) = 0.2084	wR_2 (I) = 0.2912	
$GooF(F^2)$ = 0.824	$\Delta\rho_{max}$ = 0.740 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.608 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Komplexmolekül, das durch das kristallographische Inversionszentrum vervollständigt wird. Die Titanyleinheit zeigt ebenfalls aus Gründen der Symmetrie statistisch gleichförmig verteilt nach oben oder unten. Fehlgeordnetes Lösungsmittel wurde mit Hilfe von Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

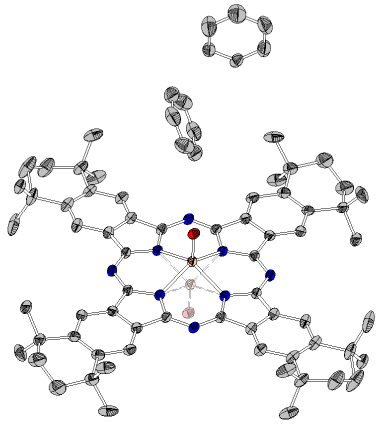
	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	-1175(3)	6700(3)	4311(4)	56(1)	C(8)	-2216(3)	9700(3)	2698(4)	54(1)
C(2)	101(3)	6269(3)	3465(3)	54(1)	C(9)	-2065(4)	10078(4)	1744(5)	75(1)
C(3)	1374(3)	5068(3)	3488(4)	55(1)	C(10)	-801(4)	10383(4)	1891(5)	76(1)
C(4)	1752(3)	3828(3)	4336(3)	45(1)	C(11)	-332(3)	9282(3)	1686(4)	58(1)
C(5)	-1189(3)	7375(3)	3615(4)	53(1)	C(12)	-684(3)	8589(3)	2356(4)	56(1)
C(6)	-1777(3)	8195(3)	3476(4)	53(1)	C(13)	-141(3)	7721(3)	2462(4)	55(1)
C(7)	-1544(3)	8813(3)	2810(3)	49(1)	C(14)	-382(3)	7129(3)	3118(4)	55(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(15)	-1770(4)	10810(4)	3971(4)	77(1)
C(16)	-3600(3)	9089(3)	2191(4)	63(1)
C(17)	1065(3)	9844(4)	2263(4)	68(1)
C(18)	-822(4)	8412(4)	307(4)	80(1)
C(19)	2239(3)	4578(3)	3151(3)	50(1)
C(20)	2892(3)	4811(3)	2505(3)	49(1)
C(21)	3733(3)	4245(3)	2400(3)	47(1)
C(22)	4496(3)	4632(3)	1787(4)	55(1)
C(23)	5534(3)	4068(3)	1923(4)	66(1)
C(24)	5164(4)	2764(4)	1673(4)	72(1)
C(25)	4736(3)	2613(4)	2618(4)	58(1)
C(26)	3895(3)	3362(3)	2828(4)	55(1)
C(27)	3273(3)	3155(3)	3489(3)	51(1)
C(28)	2460(3)	3774(3)	3652(3)	48(1)
C(29)	5070(3)	6010(3)	2431(4)	64(1)
C(30)	3664(3)	4158(4)	410(4)	63(1)
C(31)	5807(3)	3036(4)	3863(4)	68(1)
C(32)	4073(3)	1235(3)	2060(4)	66(1)

	x	y	z	U_{eq}
N(1)	-384(3)	6046(3)	4204(3)	56(1)
N(2)	922(2)	5838(2)	3169(2)	53(1)
N(3)	1079(2)	4577(3)	4225(3)	49(1)
N(4)	1792(3)	3227(3)	5010(3)	53(1)
O(1)	1657(4)	6676(4)	6748(4)	61(1)
Ti(1)	519(1)	5516(1)	5556(1)	50(1)
C(200)	5535(7)	533(8)	5755(10)	96(3)
Cl(21)	5772(1)	-763(1)	5029(1)	86(1)
Cl(22)	6781(2)	1795(2)	6208(2)	69(1)
C(300)	8057(9)	3420(12)	589(13)	135(4)
Cl(31)	6539(2)	2436(2)	-609(2)	66(1)
Cl(32)	8770(3)	4055(3)	-187(4)	68(1)
Cl(33)	8869(3)	2439(4)	801(4)	142(1)
C(301)	7828(9)	3270(12)	353(10)	123(4)
Cl(34)	6773(5)	1933(5)	-1079(10)	351(5)
Cl(35)	8600(3)	3095(3)	1561(3)	112(1)
Cl(36)	8813(6)	4010(7)	-60(7)	164(3)

Tetrakis(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrazinato-oxo-titan(IV)-Benzol (1:3) (ES-174)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{82}\,H_{90}\,N_8\,O\,Ti$	M = 1251.49 g·mol^{-1}	monoklin, $I2/m$
a = 13.2868(11) Å	b = 18.8506(11) Å	c = 14.4279(12) Å
α = 90°	β = 111.031(6)°	γ = 90°
V = 3373.0(4) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.232 Mg·m^{-3}	μ = 0.181 mm^{-1}	F(000) = 1336
blaues Plättchen	0.21 × 0.21 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.79 → 26.72°
h = –16 → 16	k = –21 → 23	l = –18 → 18
11419 gemessene Reflexe	3685 unabhängige Reflexe	1568 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0997	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9681	T_{max} = 0.993

Verfeinerung

3685 Reflexe	0 Restraints	231 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0628	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1359	
R_1 (I) = 0.1685	wR_2 (I) = 0.1689	
$GooF(F^2)$ = 0.865	$\Delta\rho_{max}$ = 0.365 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.326 e·Å^{-3}

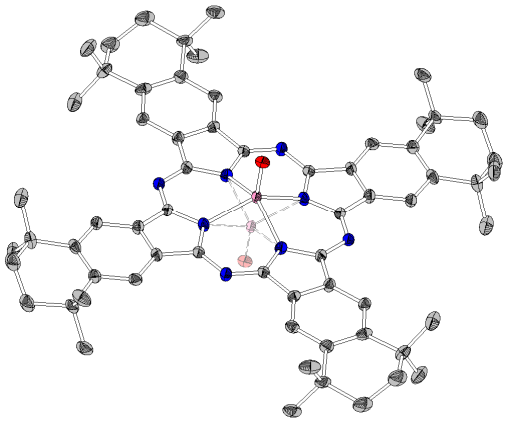
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein Viertel des Komplexmoleküls, das durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird. Die Titanyleinheit zeigt ebenfalls aus Gründen der Symmetrie statistisch gleichförmig verteilt nach oben oder unten.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7222(2)	620(2)	818(2)	34(1)	C(16)	8048(4)	3889(2)	228(3)	76(1)
C(2)	5946(3)	1461(2)	323(2)	37(1)	C(100)	6783(4)	5000	8058(4)	58(2)
C(3)	7782(3)	1305(2)	1010(2)	39(1)	C(101)	7716(5)	5000	7889(6)	79(2)
C(4)	8857(3)	1495(2)	1436(2)	46(1)	C(102)	7725(6)	5000	6955(7)	92(2)
C(5)	9156(3)	2206(2)	1545(2)	50(1)	C(103)	6750(7)	5000	6166(6)	114(3)
C(6)	10357(3)	2390(2)	2056(3)	60(1)	C(104)	5804(6)	5000	6354(5)	120(4)
C(7)	10479(4)	3212(3)	2290(4)	102(2)	C(105)	5820(4)	5000	7293(4)	61(2)
C(8)	9795(4)	3667(3)	1492(4)	92(2)	C(200)	4600(4)	4638(3)	-868(4)	93(2)
C(9)	8616(3)	3528(2)	1250(3)	57(1)	C(201)	5000	4276(5)	0	98(2)
C(10)	8352(3)	2737(2)	1184(2)	47(1)	N(1)	6129(2)	739(1)	403(2)	34(1)
C(11)	7260(3)	2538(2)	772(2)	45(1)	N(2)	5000	1799(2)	0	38(1)
C(12)	6982(3)	1825(2)	689(2)	41(1)	N(3)	7732(3)	0	1027(3)	38(1)
C(13)	10817(3)	2021(2)	3071(2)	54(1)	O(1)	4944(5)	0	1575(4)	42(2)
C(14)	10983(3)	2128(3)	1421(3)	99(2)	Ti(1)	4982(1)	0	451(1)	35(1)
C(15)	8182(4)	3878(2)	1991(3)	72(1)					

Tetrakis(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrazinato-oxo-titan(IV) (ES-217)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{64}H_{72}N_8OTi$	M = 1017.20 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/m$
a = 16.1229(11) Å	b = 18.8559(12) Å	c = 12.8543(10) Å
α = 90°	β = 123.511(5)°	γ = 90°
V = 3258.3(4) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.037 Mg·m^{-3}	μ = 0.174 mm^{-1}	F(000) = 1084
grünes Prisma	0.21 × 0.12 × 0.04 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.86 → 26.78°
h = –18 → 20	k = –23 → 22	l = –16 → 16
11117 gemessene Reflexe	3563 unabhängige Reflexe	1579 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0838	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9232	T_{max} = 0.9876

Verfeinerung

3563 Reflexe	0 Restraints	181 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0843	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.2101	
R_1 (I) = 0.1540	wR_2 (I) = 0.2279	
$GooF(F^2)$ = 0.874	$\Delta\rho_{max}$ = 0.506 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.287 e·Å^{-3}

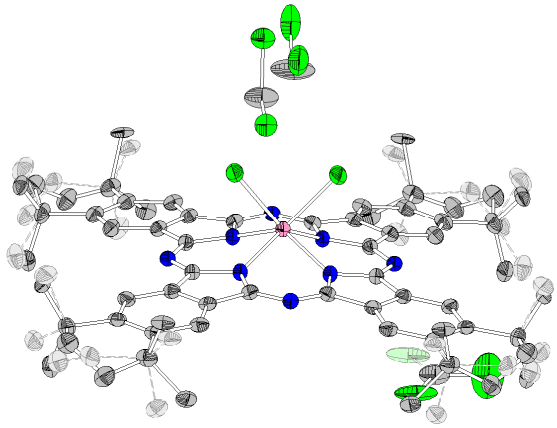
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein Viertel des Komplexmoleküls, das durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird. Die Titanyleinheit zeigt ebenfalls aus Gründen der Symmetrie statistisch gleichförmig verteilt nach oben oder unten. In der Struktur vorhandenes, stark fehlgeordnetes Dichlormethan konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde mittels SQUEEZE (PLATON) entfernt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ti(1)	4483(2)	5000	-577(2)	28(1)	C(7)	3543(4)	1351(3)	3374(5)	65(2)
O(1)	3330(6)	5000	-1840(8)	42(2)	C(8)	2716(4)	1816(3)	3155(5)	62(2)
N(1)	4666(3)	4263(2)	803(3)	36(1)	C(9)	2984(3)	2620(2)	3323(4)	42(1)
N(2)	4133(4)	5000	1889(4)	35(1)	C(10)	3534(3)	2798(2)	2679(4)	38(1)
N(3)	5000	3200(2)	0	31(1)	C(11)	3676(3)	3508(2)	2539(4)	35(1)
C(1)	4713(3)	3542(2)	665(4)	33(1)	C(12)	4109(3)	3694(2)	1901(4)	32(1)
C(2)	4298(3)	4379(2)	1527(4)	34(1)	C(13)	3015(4)	1147(3)	1094(5)	65(2)
C(3)	4388(3)	3183(2)	1370(4)	34(1)	C(14)	4767(4)	1094(2)	2861(4)	56(1)
C(4)	4268(3)	2454(2)	1533(3)	33(1)	C(15)	2012(4)	3030(3)	2712(5)	53(1)
C(5)	3858(3)	2255(2)	2176(4)	40(1)	C(16)	3645(4)	2835(3)	4691(4)	59(2)
C(6)	3777(4)	1466(2)	2367(4)	45(1)					

Tetrakis(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrazinato-dichlorido-titan(IV)-Dichlormethan (2:7) (ES-157)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: E. Seikel, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.



Kristalldaten

$C_{135}\ H_{158}\ Cl_{18}\ N_{16}\ Ti_2$	M = 2738.62 g·mol^{-1}	kubisch, $Im\bar{3}$
a = 28.953(4) Å	b = 28.953(4) Å	c = 28.953(4) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 24270(6) Å^3	Z = 6	
D_{calc} = 1.124 Mg·m^{-3}	μ = 0.442 mm^{-1}	F(000) = 8580
grünes Plättchen	0.24 × 0.21 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.41 → 26.76°
h = –35 → 34	k = –29 → 36	l = –36 → 36
4563 gemessene Reflexe	4563 unabhängige Reflexe	1603 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8956	T_{max} = 1.2298

Verfeinerung

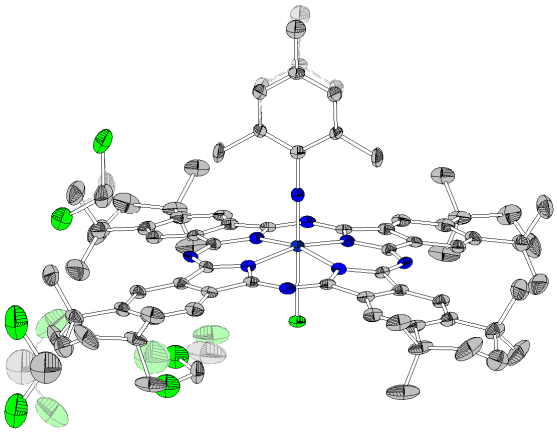
4563 Reflexe	6 Restraints	281 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0613	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1399	
R_1 (I) = 0.1472	wR_2 (I) = 0.1601	
$GooF(F^2)$ = 0.715	$\Delta\rho_{max}$ = 0.861 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.428 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein Viertel des Moleküls, das durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird. Weitere in der Struktur vorhandene Dichlormethanmoleküle konnten nicht zufriedenstellend verfeinert werden und wurden mit dem SQUEEZE-Befehl (PLATON-Programmpaket) entfernt. Der annellierte Cyclohexenring ist ebenso wie Teile des Lösungsmittels fehlgeordnet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	402(1)	4067(1)	1209(1)	37(1)	C(13A)	1435(13)	2480(14)	1560(9)	96(10)
C(2)	956(1)	4604(2)	1229(1)	37(1)	C(14A)	1125(5)	2435(4)	721(4)	68(4)
C(3)	838(1)	3827(1)	1175(1)	38(1)	C(15A)	2557(8)	3656(9)	1361(6)	59(5)
C(4)	952(2)	3361(2)	1123(1)	44(1)	C(16A)	2404(4)	3584(5)	540(4)	59(4)
C(5)	1416(2)	3232(2)	1088(1)	47(1)	Cl(1)	0	4474(1)	2147(1)	73(1)
C(6)	1525(2)	2715(2)	1041(2)	56(1)	N(1)	476(1)	4543(1)	1251(1)	36(1)
C(7)	2108(6)	2674(6)	1103(7)	62(4)	N(2)	1178(2)	5000	1234(2)	38(1)
C(8)	2376(6)	3040(6)	858(6)	62(4)	N(3)	0	3850(2)	1189(2)	37(1)
C(7A)	1958(5)	2603(5)	842(6)	61(4)	Ti(1)	0	5000	1539(1)	34(1)
C(8A)	2337(7)	2885(6)	1055(6)	56(4)	C(20)	2915(3)	5000	1794(3)	97(3)
C(9)	2286(2)	3466(2)	1034(2)	53(1)	Cl(21)	3113(1)	5000	2357(1)	76(1)
C(10)	1769(2)	3581(2)	1093(1)	46(1)	Cl(22)	2313(1)	5000	1739(1)	65(1)
C(11)	1648(1)	4041(2)	1144(1)	42(1)	C(50)	0	5000	3285(5)	197(10)
C(12)	1183(1)	4161(2)	1186(1)	38(1)	Cl(51)	502(1)	5000	3587(1)	118(1)
C(13)	1349(9)	2460(10)	1414(7)	48(4)	C(30)	0	3376(11)	0	96(9)
C(14)	1414(5)	2582(4)	563(4)	60(4)	Cl(31)	507(3)	3603(5)	0	131(5)
C(15)	2556(7)	3578(9)	1524(6)	45(4)	Cl(32)	0	2838(4)	0	200(6)
C(16)	2530(4)	3862(5)	696(4)	55(3)					

Tetrakis(1,1,4,4-tetramethyl-6,7-tetralino)porphyrazinato-chloro-2,4,6-trimethylphenylimido-molybdän(V)-Dichlormethan (1:4) (ES-PE-2)



Kristalldaten

$C_{77}\ H_{91}\ Cl_9\ Mo\ N_9$	M = 1557.58 g·mol^{-1}	kubisch, $Im\bar{3}$
a = 29.500(4) Å	b = 29.500(4) Å	c = 29.500(4) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 25672(6) Å^3	Z = 12	
D_{calc} = 1.209 Mg·m^{-3}	μ = 0.478 mm^{-1}	F(000) = 9732
brauner Block	0.23 × 0.19 × 0.11 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.69 → 26.75°
h = –6 → 31	k = –36 → 33	l = –37 → 23
11783 gemessene Reflexe	4773 unabhängige Reflexe	1727 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0809	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.9257	T_{max} = 0.9528

Verfeinerung

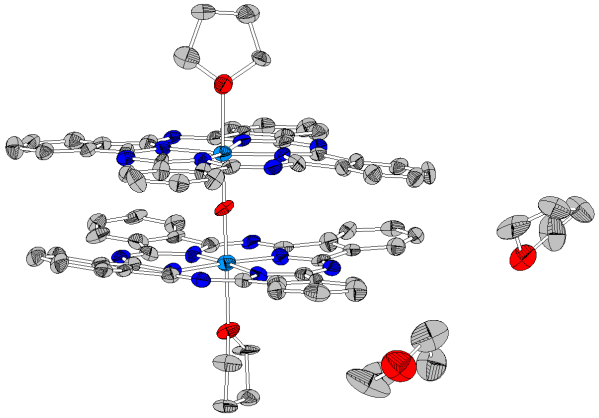
4773 Reflexe	90 Restraints	288 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0561	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1226	
R_1 (I) = 0.1448	wR_2 (I) = 0.1386	
$GooF(F^2)$ = 0.667	$\Delta\rho_{max}$ = 0.698 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.349 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein Viertel des Moleküls, das durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird. Fehlgeordnetes Dichlormethan wurde mit Hilfe von Restraints verfeinert. Weitere in der Struktur vorhandene Dichlormethanmoleküle konnten nicht zufriedenstellend verfeinert werden und wurden mit dem SQUEEZE-Befehl (PLATON-Programmpaket) entfernt.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	0	5000	1452(1)	26(1)	C(15)	2550(1)	6318(2)	1461(1)	61(1)
Cl(1)	0	5000	604(1)	35(1)	C(16)	2387(1)	6350(2)	633(1)	91(2)
N(1)	490(1)	5487(1)	1365(1)	29(1)	C(17)	0	5000	2509(2)	34(2)
N(2)	1153(1)	5000	1346(1)	32(1)	C(18)	0	4590(2)	2737(2)	46(2)
N(3)	0	6149(1)	1294(1)	32(1)	C(19)	116(2)	4598(2)	3207(2)	45(2)
N(4)	0	5000	2035(2)	27(1)	C(20)	146(3)	5000	3442(3)	40(3)
C(1)	402(1)	5942(1)	1312(1)	31(1)	C(21)	0	4151(2)	2478(2)	90(3)
C(2)	950(1)	5407(1)	1341(1)	30(1)	C(22)	250(4)	5000	3960(4)	75(4)
C(3)	837(1)	6173(1)	1262(1)	34(1)	C(101)	0	7694(3)	0	166(6)
C(4)	950(1)	6623(1)	1189(1)	40(1)	Cl(11)	0	8011(2)	-493(1)	146(4)
C(5)	1402(1)	6749(1)	1139(1)	45(1)	C(102)	0	7940(3)	0	198(6)
C(6)	1510(2)	7251(1)	1065(1)	60(1)	Cl(12)	0	7628(3)	-495(1)	166(4)
C(7)	1979(2)	7320(2)	886(2)	89(2)	C(201)	170(2)	7065(2)	2010(2)	74(3)
C(8)	2321(2)	7048(2)	1115(2)	96(2)	Cl(21)	0	7090(1)	2564(1)	88(1)
C(9)	2253(1)	6525(2)	1090(1)	60(1)	Cl(22)	0	7529(1)	1679(1)	90(1)
C(10)	1744(1)	6415(1)	1161(1)	48(1)	C(301)	0	6076(5)	0	76(5)
C(11)	1629(1)	5957(1)	1236(1)	41(1)	Cl(31)	504(2)	6354(2)	0	100(2)
C(12)	1177(1)	5839(1)	1285(1)	34(1)	C(302)	678(4)	6040(5)	0	171(5)
C(13)	1441(2)	7511(1)	1506(2)	80(2)	Cl(32)	466(3)	6600(3)	0	201(4)
C(14)	1179(2)	7465(2)	715(2)	109(2)	Cl(33)	1283(2)	6045(2)	0	143(2)

μ_2-Oxo-bis{phthalocyaninato-tetrahydrofuran-chrom(III)}-Tetrahydrofuran (1:2) (ES-118)



Kristalldaten

$C_{80}\,H_{64}\,Cr_2\,N_{16}\,O_5$	M = 1433.47 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
a = 12.7142(8) Å	b = 22.1517(11) Å	c = 23.6586(12) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 6663.2(6) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.429 Mg·m^{-3}	μ = 0.396 mm^{-1}	F(000) = 2976
dunkelrotes Prisma	0.24 × 0.2 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.26 → 26.77°
h = –14 → 16	k = –25 → 28	l = –29 → 27
22771 gemessene Reflexe	12254 unabhängige Reflexe	2946 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1454	C(25.00°) = 89.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9184	T_{max} = 0.96

Verfeinerung

12254 Reflexe	24 Restraints	928 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0504	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0698	
R_1 (I) = 0.2291	wR_2 (I) = 0.1115	
$GooF(F^2)$ = 0.578	$\Delta\rho_{max}$ = 0.166 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.185 e·Å^{-3}
x = 0.07(3)		

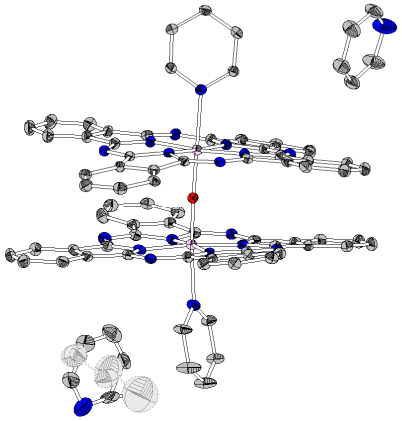
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(31)	7422(8)	714(5)	6979(5)	80(4)	C(102)	4789(8)	970(4)	6664(4)	45(3)
C(32)	8328(9)	616(6)	7369(6)	95(4)	C(103)	4791(7)	150(5)	7305(5)	51(3)
C(33)	8966(9)	171(5)	7098(6)	98(4)	C(104)	5414(7)	-790(4)	7281(4)	45(3)
C(34)	8184(11)	-227(6)	6779(7)	124(5)	C(105)	6379(7)	-1368(4)	6634(5)	51(3)
C(41)	1058(8)	-1023(5)	5690(6)	86(4)	C(106)	7080(7)	-1193(4)	5776(5)	51(3)
C(42)	148(8)	-1122(5)	5311(5)	77(4)	C(107)	7125(7)	-370(5)	5175(5)	57(3)
C(43)	635(8)	-1134(5)	4719(4)	72(3)	C(108)	6457(7)	576(5)	5194(4)	46(2)
C(44)	1652(10)	-826(5)	4824(5)	95(4)	C(109)	4877(8)	1677(4)	5972(4)	49(3)
C(51)	932(10)	2858(8)	7150(7)	134(6)	C(110)	4730(8)	2226(4)	5704(5)	62(3)
C(52)	977(11)	3477(6)	7345(6)	116(6)	C(111)	4082(8)	2640(4)	5974(5)	64(3)
C(53)	239(12)	3471(7)	7889(7)	120(6)	C(112)	3629(8)	2514(4)	6496(5)	65(3)
C(54)	-163(14)	2894(8)	7869(7)	149(7)	C(113)	3781(7)	1965(5)	6761(5)	55(3)
C(61)	-187(16)	860(8)	5104(7)	181(10)	C(114)	4444(8)	1561(4)	6501(4)	49(3)
C(62)	-554(12)	708(8)	5660(8)	156(7)	C(115)	4448(7)	-140(5)	7832(4)	48(3)
C(63)	-852(14)	1421(8)	5861(8)	161(7)	C(116)	3869(8)	67(5)	8297(5)	66(3)
C(64)	86(13)	1761(8)	5652(9)	162(8)	C(117)	3688(7)	-344(5)	8713(5)	61(3)
C(101)	5476(8)	1145(4)	5832(5)	52(3)	C(118)	4034(8)	-942(5)	8705(4)	61(3)

	x	y	z	U_{eq}
C(119)	4636(7)	-1144(5)	8254(4)	55(3)
C(120)	4848(7)	-729(5)	7828(4)	48(3)
C(121)	6854(7)	-1925(4)	6459(4)	40(2)
C(122)	6921(8)	-2473(5)	6712(5)	62(3)
C(123)	7440(8)	-2945(5)	6434(5)	66(3)
C(124)	7917(8)	-2850(4)	5905(5)	66(3)
C(125)	7827(7)	-2286(4)	5660(5)	53(3)
C(126)	7301(7)	-1819(4)	5923(5)	53(3)
C(127)	7400(7)	-83(4)	4634(4)	48(3)
C(128)	8008(7)	-290(4)	4167(5)	57(3)
C(129)	8152(8)	86(5)	3719(4)	61(3)
C(130)	7761(7)	668(5)	3737(4)	52(3)
C(131)	7180(7)	903(4)	4193(4)	59(3)
C(132)	7035(7)	501(4)	4643(4)	48(3)
C(201)	3842(7)	175(4)	4672(4)	45(2)
C(202)	2931(7)	662(4)	5329(4)	44(2)
C(203)	2331(7)	412(5)	6254(5)	47(2)
C(204)	2438(7)	-390(4)	6816(4)	44(3)
C(205)	3130(8)	-1373(5)	6723(5)	52(3)
C(206)	4003(8)	-1866(5)	6033(5)	58(3)
C(207)	4649(7)	-1608(4)	5139(4)	44(2)
C(208)	4585(8)	-787(5)	4604(5)	52(3)
C(209)	3692(7)	775(4)	4465(4)	53(3)
C(210)	3979(8)	1055(4)	3957(4)	57(3)
C(211)	3680(9)	1657(5)	3893(5)	74(4)
C(212)	3064(8)	1965(5)	4298(6)	75(3)
C(213)	2768(8)	1680(4)	4791(5)	58(3)
C(214)	3087(7)	1086(4)	4870(5)	47(3)
C(215)	1872(7)	579(5)	6797(4)	49(3)
C(216)	1454(7)	1118(5)	6986(4)	55(3)
C(217)	1081(7)	1120(5)	7547(5)	60(3)
C(218)	1127(7)	617(5)	7888(4)	59(3)
C(219)	1578(8)	81(5)	7698(5)	61(3)
C(220)	1932(7)	83(5)	7140(4)	56(3)
C(221)	3390(8)	-1962(5)	6958(5)	53(3)
C(222)	3247(7)	-2214(5)	7474(5)	60(3)
C(223)	3649(7)	-2781(5)	7576(5)	56(3)
C(224)	4168(9)	-3110(5)	7150(5)	70(3)
C(225)	4315(8)	-2846(5)	6621(5)	66(3)
C(226)	3922(8)	-2266(5)	6542(5)	56(3)
C(227)	5345(7)	-1744(4)	4671(4)	46(2)
C(228)	5978(8)	-2231(4)	4545(4)	59(3)
C(229)	6572(8)	-2209(5)	4058(5)	66(3)
C(230)	6545(8)	-1694(5)	3708(5)	66(3)
C(231)	5923(8)	-1203(4)	3833(4)	55(3)
C(232)	5310(7)	-1224(4)	4319(4)	42(2)
N(101)	5417(5)	720(3)	6255(3)	41(2)
N(102)	4514(6)	703(3)	7160(3)	44(2)
N(103)	5399(5)	-251(3)	7010(3)	39(2)
N(104)	5889(6)	-1311(3)	7135(3)	42(2)
N(105)	6516(6)	-936(3)	6227(3)	47(2)
N(106)	7370(6)	-936(4)	5308(3)	48(2)
N(107)	6590(6)	43(3)	5475(3)	48(2)
N(108)	5989(6)	1088(3)	5349(4)	57(2)
N(201)	3390(6)	101(3)	5203(3)	50(2)
N(202)	2452(6)	794(3)	5817(4)	54(2)
N(203)	2694(6)	-169(4)	6291(3)	47(2)
N(204)	2641(6)	-949(4)	7006(3)	52(2)
N(205)	3514(6)	-1332(3)	6175(3)	47(2)
N(206)	4544(6)	-1996(3)	5578(4)	50(2)
N(207)	4222(6)	-1055(3)	5088(3)	48(2)
N(208)	4428(6)	-244(4)	4393(3)	53(2)
Cr(1)	5919(1)	-119(1)	6232(1)	49(1)
Cr(2)	3491(1)	-604(1)	5691(1)	48(1)
O(1)	4724(5)	-356(3)	5947(3)	53(2)
O(2)	7367(6)	192(3)	6619(3)	63(2)
O(3)	1995(5)	-911(3)	5366(3)	58(2)
O(4)	-71(8)	2648(4)	7299(5)	118(3)
O(5)	84(11)	1475(6)	5051(6)	174(5)

μ_2-Oxo-bis{phthalocyaninato-pyridin-mangan(III)}-Pyridin (1:2) (ES-114)

Diese Struktur ist bereits literaturbekannt, vgl. dazu: L. H. Vogt, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1725-1730. CSD-Code: PHCPMP10.



Kristalldaten

C_{84} $H_{54.89}$ Mn_2 $N_{19.59}$ O	M = 1464.47 g·mol^{-1}	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
a = 12.6657(3) Å	b = 21.9132(6) Å	c = 24.0845(7) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 6684.6(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.458 Mg·m^{-3}	μ = 0.447 mm^{-1}	F(000) = 3016
roter Block	0.16 × 0.14 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.26 → 26.76°
h = –16 → 16	k = –27 → 27	l = –30 → 30
60639 gemessene Reflexe	14150 unabhängige Reflexe	7862 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0918	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9044	T_{max} = 0.9916

Verfeinerung

14150 Reflexe	49 Restraints	1000 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0400	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0549	
R_1 (I) = 0.0821	wR_2 (I) = 0.0618	
$GooF(F^2)$ = 0.692	$\Delta\rho_{max}$ = 0.420 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.366 e·Å^{-3}
x = 0.003(12)		

Kommentar: Eines der beiden Pyridin-Solvensmoleküle wird teilweise durch Pentan vertreten (Fehlordnung mit Besetzung 59:41, vgl. auch Summenformel), für die Verfeinerung wurden Restraints eingesetzt.

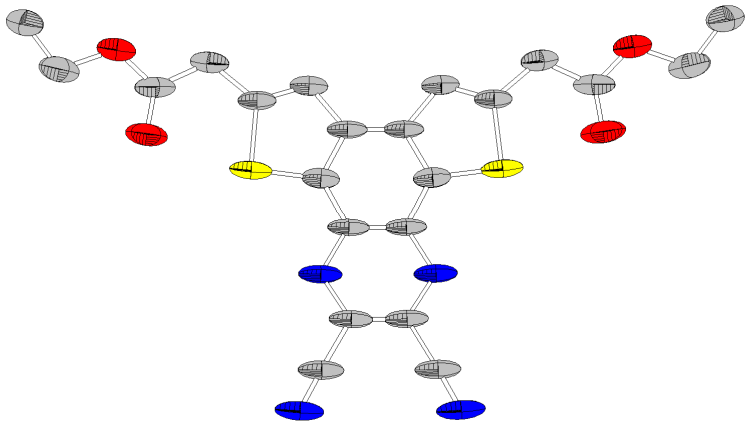
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	3057(3)	9560(2)	4851(1)	27(1)	C(114)	3125(3)	10444(2)	5349(2)	30(1)
C(102)	3644(3)	10514(2)	4813(2)	31(1)	C(115)	5157(3)	11641(2)	4005(2)	30(1)
C(103)	4578(3)	11092(2)	4163(2)	31(1)	C(116)	5386(3)	12180(2)	4292(2)	39(1)
C(104)	5188(3)	10929(2)	3302(2)	29(1)	C(117)	6022(3)	12603(2)	4029(2)	39(1)
C(105)	5151(3)	10110(2)	2678(1)	28(1)	C(118)	6416(3)	12508(2)	3500(2)	37(1)
C(106)	4636(3)	9146(2)	2733(2)	29(1)	C(119)	6180(3)	11976(2)	3210(2)	34(1)
C(107)	3837(3)	8543(2)	3419(1)	25(1)	C(120)	5549(3)	11544(2)	3478(2)	29(1)
C(108)	3154(3)	8714(2)	4258(1)	27(1)	C(121)	5380(3)	9837(2)	2147(1)	27(1)
C(109)	2748(3)	9845(2)	5368(1)	28(1)	C(122)	5840(3)	10061(2)	1662(1)	32(1)
C(110)	2205(3)	9628(2)	5827(2)	33(1)	C(123)	5982(3)	9660(2)	1223(2)	36(1)
C(111)	2034(3)	10031(2)	6270(2)	37(1)	C(124)	5689(3)	9052(2)	1267(2)	37(1)
C(112)	2410(3)	10639(2)	6246(2)	39(1)	C(125)	5230(3)	8820(2)	1744(2)	33(1)
C(113)	2967(3)	10845(2)	5787(2)	36(1)	C(126)	5074(3)	9227(2)	2181(1)	27(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(127)	3423(3)	7964(2)	3621(1)	27(1)
C(128)	3448(3)	7373(2)	3391(2)	33(1)
C(129)	2974(3)	6908(2)	3697(2)	33(1)
C(130)	2497(3)	7024(2)	4206(2)	33(1)
C(131)	2489(3)	7602(2)	4443(2)	32(1)
C(132)	2979(3)	8071(2)	4138(1)	26(1)
C(201)	6365(3)	10179(2)	5232(1)	27(1)
C(202)	7225(3)	10657(2)	4551(1)	26(1)
C(203)	7651(3)	10407(2)	3627(1)	27(1)
C(204)	7481(3)	9572(2)	3104(2)	26(1)
C(205)	6879(3)	8572(2)	3254(1)	26(1)
C(206)	6155(3)	8074(2)	3966(1)	24(1)
C(207)	5567(3)	8359(2)	4846(1)	27(1)
C(208)	5616(3)	9213(2)	5355(1)	25(1)
C(209)	6617(3)	10796(1)	5433(1)	28(1)
C(210)	6398(3)	11092(2)	5928(2)	35(1)
C(211)	6766(3)	11685(2)	5993(2)	42(1)
C(212)	7325(3)	11975(2)	5564(2)	42(1)
C(213)	7510(3)	11687(2)	5062(2)	37(1)
C(214)	7154(3)	11084(2)	5003(2)	28(1)
C(215)	8014(3)	10569(2)	3073(1)	28(1)
C(216)	8378(3)	11111(2)	2849(1)	31(1)
C(217)	8627(3)	11118(2)	2285(2)	35(1)
C(218)	8517(3)	10594(2)	1957(1)	33(1)
C(219)	8153(3)	10046(2)	2184(1)	30(1)
C(220)	7917(3)	10044(2)	2745(1)	25(1)
C(221)	6683(3)	7949(2)	3061(1)	29(1)
C(222)	6842(3)	7662(2)	2555(2)	36(1)
C(223)	6542(3)	7054(2)	2512(2)	39(1)
C(224)	6094(3)	6744(2)	2959(2)	37(1)
C(225)	5943(3)	7030(2)	3469(2)	32(1)
C(226)	6247(3)	7639(2)	3513(2)	27(1)
C(227)	4933(3)	8248(2)	5334(2)	27(1)
C(228)	4341(3)	7747(2)	5498(2)	29(1)
C(229)	3792(3)	7786(2)	5987(2)	35(1)
C(230)	3813(3)	8314(2)	6313(2)	37(1)
C(231)	4397(3)	8821(2)	6149(2)	33(1)
C(232)	4964(3)	8779(2)	5656(1)	26(1)
C(301)	1775(3)	9827(2)	3593(2)	46(1)
C(302)	843(4)	9911(2)	3315(2)	70(2)
C(303)	817(4)	10267(2)	2842(2)	63(1)
C(304)	1741(3)	10526(2)	2664(2)	43(1)
C(305)	2644(3)	10416(2)	2959(2)	35(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(401)	8464(3)	9189(1)	5055(1)	30(1)
C(402)	9469(3)	9066(2)	5242(2)	32(1)
C(403)	10227(3)	8856(2)	4870(2)	30(1)
C(404)	9916(3)	8780(2)	4322(2)	30(1)
C(405)	8898(3)	8915(1)	4169(2)	26(1)
C(501)	397(4)	11983(3)	3572(2)	60(2)
C(502)	1445(4)	11794(3)	3564(2)	58(2)
C(503)	1849(4)	11455(3)	4003(3)	79(3)
C(504)	1205(5)	11303(3)	4449(2)	80(3)
C(505)	157(5)	11491(3)	4457(2)	90(3)
N(501)	-247(3)	11831(3)	4019(3)	117(4)
C(51A)	392(8)	10610(5)	4810(4)	59(3)
C(52A)	701(16)	11227(5)	4608(4)	136(9)
C(53A)	450(11)	11253(6)	4004(4)	102(6)
C(54A)	999(19)	11797(9)	3771(6)	180(11)
C(55A)	720(20)	11834(10)	3171(6)	284(18)
C(601)	10540(4)	8687(2)	2091(2)	69(2)
C(602)	9663(4)	8551(2)	2413(2)	55(1)
C(603)	9745(4)	8139(2)	2814(2)	54(1)
C(604)	10721(4)	7868(2)	2913(2)	61(1)
C(605)	11540(4)	8018(2)	2566(2)	68(2)
N(101)	3571(2)	9974(1)	4514(1)	28(1)
N(102)	4113(3)	11030(1)	4658(1)	34(1)
N(103)	4614(2)	10680(1)	3737(1)	27(1)
N(104)	5410(2)	10691(1)	2816(1)	28(1)
N(105)	4662(2)	9689(1)	3022(1)	24(1)
N(106)	4261(2)	8614(1)	2920(1)	28(1)
N(107)	3657(2)	8979(1)	3814(1)	25(1)
N(108)	2854(2)	8975(1)	4731(1)	28(1)
N(201)	6765(2)	10109(1)	4707(1)	26(1)
N(202)	7628(2)	10787(1)	4054(1)	29(1)
N(203)	7320(2)	9797(1)	3629(1)	24(1)
N(204)	7289(2)	9000(1)	2926(1)	27(1)
N(205)	6577(2)	8630(1)	3798(1)	25(1)
N(206)	5694(2)	7950(1)	4442(1)	24(1)
N(207)	5976(2)	8949(1)	4866(1)	24(1)
N(208)	5822(2)	9780(1)	5535(1)	28(1)
N(301)	2697(2)	10064(1)	3411(1)	33(1)
N(401)	8159(2)	9118(1)	4524(1)	26(1)
N(601)	11481(4)	8424(2)	2170(2)	86(2)
Mn(1)	4181(1)	9823(1)	3781(1)	26(1)
Mn(2)	6614(1)	9382(1)	4243(1)	24(1)
O(1)	5390(2)	9612(1)	4029(1)	25(1)

7,10-Bis(ethylacetyl)dithieno[2,3-*f*:3',2'-*h*]chinoxalin-3,4-dinitril (ES-287)



Kristalldaten

$C_{22}H_{16}N_4O_4S_2$	M = 464.51 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Cmca*
a = 27.705(3) Å	b = 8.0972(6) Å	c = 18.8346(13) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 4225.2(6) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.460 Mg·m^{-3}	μ = 0.291 mm^{-1}	F(000) = 1920
farbloser Block	0.42 × 0.23 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.47 → 26.78°
h = –34 → 31	k = –10 → 9	l = –23 → 23
11797 gemessene Reflexe	2290 unabhängige Reflexe	974 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0618	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9058	T_{max} = 0.9462

Verfeinerung

2290 Reflexe	0 Restraints	146 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0507	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1178	
R_1 (I) = 0.1640	wR_2 (I) = 0.1516	
GooF(F^2) = 0.889	$\Delta\rho_{max}$ = 0.211 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.266 e·Å^{-3}

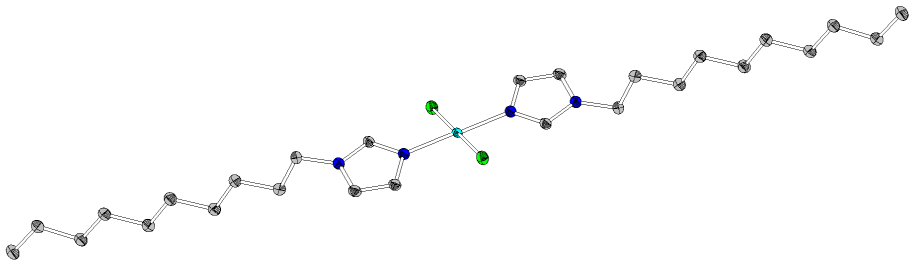
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch eine Spiegelebene vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
S(1)	1118(1)	2358(1)	14(1)	91(1)	C(4)	496(2)	2265(4)	-94(2)	75(1)
O(1)	2293(2)	4471(4)	1331(1)	104(1)	C(5)	254(2)	3156(4)	428(1)	77(2)
O(2)	2030(2)	3307(6)	339(2)	172(2)	C(6)	586(2)	3926(4)	904(2)	74(2)
N(1)	514(2)	600(3)	-1144(1)	89(1)	C(7)	1051(2)	3613(4)	761(2)	76(2)
N(2)	720(2)	-1736(4)	-2626(1)	117(2)	C(8)	1467(2)	4235(5)	1187(2)	90(2)
C(1)	257(2)	1409(4)	-640(1)	81(2)	C(9)	1952(3)	3932(5)	894(2)	101(2)
C(2)	250(2)	-176(4)	-1634(1)	89(2)	C(10)	2801(3)	4250(8)	1094(3)	130(2)
C(3)	521(2)	-1044(4)	-2184(2)	100(2)	C(11)	3111(2)	4532(9)	1715(3)	146(3)

8.5.13 Marion Stricker

Dichlorido-bis(1-*n*-decylimidazol)-kupfer(II) (JuZa19)



Kristalldaten

C_{26} H_{48} Cl_2 Cu N_4	M = 551.13 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 7.1513(5) Å	b = 7.9707(6) Å	c = 13.7082(12) Å
α = 95.523(7)°	β = 98.869(6)°	γ = 109.969(6)°
V = 716.23(10) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.278 Mg·m^{-3}	μ = 0.969 mm^{-1}	F(000) = 295
gelbes Prisma	0.3 × 0.12 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.52 → 26.73°
h = –9 → 9	k = –10 → 9	l = –17 → 17
6625 gemessene Reflexe	3007 unabhängige Reflexe	2065 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0596	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7971	T_{max} = 0.954

Verfeinerung

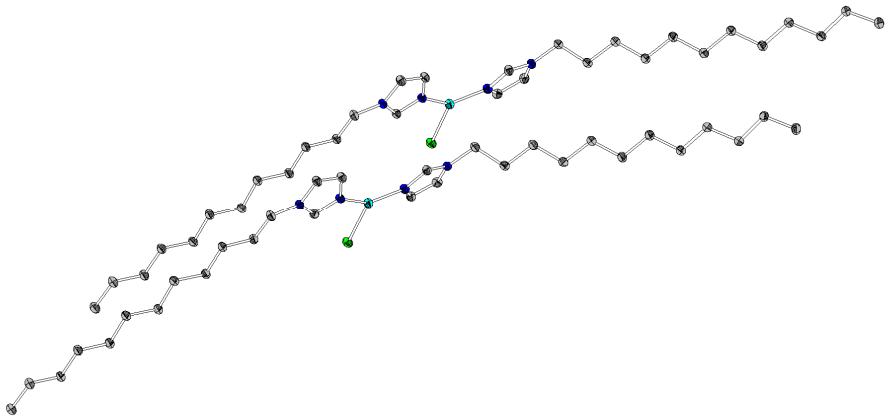
3007 Reflexe	0 Restraints	152 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0341	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0726	
R_1 (I) = 0.0571	wR_2 (I) = 0.0766	
$GooF(F^2)$ = 0.841	$\Delta\rho_{max}$ = 0.327 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.422 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch das kristallographische Inversionszentrum vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	5735(3)	7517(3)	9174(2)	26(1)	C(10)	-7136(4)	1820(4)	4471(2)	33(1)
C(02)	5824(4)	4813(4)	8804(2)	30(1)	C(11)	-8217(4)	1451(4)	3387(2)	33(1)
C(03)	7722(4)	5999(3)	9200(2)	29(1)	C(12)	-10510(4)	747(4)	3265(2)	34(1)
C(04)	2367(3)	5104(3)	8461(2)	30(1)	C(13)	-11645(4)	306(4)	2190(2)	39(1)
C(05)	1690(4)	4728(4)	7336(2)	31(1)	N(01)	7680(3)	7710(3)	9429(1)	26(1)
C(06)	-627(4)	3984(4)	7063(2)	32(1)	N(02)	4574(3)	5796(3)	8793(1)	28(1)
C(07)	-1524(4)	3619(4)	5954(2)	32(1)	Cl(01)	8105(1)	11610(1)	9405(1)	32(1)
C(08)	-3837(4)	2883(4)	5744(2)	33(1)	Cu(01)	10000	10000	10000	25(1)
C(09)	-4838(4)	2554(4)	4639(2)	33(1)					

Chlorido-bis(1-*n*-dodecylimidazol)-kupfer(I) (FPX18)



Kristalldaten

C_{30} H_{56} Cl Cu N_4	M = 571.78 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 7.9639(4) Å	b = 11.4296(6) Å	c = 35.0371(17) Å
α = 82.975(4)°	β = 85.804(4)°	γ = 88.704(4)°
V = 3156.5(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.203 Mg·m^{-3}	μ = 0.800 mm^{-1}	F(000) = 1240
farbloses Prisma	0.3 × 0.21 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.17 → 26.74°
h = –10 → 10	k = –14 → 14	l = –44 → 44
40850 gemessene Reflexe	13293 unabhängige Reflexe	7180 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0550	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6782	T_{max} = 1.1199

Verfeinerung

13293 Reflexe	0 Restraints	653 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0313	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0708	
R_1 (I) = 0.0709	wR_2 (I) = 0.0771	
$GooF(F^2)$ = 0.746	$\Delta\rho_{max}$ = 0.382 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.458 e·Å^{-3}

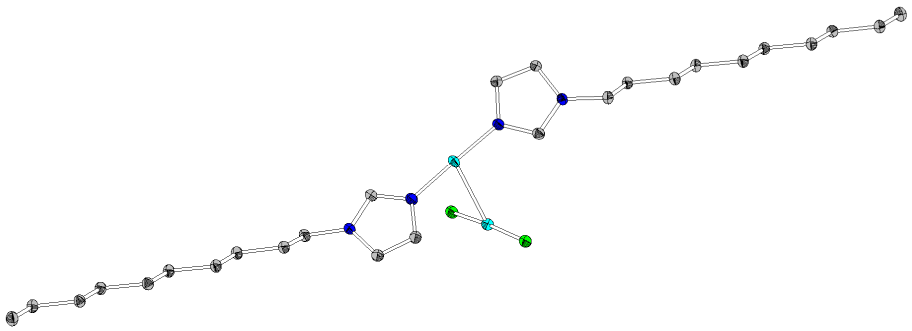
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	10051(3)	2693(2)	2079(1)	28(1)	C(117)	3840(3)	-1204(2)	2933(1)	30(1)
C(102)	12317(3)	1630(2)	1972(1)	31(1)	C(118)	4448(3)	-145(2)	2766(1)	28(1)
C(103)	11106(3)	927(2)	2163(1)	30(1)	C(119)	5165(3)	-3178(2)	3155(1)	31(1)
C(104)	12577(3)	3784(2)	1727(1)	31(1)	C(120)	4903(3)	-3326(2)	3593(1)	31(1)
C(105)	11516(3)	4891(2)	1657(1)	29(1)	C(121)	4784(3)	-4631(2)	3753(1)	32(1)
C(106)	12543(3)	5869(2)	1415(1)	29(1)	C(122)	4600(3)	-4847(2)	4191(1)	31(1)
C(107)	11657(3)	7067(2)	1382(1)	29(1)	C(123)	4505(3)	-6154(2)	4344(1)	32(1)
C(108)	12665(3)	8030(2)	1129(1)	31(1)	C(124)	4360(3)	-6405(2)	4782(1)	32(1)
C(109)	11839(3)	9249(2)	1117(1)	31(1)	C(125)	4312(3)	-7715(2)	4927(1)	32(1)
C(110)	12823(3)	10209(2)	856(1)	31(1)	C(126)	4202(3)	-8008(2)	5366(1)	32(1)
C(111)	11972(3)	11420(2)	830(1)	33(1)	C(127)	4223(3)	-9327(2)	5494(1)	31(1)
C(112)	12984(3)	12380(2)	578(1)	32(1)	C(128)	4151(3)	-9678(2)	5929(1)	31(1)
C(113)	12112(3)	13579(2)	533(1)	32(1)	C(129)	4234(3)	-11010(2)	6035(1)	31(1)
C(114)	13157(3)	14527(2)	288(1)	35(1)	C(130)	4218(3)	-11411(2)	6465(1)	38(1)
C(115)	12285(3)	15728(2)	231(1)	39(1)	C(201)	4980(3)	-2264(2)	2060(1)	27(1)
C(116)	6600(3)	-1318(2)	2852(1)	28(1)	C(202)	7238(3)	-3361(2)	1978(1)	31(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(203)	5985(3)	-4038(2)	2163(1)	29(1)
C(204)	7558(3)	-1213(2)	1721(1)	30(1)
C(205)	6527(3)	-88(2)	1651(1)	28(1)
C(206)	7575(3)	885(2)	1416(1)	29(1)
C(207)	6695(3)	2082(2)	1381(1)	30(1)
C(208)	7706(3)	3048(2)	1132(1)	31(1)
C(209)	6867(3)	4264(2)	1118(1)	32(1)
C(210)	7842(3)	5227(2)	857(1)	31(1)
C(211)	6984(3)	6433(2)	831(1)	32(1)
C(212)	7986(3)	7394(2)	578(1)	31(1)
C(213)	7108(3)	8593(2)	534(1)	33(1)
C(214)	8157(3)	9543(2)	287(1)	34(1)
C(215)	7279(3)	10741(2)	231(1)	39(1)
C(216)	1839(3)	-6243(2)	2853(1)	30(1)
C(217)	-896(3)	-6369(2)	2963(1)	30(1)
C(218)	-498(3)	-5267(2)	2793(1)	30(1)
C(219)	814(3)	-8205(2)	3170(1)	32(1)
C(220)	723(3)	-8356(2)	3609(1)	31(1)
C(221)	866(3)	-9652(2)	3771(1)	32(1)
C(222)	790(3)	-9869(2)	4210(1)	31(1)
C(223)	844(3)	-11175(2)	4363(1)	31(1)
C(224)	742(3)	-11435(2)	4802(1)	31(1)
C(225)	736(3)	-12747(2)	4944(1)	31(1)
C(226)	598(3)	-13051(2)	5381(1)	31(1)
C(227)	532(3)	-14376(2)	5505(1)	32(1)
C(228)	352(3)	-14749(2)	5939(1)	31(1)
C(229)	252(3)	-16082(2)	6035(1)	32(1)
C(230)	62(3)	-16520(2)	6464(1)	37(1)
N(101)	9673(2)	1598(2)	2232(1)	28(1)
N(102)	11644(2)	2749(2)	1918(1)	27(1)
N(103)	6192(2)	-223(2)	2719(1)	29(1)
N(104)	5208(2)	-1939(2)	2987(1)	26(1)
N(201)	4558(2)	-3349(2)	2214(1)	28(1)
N(202)	6589(2)	-2236(2)	1911(1)	26(1)
N(203)	1232(2)	-5190(2)	2726(1)	29(1)
N(204)	596(2)	-6977(2)	3002(1)	28(1)
Cl(1)	5720(1)	2753(1)	2455(1)	32(1)
Cl(2)	528(1)	-2232(1)	2458(1)	32(1)
Cu(1)	7561(1)	1068(1)	2482(1)	29(1)
Cu(2)	2414(1)	-3827(1)	2468(1)	29(1)

Bis(1-*n*-decylimidazol)-kupfer(I)-dichloridocuprat(I) (MSA11)



Kristalldaten

$C_{26}\ H_{48}\ Cl_2\ Cu_2\ N_4$	M = 614.66 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.9258(3) Å	b = 9.1317(3) Å	c = 18.7261(8) Å
α = 81.389(3)°	β = 84.599(3)°	γ = 78.218(3)°
V = 1474.13(9) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.385 Mg·m^{-3}	μ = 1.645 mm^{-1}	F(000) = 648
farblose Nadel	0.23 × 0.18 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.20 → 26.72°
h = –11 → 9	k = –11 → 11	l = –23 → 23
16484 gemessene Reflexe	6264 unabhängige Reflexe	4837 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0290	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7196	T_{max} = 0.7634

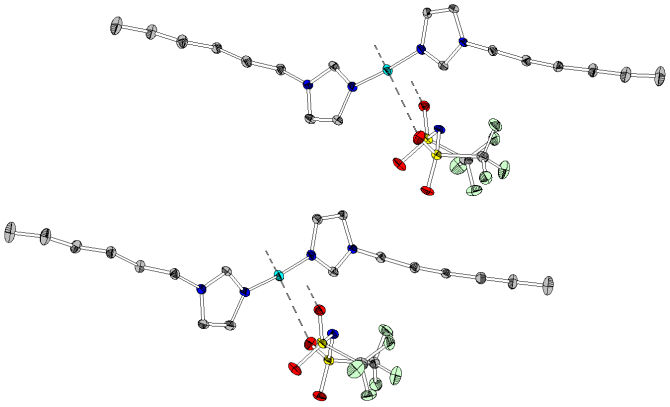
Verfeinerung

6264 Reflexe	0 Restraints	309 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0298	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0695	
R_1 (I) = 0.0425	wR_2 (I) = 0.0721	
$GooF(F^2)$ = 0.871	$\Delta\rho_{max}$ = 0.415 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.689 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Cu(2)	1691(1)	2926(1)	8786(1)	27(1)	C(107)	6182(2)	9665(2)	6438(1)	25(1)
Cu(1)	2324(1)	3977(1)	10015(1)	27(1)	C(111)	7520(2)	12710(2)	4044(1)	26(1)
Cl(1)	3992(1)	1753(1)	8707(1)	30(1)	C(113)	8162(3)	14239(3)	2842(1)	35(1)
Cl(2)	-647(1)	4003(1)	8797(1)	30(1)	C(207)	-1227(2)	-2097(2)	13580(1)	26(1)
N(101)	3332(2)	5501(2)	9540(1)	25(1)	C(109)	6862(2)	11184(2)	5240(1)	25(1)
C(101)	4368(2)	5378(2)	8987(1)	25(1)	C(106)	6758(2)	8469(2)	7062(1)	26(1)
N(102)	4939(2)	6642(2)	8810(1)	23(1)	C(105)	5489(2)	8148(2)	7632(1)	24(1)
N(201)	1523(2)	2336(2)	10516(1)	27(1)	C(206)	-1812(2)	-906(2)	12959(1)	26(1)
C(201)	320(2)	2377(2)	10988(1)	25(1)	C(104)	6101(2)	6911(2)	8223(1)	26(1)
N(202)	99(2)	983(2)	11253(1)	25(1)	C(103)	3254(3)	6929(2)	9727(1)	26(1)
C(208)	-2479(2)	-2449(2)	14152(1)	25(1)	C(212)	-3796(3)	-5521(2)	16550(1)	27(1)
C(210)	-3141(2)	-3978(2)	15352(1)	26(1)	C(205)	-529(2)	-552(2)	12405(1)	25(1)
C(108)	7443(2)	9996(2)	5866(1)	25(1)	C(102)	4241(3)	7632(2)	9278(1)	25(1)
C(211)	-2547(2)	-5162(2)	15976(1)	26(1)	C(112)	8765(3)	13059(2)	3467(1)	28(1)
C(213)	-3185(3)	-6701(2)	17170(1)	33(1)	C(204)	-1134(2)	605(2)	11777(1)	26(1)
C(209)	-1891(2)	-3634(2)	14776(1)	26(1)	C(203)	2095(3)	820(2)	10481(1)	36(1)
C(110)	8113(2)	11524(2)	4665(1)	25(1)	C(202)	1228(3)	-9(2)	10933(1)	38(1)

Bis(1-*n*-hexylimidazol)kupfer(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid (MS152)



Kristalldaten

$C_{20}\,H_{32}\,Cu\,F_6\,N_5\,O_4\,S_2$	M = 648.17 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 9.0777(5) Å	b = 17.5978(10) Å	c = 18.8326(12) Å
α = 72.587(5)°	β = 83.063(5)°	γ = 89.922(5)°
V = 2847.7(3) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.512 Mg·m^{-3}	μ = 0.988 mm^{-1}	F(000) = 1336
farbloses Plättchen	0.26 × 0.13 × 0.07 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.39 → 26.92°
h = –11 → 11	k = –22 → 22	l = –23 → 23
11981 gemessene Reflexe	11981 unabhängige Reflexe	7048 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.5 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8292	T_{max} = 0.8857

Verfeinerung

11981 Reflexe	0 Restraints	690 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0479	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0717	
R_1 (I) = 0.1057	wR_2 (I) = 0.0833	
$GooF(F^2)$ = 0.898	$\Delta\rho_{max}$ = 0.508 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.479 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Formeleinheiten, es bestehen schwache Kontakte zwischen Anionen und Kationen.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

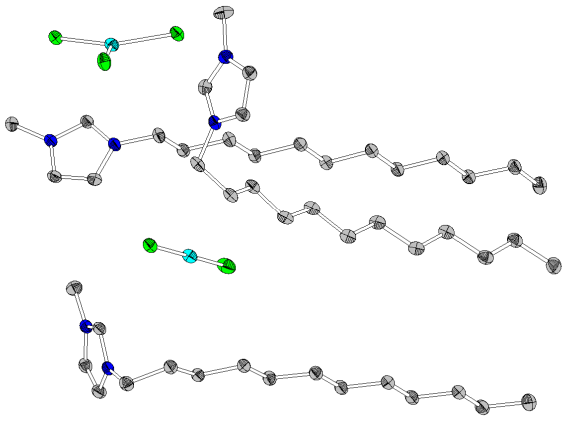
	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5089(4)	4357(2)	1142(2)	24(1)	C(18)	12225(6)	8937(4)	-5306(3)	65(2)
C(2)	4860(4)	3314(2)	761(2)	25(1)	C(101)	9361(4)	-635(2)	1138(2)	24(1)
C(3)	5996(4)	3790(2)	324(2)	28(1)	C(102)	9760(4)	-1695(2)	771(2)	25(1)
C(4)	3107(4)	3348(2)	1906(2)	26(1)	C(103)	8831(4)	-1215(2)	326(2)	28(1)
C(5)	3739(4)	2973(2)	2634(2)	27(1)	C(104)	10967(4)	-1645(2)	1902(2)	24(1)
C(6)	2562(4)	2560(2)	3278(2)	26(1)	C(105)	9962(4)	-2030(2)	2632(2)	27(1)
C(7)	3216(5)	2083(2)	3973(2)	31(1)	C(106)	10822(4)	-2435(2)	3280(2)	27(1)
C(8)	2055(5)	1626(3)	4610(3)	39(1)	C(107)	9808(5)	-2935(2)	3967(2)	33(1)
C(9)	2721(6)	1131(3)	5304(3)	56(1)	C(108)	10612(5)	-3380(3)	4617(3)	43(1)
C(10)	9989(4)	6084(2)	-880(2)	23(1)	C(109)	9582(6)	-3908(3)	5274(3)	60(2)
C(11)	10177(5)	7291(2)	-793(2)	30(1)	C(110)	5455(4)	1086(2)	-880(2)	26(1)
C(12)	9071(5)	6879(2)	-281(2)	30(1)	C(111)	5235(5)	2293(2)	-805(2)	31(1)
C(13)	11898(4)	6971(2)	-1829(2)	27(1)	C(112)	6077(5)	1883(2)	-282(2)	29(1)
C(14)	11234(4)	7398(2)	-2543(2)	31(1)	C(113)	4028(4)	1971(2)	-1833(2)	28(1)
C(15)	12402(4)	7650(2)	-3231(2)	29(1)	C(114)	5023(4)	2394(2)	-2548(2)	30(1)
C(16)	11748(5)	8112(3)	-3934(3)	35(1)	C(115)	4205(4)	2651(2)	-3236(2)	28(1)
C(17)	12904(5)	8452(3)	-4611(3)	48(1)	C(116)	5190(5)	3109(3)	-3948(3)	37(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(117)	4363(5)	3436(3)	-4611(3)	41(1)
C(118)	5338(6)	3905(3)	-5331(3)	58(2)
C(201)	11631(5)	5416(3)	2529(3)	40(1)
C(202)	7144(5)	5147(2)	2795(3)	32(1)
C(301)	6488(5)	147(2)	2790(3)	34(1)
C(302)	2110(5)	421(3)	2529(3)	36(1)
N(1)	6144(3)	4453(2)	565(2)	25(1)
N(2)	4293(3)	3681(2)	1279(2)	22(1)
N(3)	8944(4)	6115(2)	-329(2)	26(1)
N(4)	10758(3)	6778(2)	-1177(2)	24(1)
N(101)	8582(3)	-549(2)	573(2)	25(1)
N(102)	10093(3)	-1320(2)	1279(2)	22(1)
N(103)	6216(4)	1120(2)	-338(2)	26(1)
N(104)	4836(3)	1785(2)	-1179(2)	23(1)
N(201)	9394(3)	5379(2)	1721(2)	26(1)
N(301)	4778(3)	386(2)	1719(2)	26(1)
O(201)	11934(3)	5238(2)	1226(2)	32(1)
O(202)	11263(3)	6552(1)	1342(2)	39(1)
O(203)	6905(3)	5866(2)	1411(2)	36(1)
O(204)	8282(3)	6556(1)	2091(2)	35(1)
O(301)	7407(3)	867(2)	1406(2)	37(1)

	x	y	z	U_{eq}
O(302)	5685(3)	1559(1)	2092(2)	36(1)
O(303)	2469(3)	245(2)	1222(2)	31(1)
O(304)	3092(3)	1560(1)	1328(2)	40(1)
F(201)	10910(3)	5778(2)	2985(2)	47(1)
F(202)	11442(3)	4636(2)	2859(2)	50(1)
F(203)	13072(3)	5600(2)	2476(2)	64(1)
F(204)	5909(3)	5450(1)	3038(2)	41(1)
F(205)	6768(3)	4457(2)	2704(2)	53(1)
F(206)	8033(3)	5017(2)	3316(2)	52(1)
F(301)	6887(3)	-547(1)	2702(2)	51(1)
F(302)	5325(3)	10(2)	3314(2)	52(1)
F(303)	7588(3)	443(1)	3038(2)	40(1)
F(304)	2616(3)	782(2)	2980(2)	47(1)
F(305)	2137(3)	-358(2)	2847(2)	49(1)
F(306)	700(3)	614(2)	2459(2)	63(1)
S(201)	11041(1)	5708(1)	1602(1)	27(1)
S(202)	7982(1)	5846(1)	1911(1)	26(1)
S(301)	6073(1)	847(1)	1910(1)	27(1)
S(302)	3174(1)	713(1)	1595(1)	27(1)
Cu(1)	7521(1)	5303(1)	154(1)	27(1)
Cu(2)	7402(1)	302(1)	153(1)	26(1)

Tris(1-*n*-dodecyl-3-methylimidazolium)-trichloridocuprat(I)-dichloridocuprat(I) (MS001)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green. Chem.* **2010**, *12*, 1589-1598. CCDC-Nr.: 769702; CSD-Code: UQIKEL.



Kristalldaten

$C_{48}\ H_{93}\ Cl_5\ Cu_2\ N_6$	M = 1058.61 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.8041(4) Å	b = 12.5714(5) Å	c = 25.2820(11) Å
α = 89.005(3)°	β = 89.757(3)°	γ = 86.052(3)°
V = 2791.1(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.260 Mg·m^{-3}	μ = 1.037 mm^{-1}	F(000) = 1132
farbloses Prisma	0.36 × 0.3 × 0.27 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.61 → 26.78°
h = –11 → 11	k = –15 → 15	l = –31 → 32
43338 gemessene Reflexe	11820 unabhängige Reflexe	7433 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0997	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5569	T_{max} = 0.7103

Verfeinerung

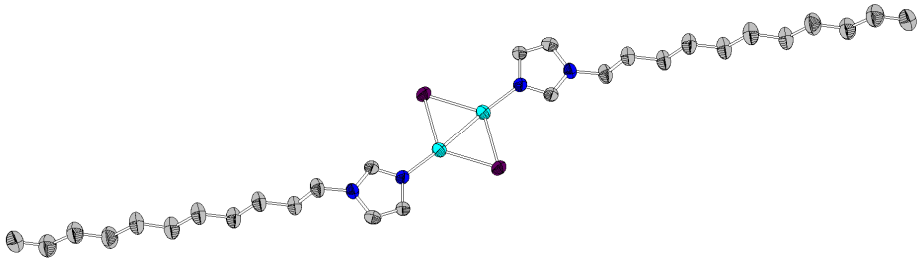
11820 Reflexe	0 Restraints	556 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0399	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0875	
R_1 (I) = 0.0640	wR_2 (I) = 0.0914	
$GooF(F^2)$ = 0.815	$\Delta\rho_{max}$ = 0.354 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.695 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	7013(3)	5376(2)	4149(1)	33(1)	C(115)	5709(4)	7997(3)	-1975(1)	47(1)
C(102)	5343(3)	6196(2)	4675(1)	34(1)	C(116)	8045(3)	5904(2)	5011(1)	39(1)
C(103)	4609(3)	5942(2)	4234(1)	35(1)	C(201)	2693(3)	1792(2)	3268(1)	36(1)
C(104)	5389(3)	5044(2)	3372(1)	35(1)	C(202)	1363(3)	590(2)	2896(1)	38(1)
C(105)	5741(3)	5850(2)	2949(1)	34(1)	C(203)	404(3)	1439(2)	3014(1)	37(1)
C(106)	5481(3)	5426(2)	2394(1)	35(1)	C(204)	641(3)	3225(2)	3448(1)	40(1)
C(107)	5751(3)	6231(2)	1962(1)	35(1)	C(205)	-138(3)	3919(2)	3028(1)	36(1)
C(108)	5553(3)	5826(2)	1401(1)	34(1)	C(206)	909(3)	4320(2)	2605(1)	35(1)
C(109)	5746(3)	6660(2)	973(1)	36(1)	C(207)	54(3)	5013(2)	2188(1)	39(1)
C(110)	5575(3)	6249(2)	416(1)	33(1)	C(208)	1014(3)	5317(2)	1718(1)	40(1)
C(111)	5772(3)	7094(2)	-13(1)	34(1)	C(209)	125(3)	5896(2)	1275(1)	40(1)
C(112)	5588(3)	6696(2)	-571(1)	35(1)	C(210)	1072(3)	6057(2)	781(1)	41(1)
C(113)	5762(3)	7540(2)	-998(1)	35(1)	C(211)	177(3)	6530(2)	311(1)	40(1)
C(114)	5518(3)	7157(2)	-1555(1)	39(1)	C(212)	1122(3)	6615(2)	-188(1)	41(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(213)	266(3)	7083(2)	-665(1)	40(1)
C(214)	1256(3)	7164(2)	-1156(1)	42(1)
C(215)	418(4)	7650(2)	-1633(1)	48(1)
C(216)	4181(3)	131(2)	3011(1)	50(1)
C(301)	357(3)	8658(2)	4354(1)	33(1)
C(302)	987(3)	10316(2)	4351(1)	36(1)
C(303)	-538(3)	10331(2)	4312(1)	37(1)
C(304)	-2466(3)	8926(2)	4239(1)	38(1)
C(305)	-2590(3)	8377(2)	3708(1)	35(1)
C(306)	-2083(3)	9048(2)	3242(1)	33(1)
C(307)	-2450(3)	8610(2)	2701(1)	34(1)
C(308)	-2063(3)	9358(2)	2255(1)	36(1)
C(309)	-2528(3)	9012(2)	1708(1)	35(1)
C(310)	-2162(3)	9808(2)	1274(1)	38(1)
C(311)	-2587(3)	9490(2)	718(1)	37(1)
C(312)	-2227(3)	10306(2)	297(1)	39(1)
C(313)	-2611(3)	10006(2)	-265(1)	38(1)
C(314)	-2236(3)	10831(2)	-679(1)	43(1)
C(315)	-2631(4)	10531(3)	-1240(1)	51(1)
C(316)	3131(3)	8879(2)	4410(1)	41(1)
N(101)	5669(2)	5421(2)	3907(1)	32(1)
N(102)	6849(2)	5848(2)	4612(1)	32(1)
N(201)	1251(2)	2177(2)	3246(1)	32(1)
N(202)	2785(2)	833(2)	3062(1)	36(1)
N(301)	-921(2)	9293(2)	4312(1)	32(1)
N(302)	1521(2)	9268(2)	4374(1)	32(1)
Cl(1)	8148(1)	3033(1)	4646(1)	35(1)
Cl(2)	4352(1)	1655(1)	4467(1)	42(1)
Cl(3)	6594(1)	2244(1)	3236(1)	37(1)
Cl(4)	2111(1)	7855(1)	2561(1)	53(1)
Cl(5)	683(1)	6050(1)	3856(1)	38(1)
Cu(1)	6442(1)	2372(1)	4111(1)	36(1)
Cu(2)	1355(1)	6943(1)	3193(1)	38(1)

Bis(μ_2-iodido)-bis(1-*n*-undecylimidazol)-dikupfer(I) (AN05a)



Kristalldaten

$C_{28}H_{52}Cu_2I_2N_4$	M = 825.64 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 7.6487(7) Å	b = 8.7825(8) Å	c = 13.6736(18) Å
α = 92.615(9)°	β = 97.660(9)°	γ = 106.003(7)°
V = 871.77(16) Å^3	Z = 1	
D_{calc} = 1.573 Mg·m^{-3}	μ = 3.011 mm^{-1}	$F(000)$ = 412
farblose Nadel	0.57 × 0.06 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 203(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.51 → 26.77°
h = –9 → 9	k = –11 → 10	l = –17 → 17
8578 gemessene Reflexe	3683 unabhängige Reflexe	2563 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0481	$C(25.00°)$ = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5146	T_{max} = 0.8101

Verfeinerung

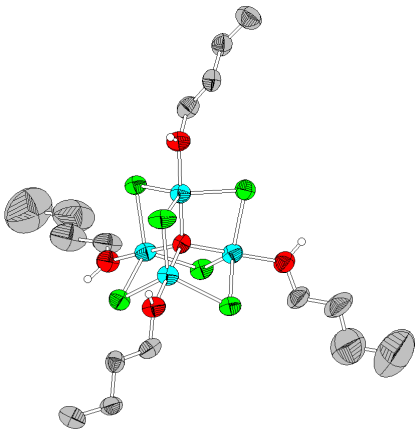
3683 Reflexe	0 Restraints	164 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0398	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0940	
R_1 (I) = 0.0586	wR_2 (I) = 0.1000	
$GooF(F^2)$ = 0.906	$\Delta\rho_{max}$ = 1.107 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.490 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Dimer, das durch das kristallographische Inversionszentrum komplettiert wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
I(1)	16960(1)	8577(1)	5430(1)	71(1)	C(106)	4308(7)	3956(8)	2025(4)	85(2)
Cu(1)	13826(1)	8766(1)	4636(1)	64(1)	C(107)	3464(7)	3554(9)	958(4)	89(2)
N(101)	11835(5)	6894(4)	4100(3)	59(1)	C(108)	1385(7)	2993(9)	807(4)	94(2)
N(102)	9045(5)	5365(5)	3588(3)	63(1)	C(109)	440(8)	2621(10)	-233(5)	101(2)
C(101)	10107(6)	6841(5)	3851(4)	63(1)	C(110)	-1655(7)	2058(9)	-355(4)	100(2)
C(102)	10182(7)	4420(6)	3684(4)	75(1)	C(111)	-2624(9)	1676(11)	-1384(5)	115(2)
C(103)	11864(6)	5347(5)	3999(4)	65(1)	C(112)	-4729(9)	1076(10)	-1460(5)	107(2)
C(104)	7045(6)	4876(7)	3315(4)	80(2)	C(113)	-5770(10)	680(11)	-2428(5)	117(2)
C(105)	6387(7)	4490(7)	2229(4)	77(1)	C(114)	-7757(9)	102(9)	-2496(5)	111(2)

μ_4-Oxo-hexakis(μ_2-chlorido)-tetrakis(*n*-butanol)-tetrakupfer(II) (JuZa21)



Kristalldaten

C_{16} H_{40} Cl_6 Cu_4 O_5	M = 779.34 g·mol^{-1}	kubisch, $Pn\bar{3}$
a = 21.9787(17) Å	b = 21.9787(17) Å	c = 21.9787(17) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 10617.1(14) Å^3	Z = 12	
D_{calc} = 1.463 Mg·m^{-3}	μ = 2.844 mm^{-1}	F(000) = 4728
grüner Block	0.29 × 0.27 × 0.2 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.31 → 26.86°
h = –27 → 27	k = –26 → 27	l = –27 → 27
71027 gemessene Reflexe	3808 unabhängige Reflexe	1252 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1123	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.4291	T_{max} = 0.5362

Verfeinerung

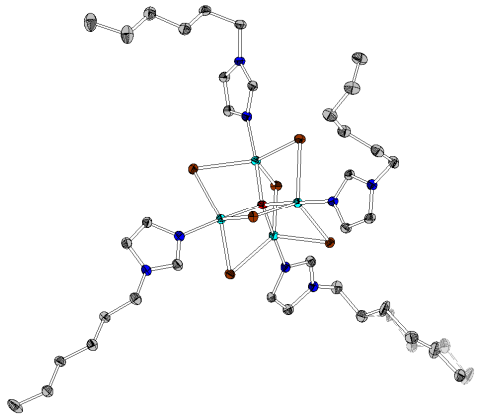
3808 Reflexe	23 Restraints	144 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0666	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1431	
R_1 (I) = 0.2352	wR_2 (I) = 0.1930	
$GooF(F^2)$ = 0.833	$\Delta\rho_{max}$ = 0.621 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.372 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Molekül, das durch eine Drehachse vervollständigt wird. In der Struktur vorhandenes, fehlgeordnetes Lösungsmittel konnte nicht verfeinert werden und wurde daher mit dem SQUEEZE-Befehl (PLATON) entfernt. Eine der Butylketten ist schlecht aufgelöst und wurde mit Hilfe von Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1242(3)	968(3)	8805(3)	99(3)	O(2)	1432(2)	1436(2)	8391(2)	93(2)
C(2)	1602(3)	963(3)	9370(3)	86(2)	O(3)	-562(2)	3356(2)	8666(2)	101(2)
C(3)	1394(4)	467(3)	9809(3)	107(3)	Cl(1)	1695(1)	2500	7500	109(1)
C(4)	1798(4)	509(4)	10410(3)	133(4)	Cl(2)	313(1)	1177(1)	7403(1)	86(1)
C(5)	-1010(4)	3806(3)	8531(4)	130(3)	Cl(3)	352(1)	2318(1)	8818(1)	91(1)
C(6)	-1048(4)	4279(4)	8997(5)	188(5)	Cl(4)	-953(1)	2500	7500	88(1)
C(7)	-1542(7)	4753(6)	8750(6)	301(9)	Cu(1)	894(1)	1971(1)	7946(1)	81(1)
C(8)	-1572(10)	5276(7)	9301(9)	439(14)	Cu(2)	-90(1)	2932(1)	8071(1)	83(1)
O(1)	388(2)	2500	7500	72(2)					

μ_4-Oxo-hexakis(μ_2-bromido)-tetrakis(1-*n*-hexylimidazol)-tetrakupfer(II) (MS072)



Kristalldaten

$C_{36}\ H_{64}\ Br_6\ Cu_4\ N_8\ O$	M = 1358.55 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 31.0553(7) Å	b = 14.1470(2) Å	c = 23.2243(5) Å
α = 90°	β = 98.502(2)°	γ = 90°
V = 10091.2(3) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.788 Mg·m^{-3}	μ = 6.450 mm^{-1}	$F(000)$ = 5360
orangenes Plättchen	0.32 × 0.26 × 0.16 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.33 → 26.74°
h = –39 → 39	k = –17 → 17	l = –29 → 29
77188 gemessene Reflexe	10707 unabhängige Reflexe	7981 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0933	$C(25.00°)$ = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.2549	T_{max} = 0.5402

Verfeinerung

10707 Reflexe	13 Restraints	538 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0333	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0738	
R_1 (I) = 0.0499	wR_2 (I) = 0.0770	
$GooF(F^2)$ = 0.883	$\Delta\rho_{max}$ = 0.959 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.082 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

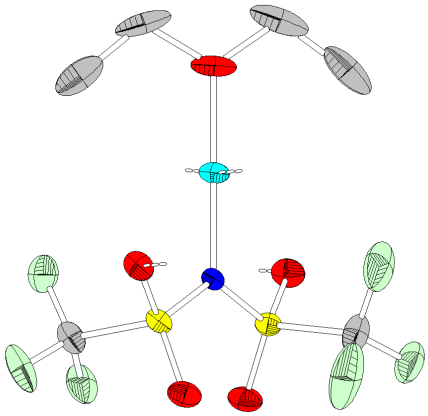
	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	7710(1)	1562(3)	-401(2)	26(1)	C(26)	5997(2)	1915(3)	3684(2)	39(1)
C(12)	8115(1)	1815(3)	-500(2)	30(1)	C(27)	5596(2)	2448(4)	3814(2)	47(1)
C(13)	8157(1)	1139(3)	351(2)	28(1)	C(28)	5201(2)	2351(4)	3346(3)	56(1)
C(14)	8867(1)	1713(3)	93(2)	36(1)	C(29)	4836(2)	3038(4)	3428(3)	66(2)
C(15)	9115(2)	1167(4)	-307(2)	51(1)	C(31)	5382(1)	1293(3)	213(2)	29(1)
C(16)	9068(8)	107(10)	-160(13)	66(7)	C(32)	5050(1)	1257(3)	-235(2)	32(1)
C(17)	9237(4)	-716(9)	-577(5)	49(4)	C(33)	5580(1)	346(3)	-424(2)	33(1)
C(18)	9708(5)	-569(14)	-660(7)	62(4)	C(34)	4919(2)	355(3)	-1191(2)	35(1)
C(19)	9862(10)	-1330(20)	-1028(14)	40(6)	C(35)	4758(1)	1188(3)	-1574(2)	31(1)
C(16A)	9176(5)	125(8)	-245(8)	48(4)	C(36)	4461(2)	879(3)	-2125(2)	34(1)
C(17A)	9487(3)	-132(7)	-670(4)	36(3)	C(37)	4273(2)	1721(3)	-2483(2)	33(1)
C(18A)	9628(3)	-1160(8)	-595(5)	45(3)	C(38)	3998(2)	1463(3)	-3062(2)	36(1)
C(19A)	9978(8)	-1370(20)	-1001(16)	60(7)	C(39)	3816(2)	2326(4)	-3395(2)	62(2)
C(21)	7019(1)	2320(3)	2573(2)	28(1)	C(41)	6971(2)	-3209(3)	709(2)	31(1)
C(22)	6988(1)	2540(3)	3130(2)	28(1)	C(42)	7004(2)	-4106(3)	914(2)	32(1)
C(23)	6871(1)	1022(3)	2995(2)	27(1)	C(43)	6989(1)	-3117(3)	1642(2)	26(1)
C(24)	6808(2)	1604(3)	4001(2)	32(1)	C(44)	7039(2)	-4825(3)	1922(2)	35(1)
C(25)	6409(2)	2150(3)	4106(2)	36(1)	C(45)	6593(2)	-5211(3)	1996(2)	39(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(46)	6299(2)	-4469(3)	2222(2)	39(1)
C(47)	5875(2)	-4868(4)	2388(2)	47(1)
C(48)	5932(2)	-5566(4)	2885(2)	49(1)
C(49)	6179(2)	-5167(4)	3442(2)	51(1)
N(11)	7736(1)	1131(2)	133(1)	27(1)
N(12)	8397(1)	1536(2)	-18(1)	26(1)
N(21)	6948(1)	1363(2)	2488(1)	26(1)
N(22)	6893(1)	1713(2)	3398(1)	27(1)
N(31)	5719(1)	720(2)	93(1)	28(1)
N(32)	5180(1)	652(2)	-639(1)	29(1)
N(41)	6960(1)	-2587(2)	1167(1)	26(1)
N(42)	7018(1)	-4039(2)	1506(2)	28(1)

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	6848(1)	138(2)	989(1)	24(1)
Cu(1)	7288(1)	624(1)	556(1)	24(1)
Cu(2)	6908(1)	715(1)	1743(1)	24(1)
Cu(3)	6284(1)	429(1)	559(1)	25(1)
Cu(4)	6913(1)	-1215(1)	1088(1)	24(1)
Br(1)	6687(1)	858(1)	-279(1)	28(1)
Br(2)	7599(1)	1476(1)	1491(1)	29(1)
Br(3)	6187(1)	1544(1)	1371(1)	30(1)
Br(4)	7566(1)	-1094(1)	568(1)	28(1)
Br(5)	6978(1)	-913(1)	2180(1)	30(1)
Br(6)	6124(1)	-1330(1)	608(1)	29(1)

{Bis(trifluormethansulfonyl)imido-κ*N*}-diethylether-kupfer(I) (MS-CuTFSI)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_6\ H_{10}\ Cu\ F_6\ N\ O_5\ S_2$	M = 417.81 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.6434(15) Å	b = 9.3529(14) Å	c = 9.8648(14) Å
α = 89.785(18)°	β = 69.462(18)°	γ = 77.847(19)°
V = 727.9(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.906 Mg·m^{-3}	μ = 1.871 mm^{-1}	F(000) = 416
farbloses Plättchen	0.52 × 0.24 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.21 → 26.02°
h = –10 → 10	k = –11 → 11	l = –12 → 12
7200 gemessene Reflexe	2652 unabhängige Reflexe	1919 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0469	C(25.00°) = 94.1 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5829	T_{max} = 0.6229

Verfeinerung

2652 Reflexe	0 Restraints	192 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0334	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0769	
R_1 (I) = 0.0527	wR_2 (I) = 0.0820	
$GooF(F^2)$ = 0.908	$\Delta\rho_{max}$ = 0.394 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.476 e·Å^{-3}

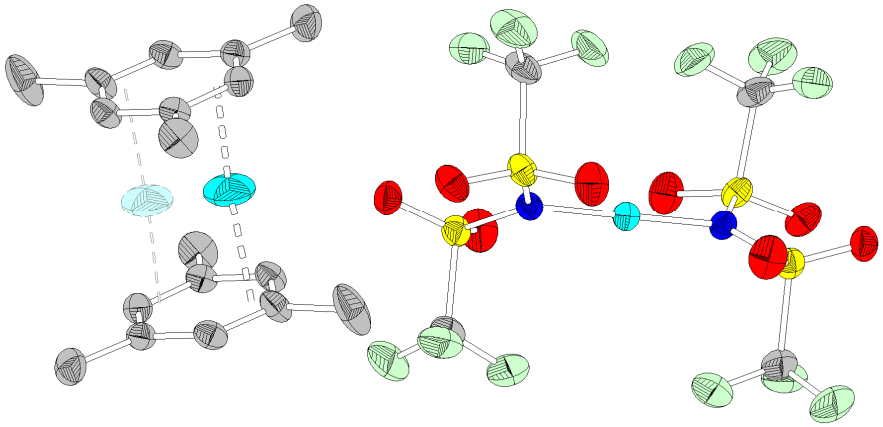
Kommentar: Je ein Sauerstoffatom der beiden Triflylgruppen bildet einen merklichen Kontakt zum Kupferatom des benachbarten Moleküls aus.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	-3496(5)	3231(5)	12829(5)	59(1)	F(1)	-3401(4)	2099(4)	13583(5)	127(2)
C(2)	2836(5)	1807(4)	11575(4)	49(1)	F(2)	-4768(3)	4264(3)	13608(3)	78(1)
C(3)	-946(10)	2918(6)	6626(6)	99(2)	F(3)	-3830(3)	2851(4)	11694(4)	114(1)
C(4)	-2598(9)	3331(6)	7871(8)	104(2)	F(4)	2479(3)	2968(3)	12471(3)	67(1)
C(5)	2085(8)	1932(5)	6047(4)	86(2)	F(5)	3870(3)	751(3)	11919(3)	84(1)
C(6)	3365(7)	1502(6)	6724(5)	92(2)	F(6)	3634(3)	2133(3)	10254(3)	75(1)
O(1)	-1825(3)	5040(3)	11369(2)	48(1)	S(1)	-1520(1)	3875(1)	12236(1)	31(1)
O(2)	-1209(3)	4147(3)	13515(2)	49(1)	S(2)	931(1)	1183(1)	11685(1)	32(1)
O(3)	1525(3)	14(2)	10579(2)	44(1)	Cu(1)	96(1)	2505(1)	9155(1)	39(1)
O(4)	166(3)	930(3)	13166(2)	47(1)	N(1)	-164(3)	2538(3)	11150(2)	28(1)
O(5)	397(4)	2444(3)	7167(2)	60(1)					

Bis(1,3,5-trimethylbenzol-$\kappa^3C^{1\text{-}3}$)-kupfer(I)-bis{bis(trifluormethansulfonyl)imido-κN}-cuprat(I) (CPR4-2)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{22}H_{24}Cu_2F_{12}N_2O_8S_4$	M = 927.75 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 21.229(3) Å	b = 8.4531(18) Å	c = 20.921(3) Å
α = 90°	β = 109.474(18)°	γ = 90°
V = 3539.6(11) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.741 Mg·m^{-3}	μ = 1.545 mm^{-1}	F(000) = 1856
farbloses Plättchen	0.54 × 0.16 × 0.1 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.04 → 26.05°
h = –26 → 26	k = –10 → 10	l = –25 → 25
16822 gemessene Reflexe	3434 unabhängige Reflexe	2192 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0569	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6465	T_{max} = 0.7278

Verfeinerung

3434 Reflexe	0 Restraints	234 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0428	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1039	
R_1 (I) = 0.0711	wR_2 (I) = 0.1139	
$GooF(F^2)$ = 0.907	$\Delta\rho_{max}$ = 0.865 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.709 e·Å^{-3}

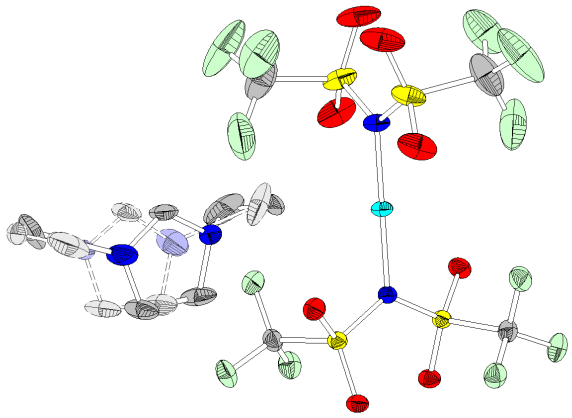
Kommentar: Das Kupferatom ist durch die Kristallsymmetrie bedingt über zwei Lagen fehlgeordnet, wobei jeweils eine η^3-Koordination beider Mesitylenmoleküle erzeugt wird. Die asymmetrische Einheit enthält nur eine halbe Formeleinheit.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8786(3)	201(5)	2890(3)	79(1)	O(2)	8224(1)	2872(3)	2988(1)	60(1)
C(2)	9548(2)	5839(5)	3624(2)	64(1)	O(3)	10405(1)	3559(4)	4031(1)	78(1)
C(11)	7301(2)	795(4)	4192(2)	46(1)	O(4)	9320(1)	3287(3)	4200(1)	62(1)
C(12)	7997(2)	964(4)	4453(2)	50(1)	F(1)	9187(2)	-462(3)	2600(2)	113(1)
C(13)	8365(2)	356(4)	5093(2)	54(1)	F(2)	8206(2)	-511(4)	2661(2)	123(1)
C(14)	8024(2)	-378(4)	5475(2)	51(1)	F(3)	9044(2)	-40(3)	3551(2)	97(1)
C(15)	7336(2)	-537(4)	5240(2)	48(1)	F(4)	8921(1)	6138(3)	3278(1)	74(1)
C(16)	6980(2)	43(4)	4591(2)	50(1)	F(5)	9922(2)	6383(3)	3270(1)	94(1)
C(17)	6914(2)	1352(6)	3477(2)	72(1)	F(6)	9710(2)	6621(3)	4204(1)	98(1)
C(18)	9122(2)	434(8)	5347(3)	107(2)	S(1)	8683(1)	2313(1)	2686(1)	50(1)
C(19)	6972(2)	-1315(5)	5667(2)	70(1)	S(2)	9703(1)	3719(1)	3790(1)	49(1)
N(1)	9433(1)	2981(3)	3031(1)	45(1)	Cu(1)	10000	2971(1)	2500	47(1)
O(1)	8536(2)	2386(4)	1972(1)	78(1)	Cu(2)	7841(1)	2698(2)	5005(1)	115(1)

1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis{bis(trifluormethansulfonyl)imido-κ*N*}-cuprat(I) (MS079)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{10}H_{11}CuF_{12}N_4O_8S_4$	M = 735.01 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 13.4262(7) Å	b = 15.7684(6) Å	c = 11.7094(6) Å
α = 90°	β = 95.346(4)°	γ = 90°
V = 2468.2(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.978 Mg·m^{-3}	μ = 1.359 mm^{-1}	F(000) = 1456
farbloses Plättchen	0.49 × 0.3 × 0.18 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.00 → 26.75°
h = –16 → 16	k = –19 → 19	l = –14 → 14
18774 gemessene Reflexe	2617 unabhängige Reflexe	2313 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0496	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.4275	T_{max} = 0.9048

Verfeinerung

2617 Reflexe	0 Restraints	216 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0452	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1203	
R_1 (I) = 0.0494	wR_2 (I) = 0.1226	
$GooF(F^2)$ = 1.086	$\Delta\rho_{max}$ = 1.121 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.725 e·Å^{-3}

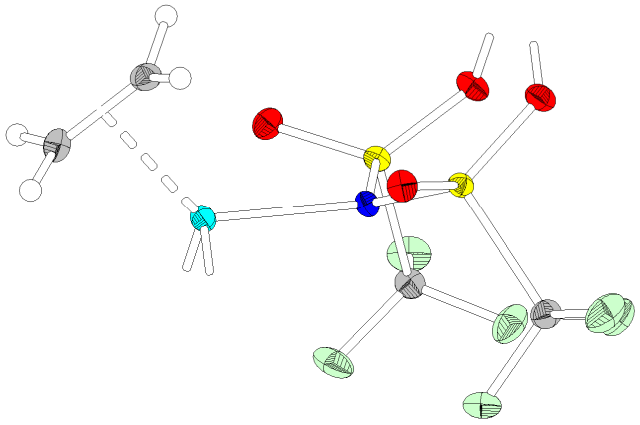
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich eine halbe Formeleinheit, das Kation unterliegt einer symmetriebedingten Fehlordnung.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	186(7)	2242(5)	2811(11)	64(3)	O(22)	3225(2)	449(2)	2830(2)	40(1)
C(12)	-213(7)	914(6)	2523(18)	66(4)	O(23)	4530(3)	2678(2)	4457(3)	78(1)
C(13)	789(8)	978(5)	2837(11)	63(3)	O(24)	4521(3)	4087(2)	3577(4)	90(1)
C(14)	-1696(13)	2027(8)	2552(14)	110(5)	F(21)	4239(2)	-686(1)	385(2)	48(1)
C(15)	-2047(10)	2143(8)	1490(17)	53(4)	F(22)	2688(2)	-551(2)	701(2)	53(1)
C(16)	1842(14)	2158(14)	3350(17)	94(8)	F(23)	3571(2)	557(1)	398(2)	50(1)
N(11)	1017(5)	1816(4)	2995(5)	34(1)	F(24)	6661(3)	2664(4)	4327(4)	147(2)
N(12)	-568(6)	1726(5)	2546(13)	91(4)	F(25)	6296(4)	3756(4)	5257(4)	169(3)
C(21)	3594(2)	-205(2)	874(3)	38(1)	F(26)	6700(3)	3882(3)	3536(4)	134(2)
C(22)	6235(5)	3407(6)	4232(6)	104(2)	S(21)	3933(1)	-125(1)	2430(1)	29(1)
N(21)	5000	363(2)	2500	29(1)	S(22)	4920(1)	3264(1)	3698(1)	57(1)
N(22)	5000	2771(2)	2500	40(1)	Cu(1)	5000	1568(1)	2500	33(1)
O(21)	4002(2)	-974(1)	2839(2)	35(1)					

Bis(trifluormethansulfonyl)imido-η²-ethen-kupfer(I) (MS142)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_4\ H_4\ Cu\ F_6\ N\ O_4\ S_2$	M = 371.74 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 5.1697(3) Å	b = 8.2733(5) Å	c = 13.1211(7) Å
α = 76.885(4)°	β = 78.792(5)°	γ = 87.348(5)°
V = 536.13(5) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 2.303 Mg·m^{-3}	μ = 2.518 mm^{-1}	$F(000)$ = 364
farbloses Prisma	0.42 × 0.18 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.62 → 26.70°
h = –6 → 6	k = –10 → 10	l = –16 → 16
5604 gemessene Reflexe	2258 unabhängige Reflexe	2075 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0614	C(25.00°) = 98.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.3617	T_{max} = 1.0822

Verfeinerung

2258 Reflexe	0 Restraints	179 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0353	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0944	
R_1 (I) = 0.0376	wR_2 (I) = 0.0957	
$GooF(F^2)$ = 1.049	$\Delta\rho_{max}$ = 0.553 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.686 e·Å^{-3}

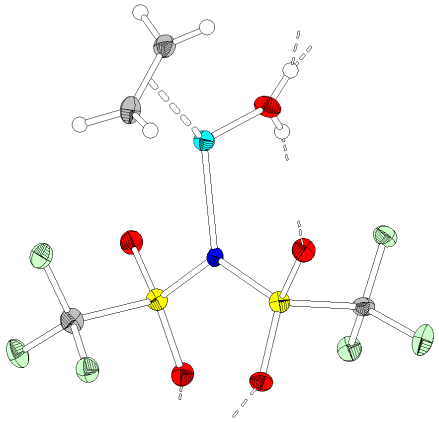
Kommentar: Durch das verbrückende TFSI-Anion wird eine Kettenstruktur ausgebildet.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7971(5)	11859(3)	2481(2)	22(1)	F(1)	8670(4)	13273(2)	1775(1)	35(1)
C(2)	7165(5)	7534(3)	4698(2)	21(1)	F(2)	5415(3)	11880(2)	2840(2)	36(1)
C(3)	3332(5)	6257(3)	1022(2)	23(1)	F(3)	9232(3)	11743(2)	3278(1)	31(1)
C(4)	5834(5)	6826(3)	615(2)	23(1)	F(4)	7950(4)	8967(2)	4799(1)	34(1)
N(1)	7368(4)	8542(2)	2547(2)	16(1)	F(5)	4572(3)	7526(2)	4832(1)	32(1)
O(1)	11723(3)	10063(2)	1671(1)	22(1)	F(6)	7922(3)	6333(2)	5434(1)	31(1)
O(2)	7730(4)	10599(2)	862(1)	22(1)	S(1)	8909(1)	10161(1)	1784(1)	15(1)
O(3)	11420(3)	7339(2)	3319(1)	22(1)	S(2)	8631(1)	7143(1)	3380(1)	16(1)
O(4)	7624(4)	5574(2)	3361(1)	23(1)	Cu(1)	4429(1)	7621(1)	1984(1)	18(1)

Aqua-bis(trifluormethansulfonyl)imido-η²-ethen-kupfer(I) (MS142_a)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_4\ H_6\ Cu\ F_6\ N\ O_5\ S_2$	M = 389.76 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 5.4209(4) Å	b = 13.7373(13) Å	c = 15.7984(11) Å
α = 90°	β = 91.239(6)°	γ = 90°
V = 1176.21(16) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.201 Mg·m^{-3}	μ = 2.307 mm^{-1}	F(000) = 768
farblose Nadel	0.13 × 0.04 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.96 → 26.72°
h = –6 → 6	k = –15 → 17	l = –19 → 19
5851 gemessene Reflexe	2483 unabhängige Reflexe	1406 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0850	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8387	T_{max} = 0.9149

Verfeinerung

2483 Reflexe	1 Restraints	191 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome lokalisiert und frei verfeinert; (O)H-Atome lokalisiert und mit gemeinsamem d(O-H) verfeinert. Für alle H-Atome wurde ein gemeinsamer Parameter U_{iso} verfeinert.	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0440	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0639	
R_1 (I) = 0.0970	wR_2 (I) = 0.0728	
$GooF(F^2)$ = 0.811	$\Delta\rho_{max}$ = 0.630 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.543 e·Å^{-3}

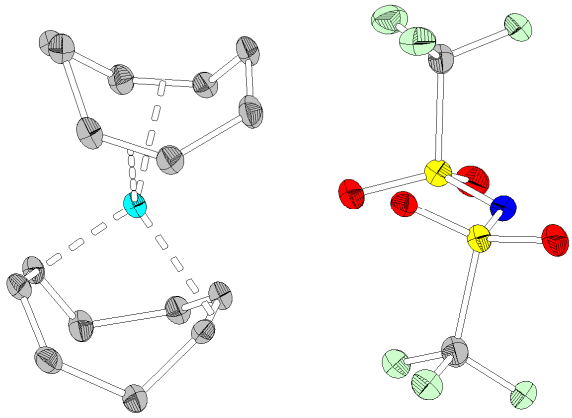
Kommentar: Über die angedeuteten Wasserstoffbrückenbindungen wird eine Schichtstruktur ausgebildet.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1984(9)	5851(4)	6097(3)	26(1)	F(1)	2598(6)	5254(2)	5473(2)	33(1)
C(2)	1827(10)	4140(4)	8924(3)	22(1)	F(2)	591(6)	6569(2)	5750(2)	35(1)
C(3)	3104(11)	2162(4)	5682(3)	28(1)	F(3)	4000(5)	6245(2)	6431(2)	29(1)
C(4)	4253(11)	3030(5)	5617(3)	30(1)	F(4)	13(5)	4767(2)	9028(2)	29(1)
N(1)	1898(8)	4366(3)	7221(2)	19(1)	F(5)	3252(6)	4144(3)	9632(2)	37(1)
O(1)	-1843(7)	4797(3)	6413(2)	27(1)	F(6)	870(6)	3260(2)	8829(2)	32(1)
O(2)	-336(6)	5965(3)	7503(2)	25(1)	S(1)	134(2)	5234(1)	6885(1)	22(1)
O(3)	4603(6)	5426(2)	8195(2)	23(1)	S(2)	3750(2)	4459(1)	8024(1)	21(1)
O(4)	5454(7)	3672(3)	7975(2)	26(1)	Cu(1)	1765(1)	3085(1)	6556(1)	22(1)
O(5)	-1073(8)	2469(3)	7095(3)	30(1)					

Bis(η^2:η^2-cycloocta-1,5-dien)kupfer(I)-bis(trifluormethan)sulfonylimid (CPR19)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

C_{18} H_{24} Cu F_6 N O_4 S_2	M = 560.04 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.7546(9) Å	b = 9.5278(12) Å	c = 14.0366(14) Å
α = 87.203(9)°	β = 75.720(8)°	γ = 73.781(9)°
V = 1089.2(2) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.708 Mg·m^{-3}	μ = 1.271 mm^{-1}	F(000) = 572
farbloses Plättchen	0.24 × 0.16 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.50 → 26.78°
h = –11 → 10	k = –12 → 11	l = –17 → 17
10710 gemessene Reflexe	4581 unabhängige Reflexe	2260 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1222	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.8164	T_{max} = 0.9679

Verfeinerung

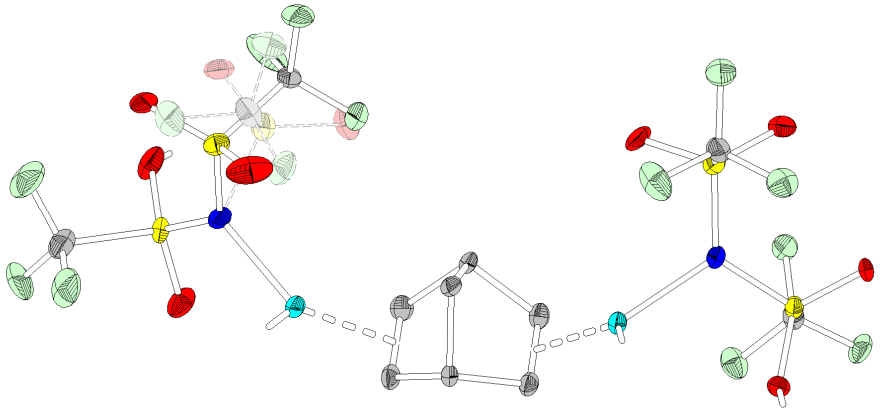
4581 Reflexe	0 Restraints	289 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0561	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1228	
R_1 (I) = 0.1175	wR_2 (I) = 0.1379	
$GooF(F^2)$ = 0.790	$\Delta\rho_{max}$ = 0.994 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.979 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9751(7)	-345(7)	2843(5)	48(2)	C(17)	5530(6)	7402(7)	4101(4)	39(2)
C(2)	8341(6)	638(6)	3310(4)	38(1)	C(18)	5696(6)	6483(7)	566(4)	37(1)
C(3)	6907(6)	1424(7)	2882(4)	40(2)	N(1)	4771(5)	7765(5)	2351(3)	34(1)
C(4)	7325(6)	1766(7)	1792(4)	39(2)	O(1)	5515(4)	5221(4)	3062(3)	35(1)
C(5)	8792(6)	2366(6)	1455(4)	35(1)	O(2)	2892(4)	7072(5)	3751(3)	46(1)
C(6)	10401(6)	1581(6)	1116(4)	34(1)	O(3)	7789(4)	6498(5)	1575(3)	43(1)
C(7)	11092(6)	-51(7)	1053(5)	45(2)	O(4)	6367(5)	8829(5)	970(3)	47(1)
C(8)	10204(7)	-918(7)	1804(5)	45(2)	F(1)	7060(4)	7463(4)	3673(2)	44(1)
C(9)	12775(6)	2184(7)	2516(4)	36(1)	F(2)	4662(4)	8758(4)	4431(2)	47(1)
C(10)	12450(6)	1244(7)	3235(4)	38(2)	F(3)	5574(4)	6537(4)	4869(3)	49(1)
C(11)	11792(6)	1541(6)	4311(4)	38(1)	F(4)	4336(4)	7288(4)	322(3)	61(1)
C(12)	10598(6)	3065(6)	4628(4)	37(1)	F(5)	5452(4)	5260(4)	924(3)	48(1)
C(13)	9298(6)	3553(6)	4030(4)	36(2)	F(6)	6877(4)	6200(4)	-266(3)	52(1)
C(14)	9446(6)	4307(6)	3200(4)	36(1)	S(1)	4599(2)	6723(2)	3244(1)	35(1)
C(15)	10891(6)	4825(6)	2647(4)	37(1)	S(2)	6309(2)	7491(2)	1427(1)	37(1)
C(16)	12603(6)	3778(7)	2657(5)	41(2)	Cu(1)	10127(1)	1978(1)	2709(1)	35(1)

Bis{bis(trifluormethansulfonyl)imido}-{η^2:η^2-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-dikupfer(I) (CPR27)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{11}H_8Cu_2F_{12}N_2O_8S_4$	M = 779.51 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 10.3219(5) Å	b = 17.3026(7) Å	c = 13.6407(6) Å
α = 90°	β = 108.269(3)°	γ = 90°
V = 2313.38(18) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.238 Mg·m^{-3}	μ = 2.341 mm^{-1}	F(000) = 1528
farbloses Prisma	0.36 × 0.18 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.57 → 26.81°
h = –13 → 12	k = –21 → 21	l = –17 → 17
17563 gemessene Reflexe	4916 unabhängige Reflexe	3627 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1519	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.5511	T_{max} = 0.7041

Verfeinerung

4916 Reflexe	60 Restraints	417 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0713	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1820	
R_1 (I) = 0.0908	wR_2 (I) = 0.1902	
$GooF(F^2)$ = 1.116	$\Delta\rho_{max}$ = 1.658 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.017 e·Å^{-3}
x = 0.0039(6)		

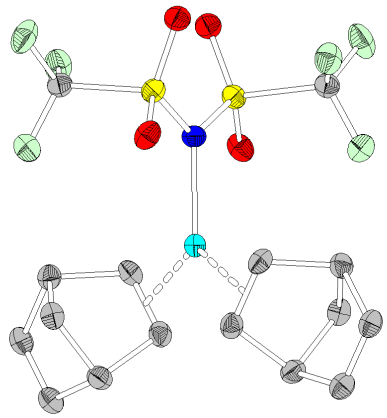
Kommentar: Über die angedeuteten Kupfer-Sauerstoff-Kontakte wird eine stark gewellte Schichtstruktur ausgebildet. Eine fehlgeordnete Triflylgruppe wurde mit Hilfe von Restraints verfeinert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8324(8)	5266(5)	11979(5)	31(2)	O(8)	701(6)	7662(4)	4742(4)	46(2)
C(2)	7510(8)	3154(5)	9250(6)	33(2)	F(1)	9062(5)	5301(3)	12964(3)	38(1)
C(3)	1820(12)	5663(6)	5232(8)	38(3)	F(2)	8289(5)	5965(3)	11563(3)	41(1)
C(3A)	2590(50)	5630(30)	4400(30)	53(10)	F(3)	7069(4)	5056(3)	11904(3)	32(1)
C(4)	1838(10)	8071(7)	3392(7)	53(3)	F(4)	8686(5)	2894(3)	9875(4)	44(1)
C(5)	5506(7)	6131(4)	7856(5)	26(2)	F(5)	7717(7)	3446(3)	8413(4)	59(2)
C(6)	5234(8)	6972(5)	7469(6)	31(2)	F(6)	6654(6)	2552(3)	8977(4)	46(1)
C(7)	6397(8)	7221(4)	7266(5)	26(2)	F(7)	2813(13)	5624(7)	6118(9)	80(4)
C(8)	7404(7)	6545(4)	7522(5)	23(1)	F(8)	1450(8)	4973(4)	4906(6)	53(2)
C(9)	7767(7)	6488(4)	8709(5)	26(2)	F(9)	754(10)	6010(5)	5339(8)	65(3)
C(10)	6611(7)	6246(4)	8902(5)	27(2)	F(7A)	3880(50)	5620(30)	4710(20)	48(9)
C(11)	6393(7)	5861(4)	7199(5)	24(1)	F(8A)	2080(30)	4962(12)	4307(19)	51(6)
N(1)	7978(6)	4516(4)	10186(4)	26(1)	F(9A)	2210(30)	5929(16)	3414(16)	49(6)
N(2)	2954(7)	7004(4)	4937(5)	38(2)	F(10)	2973(6)	7963(5)	3170(4)	77(2)
O(1)	9338(5)	3885(3)	11902(4)	28(1)	F(11)	1529(8)	8835(4)	3360(6)	96(3)
O(2)	10236(5)	4999(3)	11174(4)	26(1)	F(12)	852(7)	7711(5)	2727(4)	79(2)
O(3)	6564(6)	3506(3)	10743(4)	32(1)	S(1)	9099(2)	4575(1)	11306(1)	23(1)
O(4)	5666(6)	4203(4)	9098(5)	44(2)	S(2)	6771(2)	3880(1)	9885(1)	27(1)
O(5)	3682(18)	5764(9)	4317(12)	62(4)	S(3)	2486(3)	6173(2)	4319(2)	30(1)
O(6)	1364(10)	6253(5)	3398(6)	46(2)	S(3A)	2036(9)	6255(5)	5231(6)	32(3)
O(5A)	2520(50)	5940(20)	6260(30)	39(9)	S(4)	2075(2)	7769(1)	4725(1)	27(1)
O(6A)	630(30)	6310(20)	4810(20)	54(9)	Cu(1)	8086(1)	5384(1)	9233(1)	24(1)
O(7)	2901(6)	8340(3)	5360(5)	46(2)	Cu(2)	4874(1)	7115(1)	5900(1)	27(1)

{Bis(trifluormethansulfonyl)imido-κ*N*}-bis{η²-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-kupfer(I) (CPR20)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

C_{16} H_{16} Cu F_6 N O_4 S_2	M = 527.96 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 17.3208(14) Å	b = 9.2388(5) Å	c = 12.4896(10) Å
α = 90°	β = 107.536(6)°	γ = 90°
V = 1905.7(2) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.840 Mg·m^{-3}	μ = 1.448 mm^{-1}	F(000) = 1064
farbloses Plättchen	0.24 × 0.15 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.47 → 26.69°
h = –21 → 21	k = –11 → 11	l = –15 → 15
10594 gemessene Reflexe	2021 unabhängige Reflexe	1743 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1245	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.7695	T_{max} = 0.9543

Verfeinerung

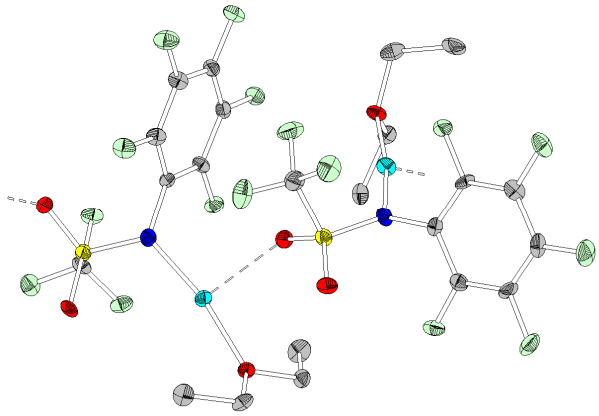
2021 Reflexe	0 Restraints	137 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0350	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0911	
R_1 (I) = 0.0413	wR_2 (I) = 0.0938	
GooF(F^2) = 1.035	$\Delta\rho_{max}$ = 0.593 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.556 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein halbes Komplexmolekül, das durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	6133(1)	1603(3)	9363(2)	37(1)	N(1)	5000	2635(3)	7500	34(1)
C(2)	6867(1)	5382(3)	8352(2)	37(1)	O(1)	4759(1)	2734(2)	9347(1)	42(1)
C(3)	6168(1)	5298(3)	7249(2)	36(1)	O(2)	4736(1)	333(2)	8462(1)	40(1)
C(4)	5754(1)	6558(3)	7157(2)	36(1)	F(1)	6244(1)	670(2)	10198(1)	58(1)
C(5)	6166(1)	7457(3)	8202(2)	38(1)	F(2)	6442(1)	2867(2)	9777(1)	50(1)
C(6)	7007(1)	7832(3)	8075(2)	41(1)	F(3)	6525(1)	1138(2)	8673(1)	51(1)
C(7)	7418(1)	6608(3)	8170(2)	39(1)	S(1)	5035(1)	1774(1)	8643(1)	34(1)
C(8)	6439(1)	6237(3)	9076(2)	38(1)	Cu(1)	5000	4860(1)	7500	31(1)

N-Pentafluorphenyl-*N*-trifluormethansulfonylimido-diethylether-kupfer(I) (MS089)



Kristalldaten

$C_{22}\,H_{20}\,Cu_2\,F_{16}\,N_2\,O_6\,S_2$	M = 903.60 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 9.625(4) Å	b = 10.313(3) Å	c = 16.675(8) Å
α = 104.78(3)°	β = 91.80(4)°	γ = 94.18(3)°
V = 1593.9(11) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.883 Mg·m^{-3}	μ = 1.600 mm^{-1}	F(000) = 896
farbloses Plättchen	0.33 × 0.05 × 0.05 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.05 → 27.20°
h = –12 → 12	k = –13 → 13	l = –21 → 21
17419 gemessene Reflexe	17419 unabhängige Reflexe	7496 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.1 %	
Absorptionskorrektur: Integration	T_{min} = 0.7291	T_{max} = 0.9462

Verfeinerung

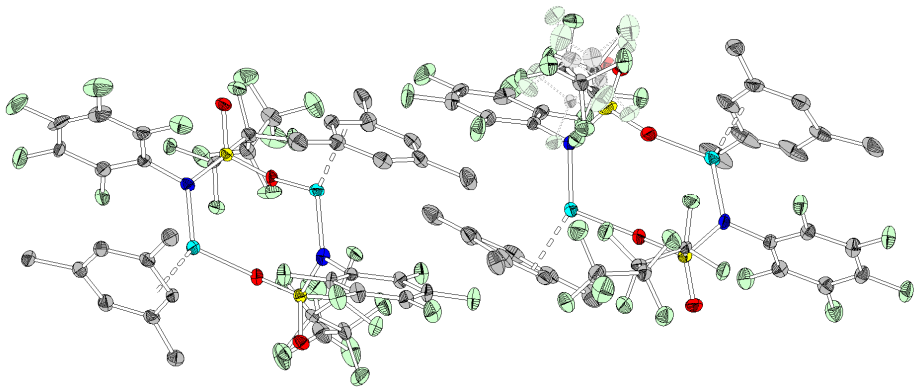
17419 Reflexe	0 Restraints	456 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0851	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1906	
R_1 (I) = 0.1572	wR_2 (I) = 0.2130	
$GooF(F^2)$ = 0.835	$\Delta\rho_{max}$ = 1.228 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.193 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Formeleinheiten.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9276(7)	12021(8)	5811(5)	29(2)	O(2)	8856(5)	13529(5)	7251(3)	31(1)
C(2)	9017(7)	10929(7)	7574(5)	23(2)	O(3)	7147(5)	8202(5)	7288(3)	30(1)
C(3)	10035(7)	10032(8)	7318(5)	25(2)	O(4)	4770(5)	7426(5)	7595(4)	35(1)
C(4)	11002(7)	9773(8)	7872(5)	27(2)	O(5)	5357(5)	8355(5)	5705(3)	25(1)
C(5)	11004(8)	10416(8)	8688(5)	28(2)	O(6)	10789(5)	6298(5)	7799(3)	28(1)
C(6)	10042(8)	11315(8)	8975(5)	28(2)	F(1)	10579(4)	11894(5)	6095(3)	33(1)
C(7)	9072(7)	11563(8)	8402(5)	29(2)	F(2)	8848(4)	10874(5)	5252(3)	34(1)
C(8)	5580(8)	6946(7)	5384(5)	28(2)	F(3)	9377(4)	12989(5)	5418(3)	37(1)
C(9)	7079(8)	6862(9)	5135(6)	42(2)	F(4)	10045(4)	9361(4)	6511(3)	31(1)
C(10)	3886(7)	8538(8)	5853(5)	29(2)	F(5)	11984(4)	8915(4)	7600(3)	33(1)
C(11)	3714(7)	9995(8)	6129(6)	40(2)	F(6)	11947(4)	10147(5)	9235(3)	36(1)
C(12)	6493(9)	8687(10)	8791(6)	41(2)	F(7)	10026(5)	11951(5)	9778(3)	45(1)
C(13)	5967(7)	5192(7)	8038(5)	24(2)	F(8)	8103(4)	12437(5)	8708(3)	38(1)
C(14)	4901(8)	4421(8)	7495(5)	28(2)	F(9)	5812(6)	8185(5)	9355(3)	52(1)
C(15)	4096(7)	3441(8)	7728(6)	34(2)	F(10)	7845(5)	8876(5)	9057(3)	54(2)
C(16)	4331(8)	3109(8)	8452(6)	36(2)	F(11)	6040(6)	9877(5)	8807(4)	59(2)
C(17)	5412(8)	3871(9)	9009(5)	32(2)	F(12)	4661(4)	4639(4)	6749(3)	34(1)
C(18)	6205(7)	4868(8)	8794(5)	28(2)	F(13)	3050(5)	2737(5)	7203(4)	48(1)
C(19)	11437(8)	5689(8)	7030(5)	29(2)	F(14)	3560(5)	2159(5)	8674(4)	53(2)
C(20)	10619(8)	5973(8)	6322(5)	33(2)	F(15)	5670(5)	3589(5)	9736(3)	44(1)
C(21)	11588(8)	6278(9)	8567(5)	37(2)	F(16)	7229(4)	5588(4)	9324(3)	35(1)
C(22)	11176(8)	5037(9)	8840(6)	43(2)	S(1)	8115(2)	12407(2)	6671(1)	25(1)
N(1)	7968(6)	11101(6)	6990(4)	27(2)	S(2)	6248(2)	7553(2)	7767(1)	27(1)
N(2)	6839(6)	6205(6)	7820(4)	29(2)	Cu(1)	6725(1)	9625(1)	6415(1)	26(1)
O(1)	6818(5)	12559(5)	6267(3)	29(1)	Cu(2)	8804(1)	6111(1)	7790(1)	29(1)

Bis(pentafluorphenyl-nonafluor-*n*-butansulfonylimido-1κ*N*:2κ*O*;2κ*N*:1κ*O*)-bis(1,3,5-trimethylbenzol-1κ^3*C*$^{1\text{-}3}$;2κ^3*C*$^{1\text{-}3}$)-dikupfer(I) (MS076)



Kristalldaten

$C_{38}H_{24}Cu_2F_{28}N_2O_4S_2$	M = 1295.83 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 13.4809(12) Å	b = 19.7229(14) Å	c = 20.0745(15) Å
α = 111.986(5)°	β = 98.478(7)°	γ = 103.991(6)°
V = 4631.5(6) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.858 Mg·m^{-3}	μ = 1.165 mm^{-1}	F(000) = 2560
farbloses Prisma	0.39 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.24 → 27.18°
h = –17 → 17	k = –25 → 25	l = –25 → 25
63990 gemessene Reflexe	63990 unabhängige Reflexe	21312 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0000	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7096	T_{max} = 0.8918

Verfeinerung

63990 Reflexe	48 Restraints	1509 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0557	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1144	
R_1 (I) = 0.1619	wR_2 (I) = 0.1389	
$GooF(F^2)$ = 0.672	$\Delta\rho_{max}$ = 1.059 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.812 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Dimere, wobei einer der vier C_4F_9-Substituenten fehlgeordnet vorliegt und mit Hilfe von Restraints verfeinert wurde.

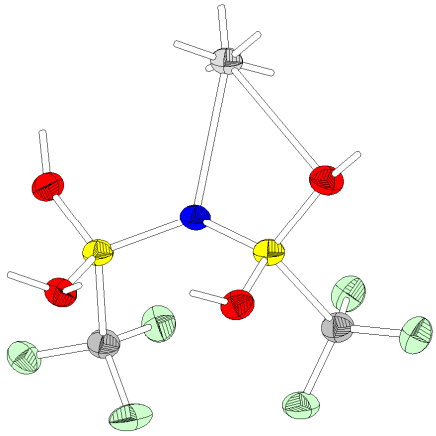
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4779(4)	1813(3)	8559(3)	32(1)	C(17)	8680(3)	3638(3)	7383(3)	26(1)
C(2)	3741(4)	1767(3)	8346(3)	41(1)	C(18)	9482(4)	3470(3)	7861(3)	29(1)
C(3)	3010(5)	1557(3)	8704(4)	60(2)	C(19)	10487(4)	3393(3)	7586(3)	38(1)
C(4)	3315(6)	1404(3)	9293(4)	69(2)	C(20)	11102(5)	2965(4)	7865(3)	52(2)
C(5)	4337(6)	1428(3)	9518(3)	54(2)	C(21)	8068(3)	717(3)	3244(2)	26(1)
C(6)	5081(4)	1654(3)	9151(3)	40(1)	C(22)	8585(4)	194(3)	3037(3)	35(1)
C(7)	6594(4)	1092(3)	7655(3)	30(1)	C(23)	8568(4)	-342(3)	3334(3)	45(1)
C(8)	6782(4)	498(3)	6953(3)	32(1)	C(24)	7999(4)	-338(3)	3849(3)	42(1)
C(9)	7776(4)	273(3)	7101(3)	39(1)	C(25)	7488(4)	177(3)	4072(3)	44(1)
C(10)	7831(4)	-445(3)	6479(3)	42(1)	C(26)	7530(4)	712(3)	3781(3)	39(1)
C(11)	6542(4)	4394(3)	7042(2)	26(1)	C(27)	6244(8)	1432(6)	2614(6)	20(2)
C(12)	6907(4)	4532(3)	6478(3)	29(1)	C(28)	5428(12)	1549(10)	2051(10)	30(4)
C(13)	6688(4)	5076(3)	6268(3)	34(1)	C(29)	4353(15)	1569(11)	2243(11)	39(5)
C(14)	6091(4)	5493(3)	6606(3)	34(1)	C(30)	3770(13)	1953(9)	1972(12)	45(4)
C(15)	5679(4)	5363(3)	7159(3)	37(1)	C(27A)	6119(7)	880(5)	2013(5)	36(2)
C(16)	5924(4)	4820(3)	7366(3)	30(1)	C(28A)	5822(11)	1597(8)	2236(7)	25(3)

	x	y	z	U_{eq}
C(29A)	4706(11)	1529(8)	2380(8)	25(3)
C(30A)	4297(11)	2180(8)	2350(7)	44(3)
C(31)	10547(4)	3134(3)	1389(3)	32(1)
C(32)	10113(4)	3314(3)	828(3)	33(1)
C(33)	10704(4)	3538(3)	402(3)	38(1)
C(34)	11748(4)	3595(3)	525(3)	37(1)
C(35)	12209(4)	3424(3)	1075(3)	38(1)
C(36)	11597(4)	3187(3)	1501(3)	35(1)
C(37)	8925(4)	3840(3)	2538(3)	34(1)
C(38)	8639(4)	4207(3)	3296(3)	34(1)
C(39)	8052(4)	4769(3)	3322(3)	42(1)
C(40)	7456(5)	4936(3)	3933(3)	51(2)
C(41)	7086(4)	4201(3)	9935(3)	37(1)
C(42)	6259(4)	4272(3)	9491(3)	34(1)
C(43)	5176(4)	3961(3)	9484(3)	34(1)
C(44)	4977(4)	3616(3)	9961(3)	36(1)
C(45)	5779(4)	3539(3)	10410(3)	36(1)
C(46)	6818(4)	3823(3)	10383(3)	38(1)
C(47)	8226(4)	4600(3)	10010(3)	46(1)
C(48)	4301(4)	4045(3)	9002(3)	43(1)
C(49)	5559(4)	3182(3)	10948(3)	41(1)
C(50)	4935(4)	1798(3)	5378(3)	42(1)
C(51)	4291(4)	2015(3)	5856(3)	33(1)
C(52)	4028(4)	2674(3)	5984(3)	38(1)
C(53)	4353(4)	3108(3)	5586(3)	39(1)
C(54)	4940(4)	2896(3)	5091(3)	39(1)
C(55)	5259(4)	2255(3)	5006(3)	40(1)
C(56)	5211(5)	1062(3)	5215(3)	51(2)
C(57)	3313(4)	2904(3)	6487(3)	51(2)
C(58)	5302(5)	3362(3)	4662(3)	61(2)
C(59)	11010(4)	2658(3)	4458(3)	41(1)
C(60)	10319(4)	3103(3)	4566(3)	36(1)
C(61)	9489(4)	2962(3)	4896(3)	43(1)
C(62)	9370(4)	2358(3)	5130(3)	45(1)
C(63)	10070(5)	1945(3)	5062(3)	43(1)
C(64)	10869(4)	2100(3)	4708(3)	47(1)
C(65)	11890(5)	2835(4)	4104(3)	65(2)
C(66)	8780(5)	3454(3)	5063(3)	55(2)
C(67)	9978(5)	1346(3)	5369(3)	60(2)
C(68)	9943(6)	884(4)	689(4)	74(2)
C(69)	8849(6)	650(3)	603(3)	63(2)
C(70)	8117(4)	764(3)	111(3)	44(1)
C(71)	8543(4)	1122(3)	-315(3)	43(1)
C(72)	9608(5)	1320(3)	-283(3)	48(2)
C(73)	10288(5)	1209(4)	211(4)	74(2)
C(74)	10686(6)	754(4)	1218(4)	98(3)
C(75)	6954(5)	475(3)	15(3)	63(2)
C(76)	9992(5)	1640(4)	-819(3)	75(2)
N(1)	5555(3)	2111(2)	8232(2)	28(1)
N(2)	6679(3)	3783(2)	7224(2)	29(1)
N(3)	8142(3)	1299(2)	2980(2)	28(1)
N(4)	9891(3)	2840(2)	1781(2)	32(1)
O(1)	6113(2)	2005(2)	7102(2)	29(1)
O(2)	4648(2)	912(2)	7026(2)	33(1)
O(3)	7479(2)	3495(2)	8225(2)	31(1)
O(4)	8203(3)	4801(2)	8289(2)	35(1)
O(5)	7829(3)	1618(2)	1913(2)	45(1)
O(6)	6869(6)	339(4)	1792(4)	32(2)
O(6A)	7481(5)	193(3)	1658(3)	28(2)
O(7)	9654(3)	2958(2)	2999(2)	40(1)
O(8)	10945(3)	4050(2)	2944(2)	40(1)
F(1)	3405(2)	1937(2)	7783(2)	54(1)
F(2)	1998(3)	1520(2)	8493(2)	86(1)
F(3)	2620(3)	1189(2)	9656(2)	95(2)
F(4)	4675(3)	1262(2)	10089(2)	78(1)
F(5)	6097(2)	1729(2)	9413(2)	45(1)
F(6)	6255(2)	725(1)	8065(1)	34(1)
F(7)	7517(2)	1654(1)	8056(1)	32(1)
F(8)	5932(2)	-153(2)	6672(2)	40(1)
F(9)	6830(2)	768(2)	6437(2)	45(1)
F(10)	7867(2)	160(2)	7724(2)	52(1)
F(11)	8633(2)	860(2)	7212(2)	58(1)
F(12)	7119(3)	-1082(2)	6423(2)	65(1)
F(13)	8774(3)	-525(2)	6626(2)	72(1)
F(14)	7629(3)	-429(2)	5830(2)	68(1)
F(15)	7486(2)	4126(2)	6135(2)	44(1)
F(16)	7066(2)	5209(2)	5730(2)	51(1)
F(17)	5859(3)	6021(2)	6397(2)	54(1)
F(18)	5056(2)	5744(2)	7466(2)	52(1)
F(19)	5526(2)	4700(2)	7911(2)	43(1)
F(20)	8148(2)	2985(2)	6763(1)	36(1)
F(21)	9188(2)	4174(2)	7176(2)	41(1)
F(22)	9014(2)	2786(2)	7879(2)	42(1)
F(23)	9791(2)	4019(2)	8559(2)	39(1)
F(24)	10233(2)	3074(2)	6843(2)	53(1)
F(25)	11164(2)	4121(2)	7811(2)	57(1)
F(26)	11988(2)	3009(2)	7666(2)	77(1)
F(27)	11309(3)	3224(2)	8595(2)	63(1)
F(28)	10536(3)	2215(2)	7557(2)	78(1)
F(29)	9161(2)	199(2)	2546(2)	55(1)
F(30)	9103(3)	-836(2)	3138(2)	75(1)
F(31)	7974(3)	-862(2)	4142(2)	68(1)
F(32)	6946(3)	172(2)	4586(2)	70(1)
F(33)	7010(3)	1221(2)	4018(2)	61(1)
F(34)	5710(5)	894(5)	2803(5)	34(2)
F(35)	5194(5)	944(4)	1372(3)	40(2)
F(36)	6633(8)	2102(6)	3210(5)	39(2)
F(37)	5880(10)	2195(6)	2003(7)	49(3)
F(38)	4556(7)	1915(5)	3049(5)	49(2)
F(39)	3756(12)	804(9)	2039(9)	47(3)
F(40)	4244(9)	2684(6)	2230(8)	86(4)
F(41)	2844(7)	1885(6)	2193(6)	65(3)
F(42)	3494(9)	1576(7)	1227(6)	75(3)
F(34A)	5764(4)	493(4)	2417(4)	34(2)
F(35A)	5593(4)	422(3)	1279(3)	38(2)
F(36A)	6550(7)	2164(5)	2891(4)	37(2)
F(37A)	5904(10)	1865(6)	1707(5)	47(2)
F(38A)	4735(6)	1554(4)	3041(4)	40(2)
F(39A)	4017(10)	862(9)	1854(7)	54(3)
F(40A)	5019(5)	2853(3)	2726(4)	44(2)
F(41A)	3433(6)	2147(4)	2603(4)	45(2)
F(42A)	3953(7)	2058(6)	1601(6)	53(2)
F(43)	9080(2)	3254(2)	688(2)	41(1)
F(44)	10265(2)	3711(2)	-131(2)	49(1)
F(45)	12366(2)	3828(2)	124(2)	48(1)
F(46)	13231(2)	3461(2)	1194(2)	53(1)
F(47)	12049(2)	3005(2)	2016(2)	48(1)
F(48)	9226(2)	4380(2)	2287(2)	42(1)
F(49)	8037(2)	3292(2)	2038(2)	41(1)
F(50)	9532(2)	4564(2)	3844(2)	48(1)
F(51)	8041(2)	3630(2)	3404(2)	51(1)
F(52)	8743(3)	5467(2)	3468(2)	55(1)
F(53)	7327(3)	4539(2)	2672(2)	56(1)
F(54)	8091(3)	5093(2)	4579(2)	60(1)
F(55)	7118(3)	5524(2)	4017(2)	77(1)
F(56)	6602(3)	4328(2)	3771(2)	68(1)
S(1)	5599(1)	1545(1)	7452(1)	27(1)
S(2)	7700(1)	3996(1)	7859(1)	26(1)
S(3)	7445(1)	1047(1)	2185(1)	58(1)
S(4)	9989(1)	3409(1)	2600(1)	33(1)
Cu(1)	6317(1)	3205(1)	8765(1)	31(1)
Cu(2)	5681(1)	2756(1)	6672(1)	31(1)
Cu(3)	9190(1)	2293(1)	3599(1)	30(1)
Cu(4)	9026(1)	1768(1)	1328(1)	43(1)

Silber(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid (MS095)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

C_2 Ag F_6 N O_4 S_2	M = 388.02 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 5.3569(4) Å	b = 7.5967(7) Å	c = 11.4452(9) Å
α = 105.202(7)°	β = 92.726(6)°	γ = 107.497(6)°
V = 424.60(6) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 3.035 Mg·m^{-3}	μ = 2.970 mm^{-1}	F(000) = 368
farbloses Prisma	0.26 × 0.06 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.66 → 26.76°
h = –6 → 6	k = –9 → 9	l = –14 → 14
4214 gemessene Reflexe	1789 unabhängige Reflexe	1608 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0326	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.6895	T_{max} = 0.8431

Verfeinerung

1789 Reflexe	0 Restraints	146 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	keine H-Atome in der Struktur	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0394	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1020	
R_1 (I) = 0.0429	wR_2 (I) = 0.1043	
$GooF(F^2)$ = 1.014	$\Delta\rho_{max}$ = 0.813 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.258 e·Å^{-3}
E = 0.053(5)		

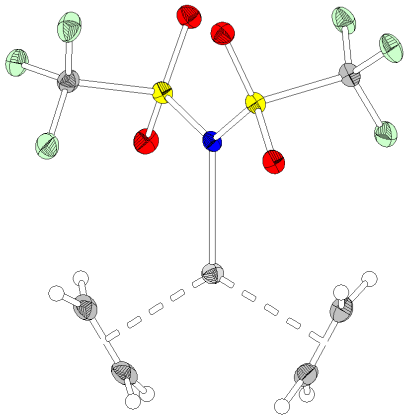
Kommentar: Durch zusätzliche Silber-Sauerstoff-Kontakte wird eine polymere Schichtstruktur gebildet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Ag(1)	4325(1)	7662(1)	-191(1)	34(1)	F(16)	-537(7)	1727(5)	3975(3)	53(1)
S(11)	2089(2)	4543(2)	1834(1)	33(1)	O(11)	3833(7)	5516(5)	1120(3)	41(1)
S(12)	380(2)	572(2)	1723(1)	32(1)	O(12)	-587(7)	4525(5)	1767(3)	39(1)
F(11)	4202(6)	7773(4)	3548(3)	47(1)	O(13)	-2346(7)	414(5)	1447(3)	38(1)
F(12)	5771(6)	5536(4)	3686(3)	44(1)	O(14)	1224(7)	-1001(5)	1103(3)	39(1)
F(13)	1946(7)	5450(5)	4196(3)	53(1)	N(11)	2489(8)	2488(6)	1639(3)	33(1)
F(14)	3259(6)	1317(5)	3814(3)	46(1)	C(11)	3605(10)	5907(7)	3436(4)	39(1)
F(15)	-308(6)	-1140(4)	3419(3)	44(1)	C(12)	732(10)	631(7)	3341(4)	38(1)

Bis(η²-ethen)-{bis(trifluormethansulfonyl)imido-κ*N*}kupfer(I) (MS144)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_6\ H_8\ Ag\ F_6\ N\ O_4\ S_2$	M = 444.12 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 8.5641(5) Å	b = 9.2010(5) Å	c = 9.2383(6) Å
α = 90.415(5)°	β = 110.425(5)°	γ = 102.694(5)°
V = 662.71(7) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 2.226 Mg·m^{-3}	μ = 1.918 mm^{-1}	F(000) = 432
farbloser Block	0.31 × 0.2 × 0.14 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.28 → 26.73°
h = –10 → 10	k = –11 → 10	l = –11 → 11
10235 gemessene Reflexe	2800 unabhängige Reflexe	2266 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0766	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5399	T_{max} = 0.9362

Verfeinerung

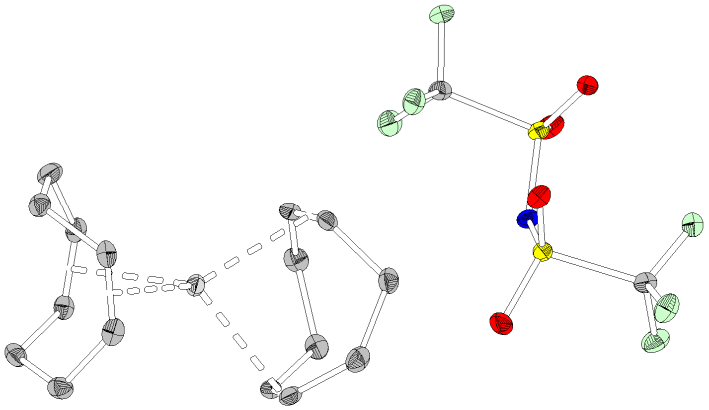
2800 Reflexe	28 Restraints	213 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und mit gemeinsamem, freiem d(C–H) verfeinert (SADI-Restraint)	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0260	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0525	
R_1 (I) = 0.0340	wR_2 (I) = 0.0534	
$GooF(F^2)$ = 0.871	$\Delta\rho_{max}$ = 0.837 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.869 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	2731(4)	8156(3)	-1714(3)	26(1)	O(4)	-1919(3)	4890(2)	-1131(2)	31(1)
C(2)	-3591(4)	6585(3)	-2962(3)	27(1)	F(1)	3631(2)	7872(2)	-300(2)	38(1)
C(3)	3151(4)	8658(4)	2863(4)	31(1)	F(2)	3694(2)	9274(2)	-2149(2)	36(1)
C(4)	2499(4)	8423(4)	3979(3)	31(1)	F(3)	2359(2)	6954(2)	-2679(2)	35(1)
C(5)	-2693(4)	6585(4)	1648(4)	33(1)	F(4)	-3823(2)	7377(2)	-1885(2)	40(1)
C(6)	-1652(4)	6908(4)	3125(4)	35(1)	F(5)	-3608(2)	7414(2)	-4130(2)	39(1)
N(1)	-209(3)	7409(3)	-1065(2)	21(1)	F(6)	-4881(2)	5391(2)	-3470(2)	37(1)
O(1)	-75(3)	8920(2)	-3336(2)	28(1)	S(1)	793(1)	8732(1)	-1745(1)	22(1)
O(2)	1455(2)	9999(2)	-627(2)	25(1)	S(2)	-1568(1)	5972(1)	-2139(1)	23(1)
O(3)	-1201(3)	5529(2)	-3444(2)	29(1)	Ag(1)	127(1)	7570(1)	1564(1)	25(1)

Bis(η^2:η^2-cycloocta-1,5-dien)silber(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid (CPR25)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

C_{18} H_{24} Ag F_6 N O_4 S_2	M = 604.37 g·mol^{-1}	monoklin, $C2/c$
a = 14.9810(7) Å	b = 10.5508(4) Å	c = 14.7264(8) Å
α = 90°	β = 106.841(4)°	γ = 90°
V = 2227.85(18) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.802 Mg·m^{-3}	μ = 1.168 mm^{-1}	F(000) = 1216
farbloser Block	0.44 × 0.41 × 0.23 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.40 → 26.70°
h = –18 → 18	k = –13 → 13	l = –18 → 18
11527 gemessene Reflexe	2361 unabhängige Reflexe	2044 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0564	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.5021	T_{max} = 0.8583

Verfeinerung

2361 Reflexe	0 Restraints	953 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0204	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0467	
R_1 (I) = 0.0252	wR_2 (I) = 0.0472	
$GooF(F^2)$ = 0.953	$\Delta\rho_{max}$ = 0.358 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.630 e·Å^{-3}

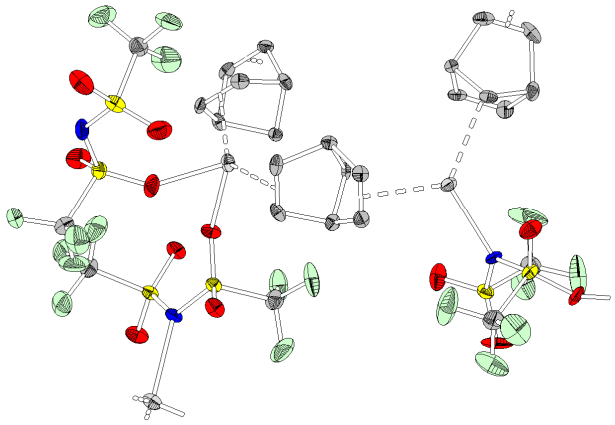
Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich eine halbe Formeleinheit, die durch die Kristallsymmetrie vervollständigt wird.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	-1011(1)	2972(2)	918(1)	25(1)	Ag(1)	0	3664(1)	2500	22(1)
C(2)	-1153(1)	2076(2)	1511(1)	23(1)	F(1)	3483(1)	4081(1)	1068(1)	30(1)
C(3)	-1958(1)	2011(2)	1931(1)	27(1)	F(2)	4212(1)	4130(1)	6(1)	33(1)
C(4)	-1806(2)	2692(2)	2888(1)	29(1)	F(3)	3776(1)	2344(1)	448(1)	35(1)
C(5)	-1412(1)	4014(2)	2962(1)	27(1)	N(1)	5000	2662(2)	2500	22(1)
C(6)	-1498(1)	4876(2)	2273(1)	25(1)	O(1)	5756(1)	2512(2)	1243(1)	32(1)
C(7)	-2082(1)	4738(2)	1251(1)	29(1)	O(2)	5564(1)	4647(1)	1830(1)	26(1)
C(8)	-1572(2)	4151(2)	581(1)	32(1)	S(1)	5247(1)	3371(1)	1656(1)	20(1)
C(9)	4112(1)	3487(2)	746(1)	23(1)					

{Bis(trifluormethansulfonyl)imido}-bis{bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-silber(I) (CPR26)

Die Veröffentlichung dieser Struktur steht unmittelbar bevor: M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.



Kristalldaten

$C_{27}H_{24}Ag_3F_{18}N_3O_{12}S_6$	M = 1440.46 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1$
a = 12.3452(16) Å	b = 10.3843(9) Å	c = 16.9346(17) Å
α = 90°	β = 90.013(14)°	γ = 90°
V = 2171.0(4) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 2.204 Mg·m^{-3}	μ = 1.766 mm^{-1}	F(000) = 1404
farbloses Prisma	0.15 × 0.15 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 193(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.04 → 25.98°
h = –15 → 15	k = –12 → 12	l = –20 → 20
14146 gemessene Reflexe	7159 unabhängige Reflexe	5534 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0700	C(25.00°) = 87.3 %	
Absorptionskorrektur: Gaussian	T_{min} = 0.7785	T_{max} = 0.8763

Verfeinerung

7159 Reflexe	1 Restraints	622 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0352	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0763	
R_1 (I) = 0.0525	wR_2 (I) = 0.0966	
$GooF(F^2)$ = 0.931	$\Delta\rho_{max}$ = 0.687 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.554 e·Å^{-3}
x = 0.05(3)		

Kommentar: Die Silberatome werden von den Norbornadienmolekülen zu Helices verknüpft, welche wiederum von den TFSI-Anionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbrückt sind.

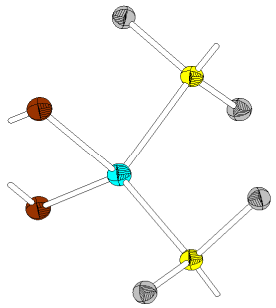
Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3025(10)	20323(10)	10147(8)	50(3)	C(15)	1424(5)	17956(9)	7595(5)	29(2)
C(2)	394(8)	17038(11)	11124(7)	46(3)	C(16)	954(7)	18780(8)	8056(6)	34(2)
C(3)	-3601(8)	19469(11)	8571(7)	44(3)	C(17)	-285(6)	18601(8)	7995(6)	28(2)
C(4)	-6042(9)	20131(11)	6226(7)	48(3)	C(18)	-537(6)	19041(8)	7154(6)	30(2)
C(5)	-707(9)	17116(10)	3970(7)	45(3)	C(19)	-44(6)	18204(9)	6667(6)	31(2)
C(6)	-2770(8)	21319(10)	4625(7)	39(2)	C(20)	-309(6)	17147(8)	7859(5)	23(2)
C(7)	3019(8)	14952(8)	7819(6)	31(2)	C(21)	-2517(7)	14756(8)	6967(6)	28(2)
C(8)	2029(7)	14995(8)	8383(6)	31(2)	C(22)	-2303(7)	15535(8)	6211(6)	30(2)
C(9)	2421(7)	14840(9)	9097(6)	34(2)	C(23)	-3220(7)	16186(8)	6030(5)	25(2)
C(10)	3662(7)	14689(10)	9039(6)	38(2)	C(24)	-4069(7)	15826(8)	6666(6)	27(2)
C(11)	3768(7)	13391(9)	8602(6)	39(3)	C(25)	-4274(8)	14397(8)	6515(5)	31(2)
C(12)	3386(7)	13562(9)	7889(7)	39(2)	C(26)	-3357(8)	13757(8)	6679(5)	33(2)
C(13)	3886(7)	15599(8)	8336(5)	27(2)	C(27)	-3301(7)	15695(8)	7395(5)	23(2)
C(14)	507(6)	17192(8)	7178(5)	28(2)	N(1)	1777(5)	18164(7)	10100(4)	27(2)

	x	y	z	U_{eq}
N(2)	-4814(6)	20666(6)	7484(5)	30(2)
N(3)	-1831(7)	19280(9)	3978(5)	49(2)
O(1)	3719(5)	18024(8)	9915(4)	51(2)
O(2)	3089(5)	18554(6)	11238(4)	41(2)
O(3)	653(7)	19501(7)	11042(6)	64(3)
O(4)	-174(5)	18376(8)	9940(5)	59(2)
O(5)	-3537(5)	18840(6)	7126(4)	33(2)
O(6)	-2855(5)	20954(6)	7493(4)	39(2)
O(7)	-5843(5)	18534(5)	7386(4)	35(2)
O(8)	-6801(5)	20573(6)	7621(5)	42(2)
O(9)	-170(6)	19101(8)	3179(5)	63(2)
O(10)	40(6)	19175(8)	4626(6)	66(2)
O(11)	-2020(6)	19460(7)	5469(4)	51(2)
O(12)	-3569(6)	19055(7)	4617(5)	57(2)
F(1)	2747(10)	20533(9)	9429(6)	128(5)
F(2)	3991(6)	20754(8)	10270(6)	93(3)
F(3)	2416(7)	21042(7)	10591(6)	97(3)
F(4)	1074(6)	16970(11)	11718(6)	107(4)
F(5)	-581(5)	17084(7)	11417(4)	67(2)
F(6)	515(9)	16002(6)	10718(7)	118(4)
F(7)	-2684(5)	18935(8)	8749(5)	78(2)
F(8)	-4368(5)	18653(8)	8762(4)	72(2)
F(9)	-3697(9)	20478(9)	9052(5)	102(3)
F(10)	-5251(6)	19568(9)	5837(4)	78(2)
F(11)	-6061(7)	21371(6)	6056(5)	76(2)
F(12)	-6984(5)	19615(6)	5984(5)	64(2)
F(13)	-1217(8)	16723(7)	4627(5)	93(3)
F(14)	274(7)	16616(7)	3982(6)	85(3)
F(15)	-1240(6)	16658(7)	3368(5)	80(2)
F(16)	-3235(7)	21610(6)	3949(5)	71(2)
F(17)	-3366(8)	21731(7)	5193(5)	91(3)
F(18)	-1845(6)	21962(7)	4645(5)	85(2)
S(1)	2948(2)	18610(2)	10412(1)	31(1)
S(2)	647(2)	18460(2)	10525(1)	31(1)
S(3)	-3666(2)	19990(2)	7561(1)	26(1)
S(4)	-5909(2)	19887(2)	7287(2)	27(1)
S(5)	-609(2)	18855(2)	3964(2)	41(1)
S(6)	-2538(2)	19596(2)	4716(2)	32(1)
Ag(1)	1789(1)	17095(1)	8912(1)	30(1)
Ag(2)	-4677(1)	23089(1)	7685(1)	36(1)
Ag(3)	-1962(1)	17814(1)	6468(1)	29(1)

Kupfer(I)-bromid-Dimethylsulfid (1:1) (MSC07)

Diese Struktur ist bereits bekannt, vgl. dazu: B. Lenders, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1991**, *10*, 786-791. CSD-Code: KISKOM.



Kristalldaten

C_2 H_6 Br Cu S	M = 205.58 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 7.1472(7) Å	b = 6.6116(4) Å	c = 11.0292(10) Å
α = 90°	β = 94.092(7)°	γ = 90°
V = 519.85(8) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 2.627 Mg·m^{-3}	μ = 12.110 mm^{-1}	F(000) = 392
farblose Nadel	0.34 × 0.1 × 0.02 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.86 → 26.73°
h = –9 → 8	k = –8 → 8	l = –13 → 13
3165 gemessene Reflexe	1093 unabhängige Reflexe	950 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1253	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.2223	T_{max} = 1.1335

Verfeinerung

1093 Reflexe	0 Restraints	49 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0750	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1815	
R_1 (I) = 0.0791	wR_2 (I) = 0.1857	
$GooF(F^2)$ = 1.021	Δρ$_{max}$ = 1.731 e·Å^{-3}	Δρ$_{min}$ = –1.908 e·Å^{-3}
E = 0.010(4)		

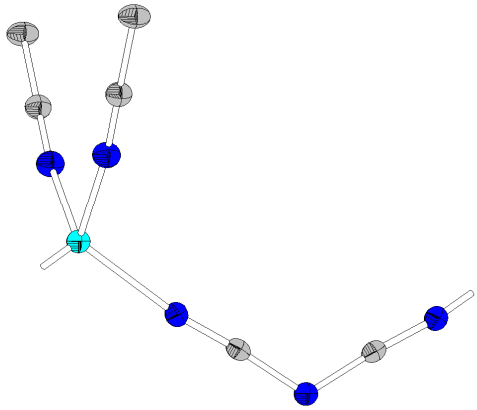
Kommentar: Durch die verbrückenden Bromid- bzw. Dimethylsulfidliganden wird eine Schichtstruktur ausgebildet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	7743(12)	1182(11)	6166(7)	30(2)
C(2)	6494(11)	3683(11)	7913(7)	32(2)
S(1)	8682(2)	2799(3)	7379(2)	26(1)
Cu(1)	10043(1)	477(1)	8697(1)	29(1)
Br(1)	12471(1)	1326(1)	10280(1)	31(1)

Kupfer(I)-dicyanamid-Acetonitril (1:2) (MS083)

Diese Struktur wurde bereits veröffentlicht: B. Oelkers, M. Stricker, J. Sundermeyer, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m1784.



Kristalldaten

C_6 H_6 Cu N_5	M = 211.71 g·mol^{-1}	orthorhombisch, *Pnmm*
a = 7.5222(5) Å	b = 10.5307(11) Å	c = 5.5378(4) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 438.67(6) Å^3	Z = 2	
D_{calc} = 1.603 Mg·m^{-3}	μ = 2.440 mm^{-1}	F(000) = 212
farbloses Prisma	0.45 × 0.27 × 0.12 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 3.33 → 26.72°
h = –8 → 9	k = –13 → 13	l = –7 → 6
4132 gemessene Reflexe	528 unabhängige Reflexe	510 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0966	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.375	T_{max} = 0.7832

Verfeinerung

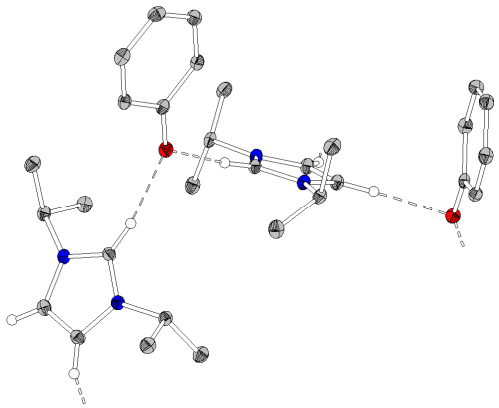
528 Reflexe	0 Restraints	39 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0320	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0656	
R_1 (I) = 0.0326	wR_2 (I) = 0.0660	
GooF(F^2) = 1.125	$\Delta\rho_{max}$ = 0.892 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –1.050 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält lediglich ein Viertel einer Formeleinheit, das durch zwei kristallographische Spiegelebenen vervollständigt wird. Durch die verbrückenden Dicyanamid-Anionen wird eine Kettenstruktur ausgebildet.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	7500	7500	3775(1)	24(1)
N(1)	2500	7500	8017(5)	27(1)
N(2)	5346(3)	7500	5810(3)	27(1)
N(3)	7500	8958(2)	1402(3)	30(1)
C(1)	3987(3)	7500	6779(4)	23(1)
C(2)	7500	10397(2)	-2413(4)	32(1)
C(3)	7500	9595(2)	-270(4)	27(1)

1,3-Di-*iso*-propylimidazolium-phenolat (MS055_2)



Kristalldaten

$C_{15}\,H_{22}\,N_2\,O$	M = 246.35 g·mol^{-1}	triklin, $P\bar{1}$
a = 9.8013(6) Å	b = 12.3193(8) Å	c = 12.5471(8) Å
α = 106.626(5)°	β = 90.993(5)°	γ = 96.583(5)°
V = 1440.09(16) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.136 Mg·m^{-3}	μ = 0.072 mm^{-1}	F(000) = 536
farbloses Plättchen	0.21 × 0.18 × 0.09 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.70 → 26.72°
h = –12 → 12	k = –15 → 15	l = –15 → 15
13672 gemessene Reflexe	6102 unabhängige Reflexe	3581 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0641	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.85	T_{max} = 1.1616

Verfeinerung

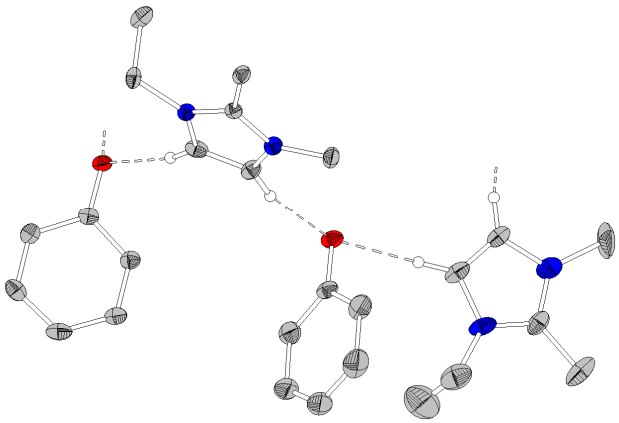
6102 Reflexe	0 Restraints	333 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0381	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0764	
R_1 (I) = 0.0785	wR_2 (I) = 0.0832	
$GooF(F^2)$ = 0.775	$\Delta\rho_{max}$ = 0.169 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.229 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. Die Phenolatanionen werden durch H-Brückenbindungen zu den aciden aromatischen Protonen der Imidazoliumkationen stabilisiert.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	2430(2)	7019(1)	3428(1)	20(1)	C(31)	9056(2)	5092(1)	2457(1)	22(1)
C(12)	3896(2)	8601(1)	3724(1)	23(1)	C(32)	8060(2)	4110(1)	2118(1)	22(1)
C(13)	3677(2)	8407(1)	4722(1)	23(1)	C(33)	6664(2)	4185(1)	2192(1)	26(1)
C(14)	3060(2)	7565(1)	1713(1)	21(1)	C(34)	6173(2)	5232(2)	2580(1)	28(1)
C(15)	2715(2)	8648(1)	1485(1)	28(1)	C(35)	7123(2)	6213(1)	2904(1)	26(1)
C(16)	4423(2)	7232(2)	1247(1)	27(1)	C(36)	8522(2)	6151(1)	2842(1)	23(1)
C(17)	2213(2)	6891(1)	5381(1)	23(1)	C(41)	3361(2)	9646(1)	7599(1)	19(1)
C(18)	814(2)	7250(2)	5698(1)	31(1)	C(42)	2804(2)	9073(1)	8354(1)	23(1)
C(19)	2190(2)	5603(1)	4956(1)	29(1)	C(43)	1497(2)	9204(1)	8737(1)	25(1)
C(21)	2046(2)	3055(1)	1813(1)	20(1)	C(44)	691(2)	9918(1)	8416(1)	27(1)
C(22)	3375(2)	1675(1)	1612(1)	23(1)	C(45)	1215(2)	10505(1)	7687(1)	27(1)
C(23)	3126(2)	1818(1)	601(1)	23(1)	C(46)	2519(2)	10371(1)	7288(1)	24(1)
C(24)	2713(2)	2644(1)	3584(1)	22(1)	N(11)	3111(1)	7727(1)	2930(1)	20(1)
C(25)	2282(2)	1521(1)	3842(1)	27(1)	N(12)	2762(1)	7418(1)	4520(1)	20(1)
C(26)	4151(2)	3165(2)	4063(1)	27(1)	N(21)	2680(1)	2452(1)	2354(1)	21(1)
C(27)	1962(2)	3229(1)	-132(1)	23(1)	N(22)	2313(1)	2677(1)	729(1)	21(1)
C(28)	423(2)	3234(2)	-253(1)	28(1)	O(31)	10374(1)	5023(1)	2412(1)	26(1)
C(29)	2741(2)	4425(1)	162(1)	26(1)	O(41)	4581(1)	9503(1)	7209(1)	23(1)

1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium-phenolat (MS163)



Kristalldaten

$C_{13}H_{18}N_2O$	M = 218.29 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/n$
a = 7.0535(5) Å	b = 17.5759(16) Å	c = 20.1249(17) Å
α = 90°	β = 98.859(6)°	γ = 90°
V = 2465.2(4) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.176 Mg·m^{-3}	μ = 0.075 mm^{-1}	$F(000)$ = 944
farblose Nadel	0.24 × 0.12 × 0.06 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.55 → 26.75°
h = –8 → 8	k = –22 → 22	l = –21 → 25
17674 gemessene Reflexe	5208 unabhängige Reflexe	1265 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.2069	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9328	T_{max} = 1.0471

Verfeinerung

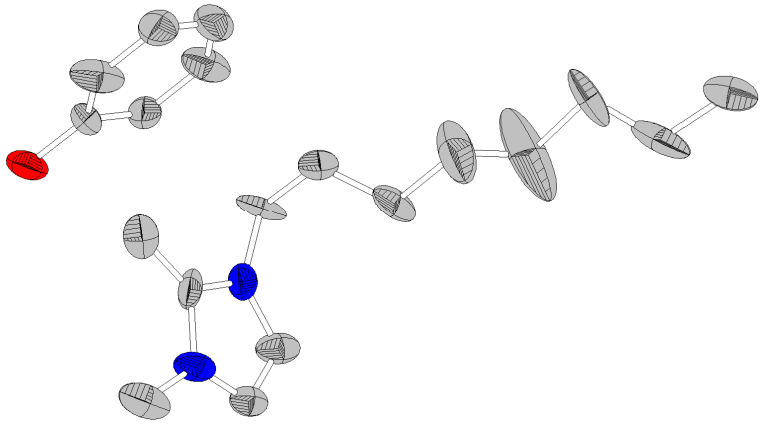
5208 Reflexe	1 Restraints	295 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0575	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0914	
R_1 (I) = 0.2442	wR_2 (I) = 0.1303	
$GooF(F^2)$ = 0.651	$\Delta\rho_{max}$ = 0.299 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.331 e·Å^{-3}

Kommentar: Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. Die Struktur zeigt deutliche H-Brückenbindungen zwischen den aromatischen Protonen der Kationen und den Sauerstoffatomen der Anionen.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	11420(6)	56(2)	9017(2)	24(1)	C(33)	3901(6)	1279(3)	7093(3)	37(1)
C(2)	8564(7)	577(2)	9066(2)	34(1)	C(34)	3661(7)	1175(3)	6409(3)	43(1)
C(3)	8292(6)	16(3)	8599(2)	34(1)	C(35)	3676(7)	437(3)	6155(3)	44(1)
C(4)	10435(7)	-963(2)	8158(2)	33(1)	C(36)	3999(6)	-178(3)	6589(2)	35(1)
C(5)	10516(7)	-1687(2)	8562(2)	45(1)	C(41)	5920(7)	2205(3)	9420(2)	38(1)
C(6)	13476(6)	-134(2)	9171(2)	32(1)	C(42)	7432(8)	2754(3)	9598(3)	54(2)
C(7)	11376(7)	1126(2)	9841(2)	37(1)	C(43)	7427(11)	3449(3)	9255(3)	75(2)
C(11)	9017(7)	1556(3)	6654(3)	44(1)	C(44)	5931(12)	3619(3)	8740(3)	83(2)
C(12)	9580(7)	2789(3)	6643(3)	42(1)	C(45)	4501(10)	3105(3)	8534(3)	67(2)
C(13)	9519(7)	2540(3)	6009(3)	44(1)	C(46)	4500(8)	2414(3)	8869(3)	50(2)
C(14)	9092(9)	1261(4)	5476(3)	71(2)	N(1)	10076(5)	-306(2)	8575(2)	28(1)
C(15)	7260(12)	1313(4)	5079(4)	131(3)	N(2)	10496(5)	595(2)	9319(2)	30(1)
C(16)	8741(8)	764(3)	6876(3)	66(2)	N(11)	9144(6)	1769(2)	6024(2)	45(1)
C(17)	9107(10)	2267(4)	7820(3)	106(3)	N(12)	9249(6)	2176(2)	7049(2)	50(1)
C(31)	4302(6)	-89(3)	7301(2)	30(1)	O(31)	4696(4)	-663(2)	7710(2)	32(1)
C(32)	4209(6)	672(2)	7527(2)	33(1)	O(41)	5868(5)	1576(2)	9742(2)	39(1)

2,3-Dimethyl-1-*n*-octylimidazolium-phenolat (MS059)



Kristalldaten

$C_{19}H_{30}N_2O$	M = 302.45 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/a$
a = 13.052(5) Å	b = 8.1435(17) Å	c = 18.096(6) Å
α = 90°	β = 108.87(3)°	γ = 90°
V = 1820.0(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.104 Mg·m^{-3}	μ = 0.068 mm^{-1}	$F(000)$ = 664
farbloses Plättchen	0.3 × 0.24 × 0.03 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.38 → 26.95°
h = –16 → 16	k = –10 → 10	l = –21 → 23
14327 gemessene Reflexe	3905 unabhängige Reflexe	824 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.2275	C(25.00°) = 100.0 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.8208	T_{max} = 1.2864

Verfeinerung

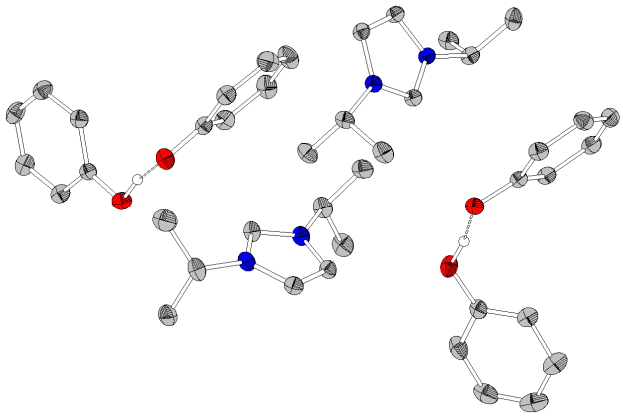
3905 Reflexe	21 Restraints	202 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1572	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.4049	
R_1 (I) = 0.3619	wR_2 (I) = 0.4895	
$GooF(F^2)$ = 0.956	$\Delta\rho_{max}$ = 0.600 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.369 e·Å^{-3}

Kommentar: Die vorgestellte Strukturverfeinerung dient nur der Dokumentation, für eine publikationsfähige Genauigkeit ist eine erneute Messung erforderlich.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4654(8)	3461(14)	5872(6)	69(3)	C(12)	3750(9)	3455(14)	6139(6)	85(3)
C(2)	6275(10)	3881(12)	5695(5)	76(3)	C(13)	3788(12)	1597(15)	4724(6)	102(4)
C(3)	5701(9)	2826(11)	5127(5)	61(3)	C(101)	4016(9)	8812(14)	6711(5)	68(3)
C(4)	5969(10)	5241(13)	6862(4)	85(4)	C(102)	3733(12)	7639(12)	7224(6)	98(4)
C(5)	6442(9)	4257(15)	7582(5)	80(3)	C(103)	4449(12)	7377(18)	7968(6)	97(4)
C(6)	7463(9)	3351(14)	7608(5)	89(4)	C(104)	5452(13)	8050(16)	8226(6)	94(4)
C(7)	8106(11)	2810(30)	8404(8)	172(9)	C(105)	5767(12)	9185(14)	7741(6)	95(4)
C(8)	9193(14)	2790(30)	8704(10)	266(17)	C(106)	5056(9)	9452(16)	7001(5)	81(4)
C(9)	9864(12)	2512(19)	9527(7)	129(6)	N(1)	5626(7)	4200(11)	6138(4)	72(3)
C(10)	10912(12)	1890(20)	9496(5)	137(6)	N(2)	4712(9)	2578(10)	5216(4)	74(3)
C(11)	11767(11)	1641(16)	10258(6)	111(5)	O(101)	3339(6)	9106(9)	5999(3)	83(2)

1,3-Di-*iso*-propylimidazolium-phenolat-Phenol (1:1) (MS055)



Kristalldaten

$C_{21}H_{28}N_2O_2$	M = 340.45 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 11.2890(4) Å	b = 14.4365(5) Å	c = 23.7050(8) Å
α = 90°	β = 92.381(3)°	γ = 90°
V = 3860.0(2) Å^3	Z = 8	
D_{calc} = 1.172 Mg·m^{-3}	μ = 0.075 mm^{-1}	F(000) = 1472
farblose Nadel	0.4 × 0.08 × 0.08 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 4.64 → 26.77°
h = –14 → 14	k = –18 → 18	l = –29 → 29
56947 gemessene Reflexe	8147 unabhängige Reflexe	4698 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.1494	C(25.00°) = 99.3 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7721	T_{max} = 1.3069

Verfeinerung

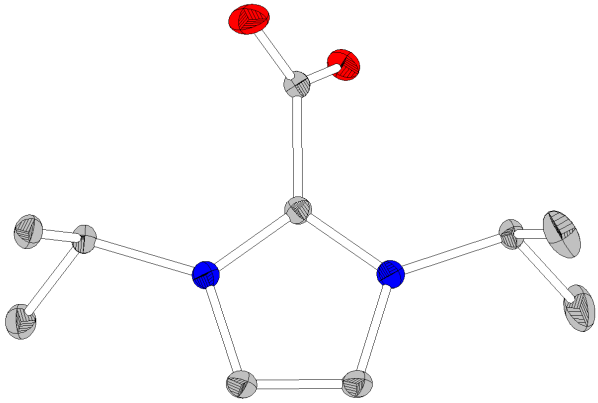
8147 Reflexe	0 Restraints	467 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; (O)H-Atome in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0642	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1310	
R_1 (I) = 0.1224	wR_2 (I) = 0.1537	
$GooF(F^2)$ = 0.968	$\Delta\rho_{max}$ = 0.261 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.286 e·Å^{-3}

Kommentar: Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten.

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	-279(2)	-11638(2)	-1914(1)	33(1)	C(42)	-5743(2)	-14174(2)	-893(1)	35(1)
C(12)	-1018(2)	-13042(2)	-1825(1)	35(1)	C(43)	-6874(2)	-14252(2)	-685(1)	42(1)
C(13)	-503(2)	-12999(2)	-2333(1)	35(1)	C(44)	-7865(2)	-14236(2)	-1039(1)	44(1)
C(14)	-1305(2)	-11895(2)	-1017(1)	40(1)	C(45)	-7735(2)	-14138(2)	-1617(1)	42(1)
C(15)	-2640(2)	-11881(2)	-1041(1)	44(1)	C(46)	-6612(2)	-14058(2)	-1830(1)	36(1)
C(16)	-785(3)	-12491(2)	-555(1)	49(1)	C(51)	-2496(2)	-5113(2)	-897(1)	35(1)
C(17)	639(2)	-11766(2)	-2857(1)	39(1)	C(52)	-3298(2)	-5838(2)	-952(1)	39(1)
C(18)	406(3)	-10762(3)	-2952(1)	75(1)	C(53)	-2975(3)	-6728(2)	-781(1)	50(1)
C(19)	1930(2)	-11976(2)	-2744(1)	50(1)	C(54)	-1851(3)	-6900(2)	-544(1)	58(1)
C(21)	-5242(2)	-11856(2)	-1944(1)	30(1)	C(55)	-1072(3)	-6173(3)	-472(1)	57(1)
C(22)	-6087(2)	-10495(2)	-1815(1)	32(1)	C(56)	-1380(2)	-5290(2)	-639(1)	49(1)
C(23)	-5564(2)	-10475(2)	-2322(1)	32(1)	C(61)	2472(2)	-8480(2)	-855(1)	30(1)
C(24)	-6282(2)	-11704(2)	-1037(1)	34(1)	C(62)	1751(2)	-7716(2)	-979(1)	35(1)
C(25)	-7621(2)	-11758(2)	-1051(1)	43(1)	C(63)	2090(2)	-6835(2)	-804(1)	42(1)
C(26)	-5797(2)	-11087(2)	-563(1)	39(1)	C(64)	3141(3)	-6696(2)	-490(1)	44(1)
C(27)	-4318(2)	-11608(2)	-2874(1)	33(1)	C(65)	3846(2)	-7448(2)	-359(1)	40(1)
C(28)	-4651(2)	-12571(2)	-3069(1)	43(1)	C(66)	3526(2)	-8334(2)	-537(1)	36(1)
C(29)	-3017(2)	-11525(2)	-2698(1)	41(1)	N(11)	-862(2)	-12189(1)	-1574(1)	33(1)
C(31)	-650(2)	-9457(2)	-1360(1)	33(1)	N(12)	-52(2)	-12119(2)	-2382(1)	33(1)
C(32)	-704(2)	-9448(2)	-765(1)	39(1)	N(21)	-5872(2)	-11357(1)	-1587(1)	30(1)
C(33)	-1786(3)	-9442(2)	-510(1)	50(1)	N(22)	-5048(2)	-11329(1)	-2393(1)	30(1)
C(34)	-2835(3)	-9421(2)	-830(1)	56(1)	O(31)	368(1)	-9505(1)	-1619(1)	38(1)
C(35)	-2801(2)	-9417(2)	-1413(1)	50(1)	O(41)	-4523(1)	-13963(1)	-1689(1)	33(1)
C(36)	-1727(2)	-9434(2)	-1673(1)	40(1)	O(51)	-2736(2)	-4248(1)	-1078(1)	42(1)
C(41)	-5587(2)	-14073(2)	-1475(1)	30(1)	O(61)	2200(2)	-9343(1)	-1028(1)	36(1)

1,3-Di-*iso*-propylimidazolium-2-carboxylat (MS116)



Kristalldaten

$C_{10}H_{16}N_2O_2$	M = 196.25 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 10.6266(9) Å	b = 10.8232(12) Å	c = 10.6948(10) Å
α = 90°	β = 114.557(6)°	γ = 90°
V = 1118.79(19) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.165 Mg·m^{-3}	μ = 0.082 mm^{-1}	F(000) = 424
farbloses Prisma	0.42 × 0.27 × 0.21 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 2.11 → 26.80°
h = –13 → 13	k = –12 → 13	l = –13 → 13
12570 gemessene Reflexe	2367 unabhängige Reflexe	1825 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0666	C(25.00°) = 99.9 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.7981	T_{max} = 1.2788

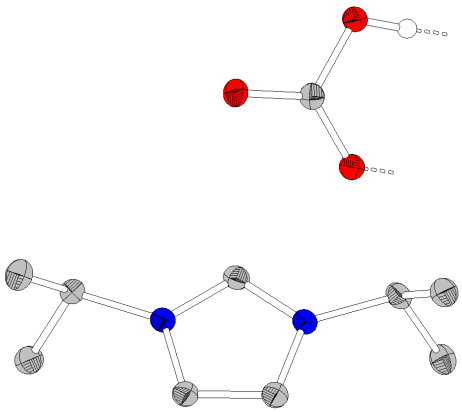
Verfeinerung

2367 Reflexe	0 Restraints	131 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0386	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1013	
R_1 (I) = 0.0515	wR_2 (I) = 0.1045	
$GooF(F^2)$ = 1.043	$\Delta\rho_{max}$ = 0.225 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.188 e·Å^{-3}

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7092(1)	1617(1)	8947(1)	18(1)	C(8)	4792(1)	2093(1)	9011(1)	21(1)
C(2)	7321(1)	3266(1)	7828(1)	23(1)	C(9)	4555(1)	3212(1)	9748(1)	27(1)
C(3)	6103(1)	3368(1)	7937(1)	23(1)	C(10)	3502(1)	1765(1)	7731(1)	25(1)
C(4)	7374(1)	392(1)	9734(1)	19(1)	N(1)	7924(1)	2170(1)	8463(1)	20(1)
C(5)	9239(1)	1656(1)	8502(1)	21(1)	N(2)	5971(1)	2334(1)	8637(1)	20(1)
C(6)	10397(2)	2578(2)	9157(2)	45(1)	O(1)	8439(1)	380(1)	10821(1)	24(1)
C(7)	9039(2)	1308(2)	7060(2)	40(1)	O(2)	6499(1)	-425(1)	9191(1)	33(1)

1,3-Di-*iso*-propylimidazolium-hydrogencarbonat (MS055_1)



Kristalldaten

$C_{10}H_{18}N_2O_3$	M = 214.26 g·mol^{-1}	monoklin, $P2_1/c$
a = 10.3350(5) Å	b = 9.6221(5) Å	c = 11.8683(6) Å
α = 90°	β = 93.682(4)°	γ = 90°
V = 1177.80(10) Å^3	Z = 4	
D_{calc} = 1.208 Mg·m^{-3}	μ = 0.089 mm^{-1}	F(000) = 464
farbloser Block	0.28 × 0.15 × 0.15 mm^3	

Datensammlung

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	θ = 1.97 → 26.73°
h = –13 → 13	k = –12 → 12	l = –14 → 15
7348 gemessene Reflexe	2490 unabhängige Reflexe	2036 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.0992	C(25.00°) = 99.8 %	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T_{min} = 0.9238	T_{max} = 1.2835

Verfeinerung

2490 Reflexe	0 Restraints	141 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0503	wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1396	
R_1 (I) = 0.0793	wR_2 (I) = 0.1869	
$GooF(F^2)$ = 1.084	$\Delta\rho_{max}$ = 0.560 e·Å^{-3}	$\Delta\rho_{min}$ = –0.653 e·Å^{-3}

Kommentar: Das Hydrogencarbonation bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu sich selbst aus (schwache Aggregation zu dimeren Einheiten).

Atomkoordinaten (·10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å^2·10^3)

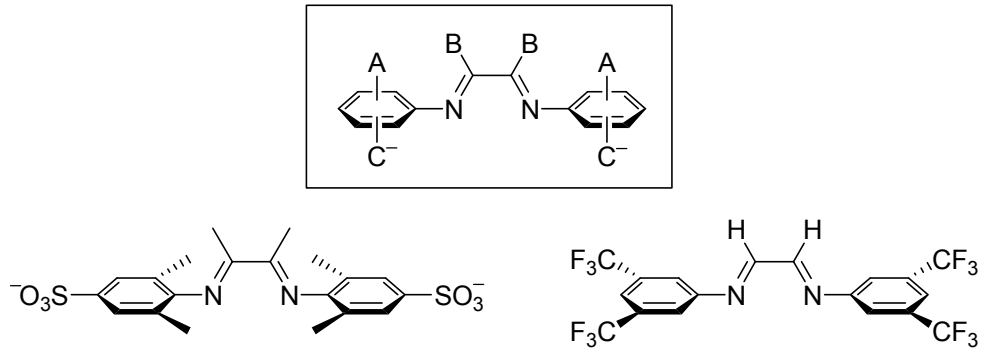
	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
O(01)	1946(1)	-632(1)	9640(1)	30(1)	C(06)	3710(2)	1616(2)	7032(2)	28(1)
O(02)	3875(1)	-1439(1)	10238(1)	33(1)	C(07)	4103(2)	993(2)	5927(2)	33(1)
O(03)	3670(1)	753(1)	9602(1)	28(1)	C(08)	4448(2)	2942(2)	7357(2)	33(1)
N(01)	2297(1)	1912(2)	6946(1)	26(1)	C(09)	-908(2)	1692(2)	7942(2)	30(1)
N(03)	283(1)	1949(2)	7347(1)	26(1)	C(10)	-1896(2)	918(2)	7173(2)	38(1)
C(02)	1463(2)	1490(2)	7687(2)	26(1)	C(11)	-1442(2)	3057(2)	8359(2)	36(1)
C(04)	366(2)	2696(2)	6358(2)	29(1)	C(12)	3129(2)	-395(2)	9807(1)	25(1)
C(05)	1632(2)	2669(2)	6104(2)	28(1)					

9 Anhang

9.1 Erläuterungen zu den verwendeten Kurzschreibweisen

9.1.1 Kurzschreibweise von 1,4-Diazadienliganden

In der Literatur werden unterschiedliche Abkürzungen für Diazadienliganden verwendet, die das jeweils untersuchte Substituentenspektrum abdecken, zumeist aber keine direkte Übertragung auf andere Vertreter dieser Ligandenklasse erlauben. Daher wird in dieser Arbeit eine erweiterte Kurzschreibweise verwendet, die alle vom DAD-Grundkörper mit aromatischen *N*-Substituenten abgeleiteten Strukturen umfasst (Schema 86).



[2,6-Me_2-Me-DAD^S]$^{2-}$ 3,5-$(CF_3)_2$-H-DAD

Schema 86: DAD-Grundkörper (oben) und zwei repräsentative Beispiele der Nomenklatur (unten).

Die verwendete Kurzschreibweise hat folgendes allgemeines Format:

$$\text{A-B-DAD}^{\text{C}}$$

Dabei bedeutet

- A die nicht-ionischen Substituenten am Aromaten mit ihrer Position,
- B die Reste an den Imin-Kohlenstoffatomen,
- C die Art des ionischen Substituenten am Aromaten.

Befinden sich am Aromaten mehrere Substituenten, so werden diese nacheinander durch Komma getrennt genannt, dabei werden mehrere gleiche Reste in üblicher Weise gruppiert. Befinden sich an den Aromaten ionische Gruppen, so wird dies durch den nach- und hochgestellten Index C angegeben, wobei folgende Bezeichnungen verwendet werden: Carboxylat = "C", Sulfonat = "S". Sind mehrere Positionen für die ionische Gruppe denkbar, so kann

zusätzlich die Ziffer des funktionalisierten C-Atoms angegeben werden, z. B. "4S" = 4-Sulfonat. Ist der DAD-Ligand durch ionische Gruppen an der Ligandenperipherie kein neutrales Molekül, so wird die gesamte Bezeichnung in eckige Klammern gesetzt. Im Falle neutraler DAD-Liganden erfolgt die Nennung ohne oder gegebenenfalls mit runden Klammern.

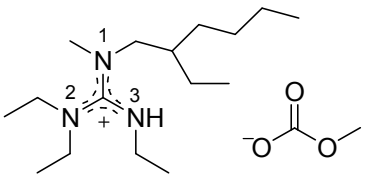
9.1.2 Kurzschreibweise von Guanidinen und Guanidiniumionen

Ein Guanidin ist durch die Substituenten an den drei Stickstoffatomen *N*, *N*′ und *N*″ gekennzeichnet. Diese werden angehängt an das Kürzel "Gua" angegeben, wobei zunächst die Substituenten an *N*, dann jene an *N*′, schließlich jene an *N*″ genannt werden. Die Substituenten an ein und demselben Stickstoffatom werden durch Kommata, solche an unterschiedlichen Stickstoffatomen durch Bindestriche getrennt. Guanidiniumionen haben somit immer sechs Bezeichner und werden in eckigen Klammern geschrieben, Guanidine haben dagegen fünf Bezeichner und werden in runden Klammern geschrieben. Eine Alkylgruppe wird dabei durch eine Zahl entsprechend der Zahl der C-Atome des Substituenten gekennzeichnet, z. B.:

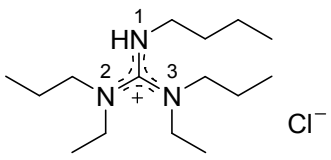
Hydrogen = 0	Ethyl = 2
n-Octyl = 8	2-Ethylhexyl = i8
Phenyl = Ph	Cyclohexyl = c6

Anmerkungen zur Priorität: Die Reihenfolge der anzugebenden Substituenten richtet sich nach der Reihenfolge der Stickstoffatome des Guanidins bzw. Guanidiniumions im IUPAC-konformen Namen der Verbindung.[26] Somit steht der Substituent des (formal) doppelt gebundenen N-Atoms im Guanidin immer in der Mitte, die Reihenfolge aller übrigen N-Atome (*N* und *N*″ bei Guanidinen, *N*, *N*′ und *N*″ bei Guanidiniumionen) sowie die Reihenfolge der Substituenten an jedem doppelt substituierten N-Atom richtet sich nach den allgemeinen IUPAC-Prioritätsregeln.

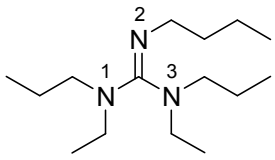
Beispiele:



[Gua-i8,1-2,2-2,0](MeOCO$_2$)



[Gua-4,0-3,2-3,2]Cl



(Gua-3,2-4-3,2)

[26] Vgl. dazu http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/79/r79_656.htm.

9.2 Verzeichnisse

9.2.1 Abbildungen

Abbildung 1: Positive und negative Solvatochromie 14
Abbildung 2: Asymmetrische Einheit von $(NMe_4)(HCO_3)\cdot{}^1/_2MeCN$ 27
Abbildung 3: Festkörperstruktur von [Gua-1,1-1,1-1,1]Cl 30
Abbildung 4: TGA-Messkurven von [Gua-4,4-4,4-4,1](HCO_3), [Gua-4,4-4,4-4,1](N_3) und [Gua-4,4-4,4-4,1](NTf_2) 31
Abbildung 5: DSC-Messkurven von [Gua-4,4-4,4-4,1](NTf_2), [Gua-4,4-4,4-4,1](PF_6) und [Gua-4,4-4,4-4,1](N_3) 32
Abbildung 6: Temperaturabhängige ^{13}C-NMR-Spektren von [Gua-i8,1-2,2-2,2](NTf_2) (**23**) in DMSO-d_6 35
Abbildung 7: Generelle Abhängigkeit der Halbwertsbreiten von der Temperatur für **23** und **24** 35
Abbildung 8: Geschwindigkeitskonstanten für Prozess 2 im Falle von **23** 36
Abbildung 9: Geschwindigkeitskonstanten für Prozess 2 im Falle von **24** 36
Abbildung 10: EYRING-Plot für **23** 37
Abbildung 11: EYRING-Plot für **24** 37
Abbildung 12: Molekülstruktur von **38** 52
Abbildung 13: Molekülstruktur von **39** 52
Abbildung 14: Kristallpackung von **39**, Blick entlang der *b*-Achse 53
Abbildung 15: Molekülstruktur von $(HNEt_3)_2[PdCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$ 57
Abbildung 16: Molekülstruktur von $[BMMIM]_2[Fe(H_2O)_6][PtCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]_2\cdot 4H_2O$ 58
Abbildung 17: ^{1}H-NMR-Spektren von **38**, **41**, dem Hauptprodukt gemäß Schema 34c sowie dem Nebenprodukt $[BMMIM](BF_4)$ 60
Abbildung 18: Molekülstruktur von $[Pd(H_2O)_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]\cdot 5H_2O$ 61
Abbildung 19: Molekülstruktur von $[Co(MeOH)_6][2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]\cdot 2MeOH$ 68
Abbildung 20: Molekülstruktur von $[Ni(CO)_2(2,4,6\text{-}Me_3\text{-}Me\text{-}DAD)]$ 71
Abbildung 21: ^{1}H-NMR-Spektren von **51** und **54** 74
Abbildung 22: Verteilungsverhalten von **68** und **51** in [BMIM]OTf/Toluol 77
Abbildung 23: Aufbau einer DSSC 84
Abbildung 24: Energieniveaus der DSSC 85
Abbildung 25: Molekülstruktur von **60** und Anionenpackung (Blick entlang der *a*-Achse) 89
Abbildung 26: ^{1}H-NMR-Spektren verschiedener dppz^S-Komplexe (Ausschnitte) 96
Abbildung 27: Charakterisierung des Anregungstyps in Abhängigkeit der Orbitalenergien 105
Abbildung 28: Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe $[Mo(CO)_3(DAD)X]^-$ im Vergleich zu $[Mo(CO)_4(DAD)]$ 115
Abbildung 29: Ausschnitt aus den ^{13}C-NMR-Spektren der Komplexe $[Mo(CO)_3(DAD)X]^-$ im Vergleich zu $[Mo(CO)_4(DAD)]$ 116
Abbildung 30: UV/Vis-Spektren von **68** und **69** in Toluol, THF und DMF 118
Abbildung 31: Korrelation von ν(**68**) mit E_T^N und π^* 119
Abbildung 32: Molekülstrukturen von Tricarbonylkomplexen mit N-gebundenem Coliganden 122
Abbildung 33: Molekülstrukturen von Tricarbonylkomplexen mit C-, P- und S-gebundenem Coliganden 123
Abbildung 34: Molekülstrukturen von Tricarbonylkomplexen mit O-gebundenem Coliganden 124
Abbildung 35: Molekülstrukturen von mononuklearen, anionischen Tricarbonylkomplexen 125
Abbildung 36: Molekülstrukturen von dinuklearen, anionischen Tricarbonylkomplexen 125
Abbildung 37: Korrelation von Winkel N–Mo–(L/X) und $\Delta\delta$ für Komplexe der Art $[Mo(CO)_3(DAD)(L/X)]^{0/-}$ 132
Abbildung 38: Verwendete DAD^S-Anionen 140
Abbildung 39: Verteilungsverhalten eines DAD- und eines DAD^S-Komplexes in [BMIM](OTf)/Toluol 141
Abbildung 40: Molekülstruktur und Packung der Anionen von $(NBu_4)[dppz^S]$ 142
Abbildung 41: Verzerrung des Koordinationspolyeders am Beispiel von $[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(DMSO)]$ 145
Abbildung 42: Korrelation Winkel N–Mo–L mit $\Delta\delta = \delta(C_{Imin}) - \delta(C_{ipso})$ und postulierte Orbitalüberlappung 145
Abbildung 43: Absorptionsbande von $[Mo(CO)_4(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)]$ als Funktion von E_T^N und π^* 146
Figure 44: DAD^S anions studied 150

Figure 45: Phase distribution behaviour of a DAD and a DAD^S complex in [BMIM](OTf)/toluene 151
Figure 46: Molecular structure and packing of anions for $(NBu_4)[dppz^S]$ 152
Figure 47: Distortion of the octahedral geometry for $[Mo(CO)_3(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)(DMSO)]$ 155
Figure 48: Correlation of angle N-Mo-L with $\Delta\delta = \delta(C_{imine}) - \delta(C_{ipso})$ and postulated orbital overlap 155
Figure 49: Absorption band of $[Mo(CO)_4(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD)]$ as a function of E_T^N and π^* 156

9.2.2 Schemata

Schema 1: Häufig verwendete Kationen für ILs 2
Schema 2: Häufig verwendete Anionen für ILs 2
Schema 3: Synthesestrategien für ILs 3
Schema 4: Typen basischer Kationensynthons 4
Schema 5: Reaktionspfade im System 1-Alkylimidazol/DMC 5
Schema 6: Grundgerüste wichtiger 1,4-Diazaligandenklassen 6
Schema 7: DAD-Liganden als chelatisierende Redoxsysteme, kristallographisch charakterisierte Beispiele 7
Schema 8: Unterschiedliche Koordinationsmodi von DAD-Liganden 7
Schema 9: Unterschiedliche sterische Abschirmung durch aromatische DAD-, PyCa- und bipy-/phen-Liganden 8
Schema 10: Synthese von 3,8-Dibromphenanthrolin und 4,7-Dibromphenanthrolin 9
Schema 11: Beispiele funktionalisierter Liganden für die Mehrphasenkatalyse mit ILs 13
Schema 12: Für die REICHARDT- und KAMLET-TAFT-Skalen verwendete Farbstoffe 16
Schema 13: Retrosynthese von Guanidinen bzw. Guanidiniumionen 19
Schema 14: Synthese von Guanidinen bzw. Guanidiniumionen aus Harnstoffen 20
Schema 15: Synthese von Guanidiniumsalzen mittels Tf_2O 20
Schema 16: Darstellung von Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonaten 24
Schema 17: Umsetzung von Guanidinium-methylcarbonaten zu GILs 25
Schema 18: Mesomere Grenzformeln des Hydrogencarbonats 27
Schema 19: Versuch der Salzmetathese zu **7** 28
Schema 20: Synthese von **7** durch CO_2-Insertion 28
Schema 21: Reaktivität von **7** und postulierter Mechanismus für die Bildung von NMe_4^+-Kationen 29
Schema 22: Verdrillte Struktur des Guanidiniumions und Nummerierung von $[Gua\text{-}i8,1\text{-}2,2\text{-}2,2]^+$ 34
Schema 23: Deutung der Moleküldynamik und Nummerierungsschema 38
Schema 24: Darstellung von DAD-Liganden durch Iminkondensation 41
Schema 25: Alternative Synthesestrategien für DAD-Liganden 42
Schema 26: DAD-Liganden mit ionischen Ankergruppen 43
Schema 27: Darstellung von IL-löslichen DAD^S-Liganden ohne Salzmetathese 44
Schema 28: Darstellung in Olefinpolymerisationen aktiver Präkatalysatoren auf DAD-Basis 45
Schema 29: Mechanistische Vorstellung der Ethenpolymerisation 46
Schema 30: Iminkondensation zu $(HNEt_3)_2[2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]$ 47
Schema 31: Darstellung von DAD^S-Liganden mit Onium-Ionen 50
Schema 32: Synthese von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[PdCl_2(DAD^S)]$ 54
Schema 33: Synthese von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[PtCl_2(DAD^S)]$ 54
Schema 34: Darstellungsversuche für Komplexe der Art $[Pd(MeCN)_2(DAD^S)]$ 59
Schema 35: Reaktion von **36** mit $[\{Rh(COD)\}_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ 63
Schema 36: Synthese von Komplexen des Typs $[BMMIM][Rh(COD)(DAD^S)]$ 63
Schema 37: Reaktionen mit [Rh(acac)(COE)] und DAD^S-Liganden 64
Schema 38: Mögliche Stereoisomere von **47** 65
Schema 39: Vermutliche Reaktionspfade im System $MX_2/[DAD^S]^{2-}$/Solvens 67
Schema 40: Darstellung von $[BMMIM]_2[Ni(CO)_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$ (**50**) 70
Schema 41: Darstellung von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[Mo(CO)_4(DAD^S)]$ 73

Schema 42: Darstellung von Komplexen der Art $[BMMIM]_2[Mo(CO)_3(DAD^S)(MeCN)]$ 73
Schema 43: Direkte Synthese von $[Ru(N–N)_3]^{2+}$ aus $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 81
Schema 44: Mildere Darstellungsmethode für $[Ru(N–N)_3]^{2+}$ 82
Schema 45: Enantiomerenreine Darstellung von $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ 82
Schema 46: Darstellung von Komplexen des Typs $[RuCl(Aren)(N–N)]^+$ 83
Schema 47: Darstellung von $[RuCl_2(N–N)_2]$ aus $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 83
Schema 48: Darstellung von Komplexen des Typs $[Ru(N–N)_2(N'–N')]^{2+}$ 84
Schema 49: Klassische Rutheniumkomplexe mit Wirkungsgraden von mehr als 10% 86
Schema 50: Darstellung von $Hdppz^S$ und Nummerierung des Ringsystems 88
Schema 51: Umsetzung von $Hdppz^S$ mit basischen Kationenvorläufern 88
Schema 52: Darstellung von Dichlorido-$dppz^S$-Komplexen mit Palladium und Platin 90
Schema 53: Darstellung homoleptischer Ru-Komplexe mit $dppz^S$-Liganden 91
Schema 54: Alternative Darstellung von **64** 92
Schema 55: Darstellung von $[RuCl(Cymol)(dppz^S)]$ (**65**) 93
Schema 56: Versuchte Darstellung von $[RuCl_2(dppz^S)_2]^{2–}$ 93
Schema 57: Alternativer Syntheseversuch für $[RuCl_2(dppz^S)_2]^{2–}$ 94
Schema 58: Darstellung von $[Ru(dppz^S)(bipy)_2](PF_6)$ (**66**) und $[Ru(dppz^S)(phen)_2](PF_6)$ (**67**) 95
Schema 59: Stereoisomere von $[Ru(dppz^S)_3]^–$ 97
Schema 60: Synthesestrategien für Tetracarbonylmolybdänkomplexe 99
Schema 61: Synthesestrategien für Tricarbonylmolybdänkomplexe 100
Schema 62: Darstellung von Dicarbonylkomplexen durch reduktive Eliminierung 103
Schema 63: Orbitalwechselwirkung (grau) von Diazaligand und Carbonylliganden 104
Schema 64: Darstellung von $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ ausgehend von $[Mo(CO)_3(MeCN)_3]$ 109
Schema 65: Reaktionsführungen für die Darstellung der Tricarbonylkomplexe aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$ 110
Schema 66: Darstellung von Tricarbonylkomplexen aus $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ (**69**) 110
Schema 67: Darstellung dinuklearer Komplexe 111
Schema 68: Abbau der Tricarbonylkomplexe durch Oxidation 112
Schema 69: Denkbare Strukturmotive CO-verbrückter Dimerkomplexe 113
Schema 70: Hauptverzerrung in den untersuchten Komplexen 128
Schema 71: Typen der Aromatenanordnung (idealisiert) 129
Schema 72: Postulierte Orbitalwechselwirkung zwischen DAD und Coligand 132
Schema 73: Darstellung von GILs über Guanidinium-methylcarbonate 137
Schema 74: Postulierter Mechanismus der Reaktion von (Gua-1,1-1-1,1) mit DMC 139
Schema 75: Synthese von Onium-Salzen der DAD^S-Liganden 139
Schema 76: Aus den DAD^S-Liganden dargestellte Komplexe 140
Schema 77: Dargestellte Ruthenium(II)-$dppz^S$-Komplexe 143
Schema 78: Dargestellte Molybdän(0)-Tricarbonylkomplexe 144
Scheme 79: Synthesis of GILs via guanidinium methylcarbonates 147
Scheme 80: Postulated mechanism for the reaction of (Gua-1,1-1-1,1) with DMC 148
Scheme 81: Synthesis of DAD^S ligands and their onium salts 149
Scheme 82: Complexes prepared from DAD^S ligands 150
Scheme 83: Synthesized ruthenium(II)-$dppz^S$ complexes 153
Scheme 84: Synthesized molybdenum(0) tricarbonyl complexes 154
Schema 85: Nummerierungsschema wichtiger Anionen und Kationen 159
Schema 86: DAD-Grundkörper und zwei repräsentative Beispiele der Nomenklatur 443

9.2.3 Tabellen

Tabelle 1: Beispiele für homogenkatalytische flüssig-flüssig-Mehrphasensysteme 11
Tabelle 2: Berechnung üblicher Polaritätsparameter aus den Absorptionsmaxima ν der Farbstoffe aus Schema 12 17
Tabelle 3: Dargestellte Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonate 24
Tabelle 4: Dargestellte GILs 26
Tabelle 5: Durchschnittliche Bindungslängen und –winkel von $(NMe_4)(HCO_3)\cdot{}^1/_2MeCN$ 27
Tabelle 6: Durchschnittliche Bindungslängen und –winkel von [Gua-1,1-1,1-1,1]Cl 30
Tabelle 7: Thermische Eigenschaften der dargestellten GILs 32
Tabelle 8: Aktivierungsparameter des Prozesses 2 für **23** und **24** 37
Tabelle 9: Optimierungsversuche zur Iminkondensation 47
Tabelle 10: Untersuchte Kondensationsreaktionen und Benennung der DAD^S-Liganden 48
Tabelle 11: Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Verschiebungen von DAD- und DAD^S-Liganden 51
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von DAD^S-Liganden 53
Tabelle 13: ^{195}Pt-NMR-Resonanzen von $PtCl_2$-Komplexen mit DAD- und DAD^S-Liganden 56
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $(HNEt_3)_2[PdCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]$ 57
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[BMMIM]_2[Fe(H_2O)_6][PtCl_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]_2\cdot 4H_2O$ 58
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[Pd(H_2O)_2(2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S)]\cdot 5H_2O$ 62
Tabelle 17: Syntheseversuche zu DAD^S-Dihalogenidokomplexen von Nickel(II) und Cobalt(II) 66
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[Co(MeOH)_6][2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]\cdot 2MeOH$ 69
Tabelle 19: CO-Streckschwingungen verschiedener Komplexe der Art $[Ni(CO)_2(N\text{–}N)]$ 71
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von $[Ni(CO)_2(2,4,6\text{-}Me_3\text{-}Me\text{-}DAD)]$ 72
Tabelle 21: Chemische Verschiebungen des Imins in Komplexen mit $[2,6\text{-}Me_2\text{-}Me\text{-}DAD^S]^{2-}$ 75
Tabelle 22: Löslichkeit der Tetracarbonyl-Mo(0)-Komplexe **51** und **68** in [BMIM]OTf 76
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen von **60** 89
Tabelle 24: Versuche zur Darstellung von $[Ru(dppz^S)_3]^-$ 91
Tabelle 25: Versuche zur Darstellung von $[RuCl_2(dppz^S)_2]^{2-}$ gemäß Schema 56 93
Tabelle 26: Darstellungsmethoden bekannter Tricarbonylkomplexe mit neutralen Coliganden 101
Tabelle 27: Darstellungsmethoden bekannter Tricarbonylkomplexe mit anionischen Coliganden 102
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel einiger Komplexe $[Mo(CO)_4(N\text{–}N)]$ 107
Tabelle 29: Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta = \delta(C_{Imin}) - \delta(C_{ipso})$ der Komplexe 117
Tabelle 30: Absorptionsmaxima von **68** und **69** sowie Polaritätsparameter verschiedener Lösungsmittel 119
Tabelle 31: Ergebnisse der linearen Regression für **68** und **69** 120
Tabelle 32: Absorptionsmaxima verschiedener Komplexfragmente in koordinierenden Lösungsmitteln 121
Tabelle 33: Extremwerte wichtiger Strukturparameter 126
Tabelle 34: Wesentliche Strukturparameter der untersuchten Komplexe 127
Tabelle 35: Spektroskopische Eigenschaften von DAD- und DAD^S-Verbindungen im Vergleich 141
Table 36: Comparison of spectroscopic properties of DAD and DAD^S compounds 151
Tabelle 37: Verwendete deuterierte Lösungsmittel und ihre chemischen Verschiebungen 158

9.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1 zur Darstellung von Tetraalkylchlorformamidiniumchloriden 162
AAV 2 zur Darstellung von Pentaalkylguanidinen aus Chlorformamidiniumchloriden 163
AAV 3 zur Darstellung von Pentaalkylmethylguanidinium-methylcarbonaten 166
AAV 4 zur Darstellung von Hexaalkylguanidiniumsalzen aus den entsprechenden Methylcarbonaten 169
AAV 5 zur Darstellung von Triethylammoniumsalzen aus Sulfanilsäuren 177
AAV 6 zur Darstellung von Triethylammoniumsalzen der DAD^S-Liganden 180
AAV 7 zur Darstellung von Onium-Salzen der DAD^S-Liganden 182

AAV 8 zur Darstellung von Palladiumdichloridokomplexen der DAD^S-Liganden 186
AAV 9 zur Darstellung von Platindichloridokomplexen der DAD^S-Liganden 188
AAV 10 zur Darstellung von Rhodium-COD-Komplexen der DAD^S-Liganden 190
AAV 11 zur Darstellung von Molybdäntetracarbonylkomplexen der DAD^S-Liganden 194
AAV 12 zur Darstellung von Komplexen des Typs $[BMMIM]_2[Mo(CO)_3(DAD^S)(MeCN)]$ 196
AAV 13: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, DAD und L (Methode a) 205
AAV 14: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, DAD und L als Lösungsmittel (Methode b) 205
AAV 15: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(C_7H_8)]$, DAD und NEt_4X (Methode c) 205
AAV 16: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ und L (Methode d) 205
AAV 17: Darstellung aus $[Mo(CO)_3(DAD)(MeCN)]$ und NEt_4X (Methode e) 206

10 Literaturverzeichnis

[1] F. M. Kerton, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge **2009**.

[2] P. Wasserscheid, T. Welton (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis, 2nd, completely revised and enlarged edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.

[3] W. Leitner, P. G. Jessop, C.-J. Li, P. Wasserscheid, A. Stark (Hrsg.), *Handbook of Green Chemistry – Green Solvents*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**.

[4] für aktuelle Übersichtsartikel siehe u. a.: (a) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A* **2010**, *273*, 1-56. (b) B. Clare, A. Sirwardana, D. R. MacFarlane, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *290*, 1-40. (c) F. Lutz, J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 322-353. (d) C. D. Hubbard, P. Illner, R. van Eldik, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 272-290. (e) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576. (f) D. Betz, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1518-1540.

[5] *SciFinder*, 2011, American Chemical Society, Washington D.C., United States of America.

[6] (a) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178. (b) J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Ionics* **1997**, *3*, 356-362. (c) J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8858-8864.

[7] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 405-422.

[8] (a) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164. (b) Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura, K. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 295-299.

[9] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, in [2], S. 57-72.

[10] (a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. (b) J. S. Wilkes, P. Wasserscheid, T. Welton, in [2], S. 1-6.

[11] (a) D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Chem. Phys. B* **1999**, *103*, 4164-4170. (b) J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236-239. (c) A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.* **2007**, *9*, 449-454.

[12] (a) 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. (b) S. Himmler, S. Hörmann, R. van Hal, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2006**, *8*, 887-894. (c) B. González, E. Gómez, Á. Domínguez, M. Vilas, E. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 14-20.

[13] (a) C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243-248. (b) M. Blesic, M. Swadźba-Kwaśny, T. Belhocine, H. Q. N. Gunaratne, J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Padua, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8939-8948.

[14] L. Leclercq, I. Suisse, G. Nowogrocki, F. Agbossou-Niedercorn, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1097-1103.

[15] M. Egashira, Y. Yamamoto, T. Fukutake, N. Yoshimoto, M. Morita, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1261-1264.

[16] Listenpreise laut http://www.sigmaaldrich.com, abgerufen am 25.08.2011.

[17] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 965-967.

[18] (a) B. Albert, M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 1735-1740. (b) J. H. Werntz, US 2 635 100, **1953**. (c) S. Mori, K. Ida, M. Ue, EP 0 291 074 A2, **1988**. (d) D. Wehle, F. König, DE 38 16 328 A1, **1989**. (e) Z. Zheng, T. Wu, X. Zhou, *Chem. Commun.* **2006**, 1864-1865. (f) R. Kalb, WO 2008/052860 A1, **2008**. (g) M. Fabris, V. Lucchini, M. Noè, A. Perosa, M. Selva, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12273-12282. (h) J. D. Holbrey, R. D. Rogers, S. S. Shukla, C. D. Wilfred, *Green Chem.* **2010**, *12*, 407-413.

[19] (a) M. Ue, M. Takeda, T. Takahashi, M. Takehara, JP 10017553, **1998**. (b) M. Ue, M. Takeda, A. Takahashi, M. Takehara, JP 10017554, **1998**.

[20] (a) R. Kalb, WO 2008/052 861, **2008**. (b) G. Degen, C. Stock, WO 2009/040 242, **2009**. (c) K. Saito, H. Seike, S. Yamashita, JP 2010037281, **2010**.

[21] M. Smiglak, C. C. Hines, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2010**, *12*, 491-501.

[22] R. Kalb, WO 2008/052863 A2, **2008**.

[23] (a) W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1022-1023. (b) K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398-2399.

[24] S. Himmler, A. König, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2007**, *9*, 935-942.

[25] (a) M. J. Earle, K. R. Seddon, WO 01/77081 A1, **2001**. (b) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030.

[26] (a) T. Linder, J. Sundermeyer, WO 07/131498 A2, **2007**. (b) T. Linder, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* **2009**, 2914-2916.

[27] R. Köster, D. Simić, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *739*, 211-219.

[28] (a) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28-29. (b) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834-12846.

[29] (a) J. Fischer, W. Siegel, V. Bomm, M. Fischer, K. Mundinger, DE 198 36 477 A1, **2000**. (b) 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. (c) N. J. Bridges, C. C. Hines, M. Smiglak, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5207-5212.

[30] (a) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831-834. (b) J. P. Leal, J. M. S. S. Esperança, M. E. Minas de Piedade, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6176-6182. (c) J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3-12 und dort zitierte Literatur.

[31] für typische Beispiele und weiterführende Literatur siehe u. a.: (a) A. Merkoulov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2005**. (b) T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 2610-2615. (c) C. Mealli, A. Ienco, A. D. Phillips, A. Galindo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2556-2568.

[32] (a) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3844-3850. (b) A. H. Cowley, J. D. Gorden, C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, B. G. McBurnett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1937-1938.

[33] G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151-239 und dort zitierte Literatur.

[34] C. Bianchini, G. Giambastiani, L. Luconi, A. Meli, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 431-455 und dort zitierte Literatur.

[35] (a) A. V. Malkov, P. Kočovský, *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1737-1757. (b) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comp. Coord. Chem. II* **2004**, *1*, 1-23. (c) C. R. Luman, F. N. Castellano, *Comp. Coord. Chem. II* **2004**, *1*, 25-39.

[36] (a) Y. Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336-1339. (b) G. I. Graf, D. Hastreiter, L. E. da Silva, R. A. Rebelo, A. G. Montalban, A. McKillop, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9095-9100.

[37] für Monografien zum Thema Mehrphasenkatalyse/Organometallkatalyse in wässrigen Systemen, siehe u. a.: (a) B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**. (b) B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**. (c) D. J. Adams, P. J. Dyson, S. J. Tavener, *Chemistry in Alternative Reaction Media*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**. (d) B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (Hrsg.), *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**. (e) H. Olivier-Bourbigou, F. Favre, in [2], S. 464-487.

[38] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074-1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048-1067.

[39] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578-3590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524-3535.

[40] J. Manassen, in *Catalysis. Progress in Research*, F. Bassolo, R. L. Burwell (Hrsg.), Plenum Press, London **1973**, S. 177 und 183f.

[41] C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 219-225.

[42] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *213*, 39-45.

[43] (a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524-1544. (b) B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 27-33. (c) F. Joó, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 738-745. (d) K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 643-710 und dort zitierte Literatur.

[44] für aktuelle Übersichtsartikel zum Thema Homogenkatalyse in ILs, die (zumindest zum Teil) auch mehrphasige Prozessführungen behandeln, siehe u. a.: (a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789. (b) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3692. (c) V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615-2665.

[45] (a) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 695-706. (b) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 91-102. (c) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wassercheid, *Top. Organomet. Chem.* **2008**, *23*, 149-161. (d) C. Van Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans, D. De Vos, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8377-8390.

[46] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177-186.

[47] (a) W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 85-101. (b) W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 103-128. (c) W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 893-895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 811-813. (d) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *97*, 65-72. (e) R. W. Eckl, T. Priermeier, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 243-249. (f) F. A. Rampf, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 204-210. (g) D. Baskakov, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *283*, 166-170.

[48] (a) F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Commun.* **2001**, 1360-1361. (b) P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.* **2001**, 451-452. (c) K. W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *175*, 285-288. (d) B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbigou, A. Roucoux, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6531-6533. (e) R. R. Dykeman, N. Yan, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 717-719.

[49] C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 30-40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 29-40.

[50] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.

[51] (a) A. J. Parker, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 1-32. (b) D. W. Snelgrove, J. Lusztyk, J. T. Banks, P. Mulder, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 469-477. (c) G. Litwinienko, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 222-230.

[52] A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tämm, T. Tamm, M. Karelson, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 175-198.

[53] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1-37.
[54] B. R. Mellein, S. N. V. K. Aki, R. L. Ladewski, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2007,** *111,* 131-138.
[55] (a) R. Helburn, N. Ullah, G. Mansour, J. Maxka, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 42-48. (b) A. Oehlke, K. Hofmann, S. Spange, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 533-536. (c) R. Helburn, M. Bartoli, K. Pohaku, J. Maxka, D. Compton, B. Creedon, C. Stimpson, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 321-331. (d) M. Bauer, A. Rollberg, A. Barth, S. Spange, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *26*, 4475-4481. (e) R. Lungwitz, S. Spange, *New. J. Chem.* **2008**, *32*, 392-394. (f) R. Lungwitz, M. Friedrich, W. Linert, S. Spange, *New. J. Chem.* **2008**, *32*, 1493-1500. (g) R. Lungwitz, V. Strehmel, S. Spange, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1135-1140.
[56] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003,** *5,* 2790-2794.
[57] (a) W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Synthesis* **1983**, *11*, 904-905. (b) W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108-126.
[58] (a) C. C. Chappelow, F. V. Morriss, US 2 993 930, **1961**. (b) C. C. Chappelow, R. N. Clark, F. V. Morriss, *J. Chem. Eng. Data* **1966**, *11*, 436-442 und dort zitierte Literatur. (c) J. Henkelmann, T. Weber, T. Rohde, R. Busch, WO 2004/007436, **2004**.
[59] (a) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1136-1137. (b) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 2085-2090. (c) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178-2193.
[60] (a) T. Fujisawa, T. Mori, K. Fukumoto, T. Sato, *Chem. Lett.* **1982**, 1891-1894. (b) M. Costa, G. P. Chiusoli, D. Taffurelli, G. Dalmonego, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1541-1546. (c) A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907-5914.
[61] (a) H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278-2295. (b) P. Pruszynski, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 626-629. (c) Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1704-1712.
[62] (a) N. Ignatyev, U. Welz-Biermann, G. Bissky, H. Willner, A. Kucheryna, WO 2004/106287, **2004**. (b) M. Abai, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, G. Srinivasan, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1981-1993.
[63] W. Kantlehner, L. Kienitz, H. Jaus, H. Bredereck, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 2089-2095.
[64] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492-2494.
[65] H. Kunkel, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *22*, 3746-3757.
[66] (a) A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117-120. (b) D. J. Brunelle, US 5 082 968, **1992**. (c) J. Huang, A. Riisager, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *279*, 170-176.
[67] (a) H. Lecher, F. Graf, *Chem. Ber.* **1923**, *56*, 1326-1330. (b) M. G. Bogdanov, D. Petkova, S. Hristeva, I. Svinyarov, W. Kantlehner, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 37-48.
[68] G. Dospil, W. Kantlehner, U. Jäger, J. Mezger, T. Güthner, DE 10 2007 014 200, **2008**.
[69] U. Welz-Biermann, N. M. Ignatyev, H. Willner, G. Bissky, WO 2004/106 288, **2004**.
[70] (a) N. M. M. Mateus, L. C. Branco, N. M. T. Lourenço, C. A. M. Afonso, *Green. Chem.* **2003**, *5*, 347-352. (b) L. C. Branco, P. M. P. Gois, N. M. T. Lourenço, V. B. Kurteva, C. A. M. Afonso, *Chem. Commun.* **2006**, 2371-2372. (c) S. Fang, L. Yang, C. Wie, C. Jiang, K. Tachibana, K. Kamijima, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1752-1756.
[71] (a) S. W. Kantor, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4122-4131. (b) S. Bhakat, *J. Chem. Pharm. Res.* **2011**, *3*, 115-121.
[72] (a) D. J. Heldebrant, C. R. Yonker, P. G. Jessop, L. Phan, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 487-493. (b) L. Phan, D. Chiu, D. J. Heldebrant, H. Huttenhower, E. John, X. Li, P. Pollet, R. Wang, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 539-545. (c) D. J. Heldebrant, C. R. Yonker, P. G. Jessop, L. Phan, *Energy Proc.* **2009**, *1*, 1187-1195. (d) R. Hart, P. Pollet, D. J. Hahne, E. John, V. Llopis-Mestre, V. Blasucci, H. Huttenhower, W. Leitner, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1081-1090.

[73] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150-1159.
[74] G. V. S. M. Carrera, L. C. Branco, J. Aires-de-Sousa, C. A. M. Afonso, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2216-2224.
[75] B. Oelkers, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2008**.
[76] P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8478-8488.
[77] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706-716.
[78] A. Braam, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2011**.
[79] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Auflage*, Thieme, Stuttgart, New York **2005**.
[80] (a) Y. Pocker, B. L. Davison, T. L. Deits, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3564-3567. (b) M. Kunert, P. Wiegeleben, H. Görls, E. Dinjus, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 131-133.
[81] W. Kantlehner, W. W. Mergen, *Synthesis* **1979**, *5*, 343-344.
[82] (a) W. Frey, M. Vettel, K. Edelmann, W. Kantlehner, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 77-78. (b) X. Zhang, R. Bau, J. A. Sheehy, K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *98*, 121-126. (c) W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 297-302. (d) W. Petz, B. Neumüller, J. Lorberth, K. Megges, W. Massa, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 306-314.
[83] (a) B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1395-1405. (b) T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *38*, 568-575.
[84] (a) Y.-M. Wu, G.-L. Song, K.-L. Wang, J. Heng, H.-J. Zhu, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, o3519-o3520. (b) M. Tanaka, H.-U. Siehl, T. Viefhaus, W. Frey, W. Kantlehner, *Z. Naturforsch. B* **2009**, *64*, 765-772.
[85] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5127-5145.
[86] H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2158-2169.
[87] siehe u. a. M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 814-822.
[88] siehe u. a. H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 823-832.
[89] R. Faust, B. Göbelt, C. Weber, C. Krieger, M. Gross, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 205-214.
[90] (a) D. Armesto, P. Bosch, M. G. Gallego, J. F. Martin, M. J. Ortiz, R. Perez-Ossorio, A. Ramos, *Org. Prep. Proc. Int.* **1987**, *19*, 181-186. (b) A. P. Dove, H. Li, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Culkin, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Commun.* **2006**, 2881-2883. (c) A. Hinchliffe, F. S. Mair, E. J. L. McInnes, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Dalton Trans.* **2008**, 222-233.
[91] C. Popeney, Z. Guan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1145-1155.
[92] A. S. Ionkin, US 20030130514 A1, **2003**.
[93] J. He, H. Xin, H. Yan, X. Song, R. Zhong, *Helv. Chim. Acta* **2011**, *94*, 159-162.
[94] J.-Y. He, H.-X. Xin, H. Yan, X.-Q. Song, R.-G. Zhong, *Ultrasonics Sonochemistry* **2011**, *18*, 466-469.
[95] H. Amii, M. Kohda, M. Seo, K. Uneyama, *Chem. Commun.* **2003**, 1752-1753.
[96] (a) H.-D. Becker, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2099-2102. (b) K. N. Mehrotra, G. Singh, *Synthesis* **1980**, 1001-1004. (c) A. B. Powell, J. R. Brown, K. V. Vasudevan, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2009**, 2521-2527.
[97] W. Jin, Y. Makioka, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 514-520.
[98] V. Lecocq, H. Olivier-Bourbigou, *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, *62*, 761-773.
[99] (a) U. Garrelts, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2000**. (b) C. Fleckenstein, S. Roy, S. Leuthäußer, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2007**, 2870-2872. (c) J. Zhou, X. Li, H. Sun, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 782-790. (d) J. Zhou, X. Guo, C. Tu, X. Li, H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 697-702.
[100] A. Held, F. Weiss, S. Mecking, *Polymer Preprints* **2001**, *42*, 466-467, zitiert in: S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 544-561.

[101] (a) A. Kundu, B. P. Buffin, *Organometallics* **2001**, *20*, 3635-3637. (b) B. P. Buffin, A. Kundu, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 680-684.

[102] O. Lavastre, F. Bonnette, A. Razavi, WO 2005/03092 A1, **2005**.

[103] (a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415. (b) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.

[104] für Übersichtsartikel siehe u. a.: (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203. (b) S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 325-351. (c) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315.

[105] C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005-2007.

[106] A. Courtin, H.-R. von Tobel, P. Doswald, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3079-3086.

[107] A. R. H. Cole, G. A. Osborne, *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 2461-2490.

[108] (a) N. Kuhn, M. Steimann, I. Walker, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 319. (b) T. Schaub, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 807-813. (c) E. K. Cope-Eatough, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1447-1454.

[109] (a) W. Zawartka, A. M. Trzeciak, J. J. Ziółkowski, T. Lis, Z. Ciunik, J. Pernak, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1689-1698. (b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Koecher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602-2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371-2374.

[110] (a) H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1145-1151. (b) B. Crociani, F. Di Bianca, R. Bertani, L. Zanotto, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 253-261.

[111] (a) K. Brodersen, G. Thiele, H. G. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 120-127. (b) H. G. von Schnering, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, F. R. Wagner, Y. Grin, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 516-522.

[112] (a) A. G. Wong-Foy, L. M. Henling, M. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *189*, 3-16. (b) M. Lersch, A. Krivokapic, M. Tilset, *Organometallics* **2007**, *26*, 1581-1587.

[113] L. Maresca, G. Natile, L. Cattalini, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *14*, 79-82.

[114] N. M. Comerlato, G. L. Crossetti, R. A. Howie, P. C. D. Tibultino, J. L. Wardell, *Acta Cryst. E* **2001**, *57*, m295-m297.

[115] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514-1516.

[116] (a) L. J. Ackerman, J. P. Sadighi, D. M. Kurtz, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2003**, *22*, 3884-3890. (b) T. J. Williams, A. J. M. Caffyn, N. Hazari, P. F. Oblad, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2418-2419. (c) J. E. Bercaw, N. Hazari, J. A. Labinger, P. F. Oblad, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10089-10091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9941-9943.

[117] (a) B. Crociani, U. Belluco, P. Sandrini, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 385-401. (b) B. Crociani, F. Di Bianca, M. Paci, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *145*, 253-265.

[118] (a) J. G. Donkervoort, M. Bühl, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1*, 27-33. (b) P. E. A. Ribeiro, C. L. Donnici, E. N. dos Santos, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2037-2043.

[119] J. M. Burke, R. B. Coapes, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, E. G. Robins, S. A. Westcott, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 199-203.

[120] D. A. Kansas, S. J. Geler, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8727-8735.

[121] S. J. Geier, E. E. Chapman, D. I. McIsaac, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 788-791.

[122] (a) T. V. Laine, M. Klinga, A. Maaninen, E. Aitola, M. Leskelä, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 968-973. (b) A. Gonioukh, W. Micklitz, B. Bildstein, M. Malaun, A. Hradsky, DE 199 20 486 A1, **2000**. (c) G. Hilt, W. Hess, T. Vogler, C. Hengst, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5170-5181. (d) M. Tanabiki, Y. Sunada, H. Nagashima, *Organometallics* **2007**, *26*, 6055-6058.

[123] (a) V. Rosa, P. J. Gonzalez, T. Avilés, P. T. Gomes, R. Welter, A. C. Rizzi, M. C. G. Passeggi, C. D. Brondino, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4761-4769. (b) V. Rosa, S. A. Carabineiro, T. Avilés, P. T. Gomes, R. Welter, J. M. Campos, M. R. Ribeiro, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 769-775.

[124] (a) M. C. Barral, E. Delgado, E. Gutiérrez-Puebla, R. Jimenez-Aparicio, A. Monge, C. del Pino, A. Santos, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *74*, 101-107.

[125] (a) M. J. Camazón, A. Alvarez-Valdés, J. R. Masaguer, M. C. Navarro-Ranninger, *Transition Met. Chem.* **1986**, *11*, 334-336.

[126] (a) R. K. O'Reilly, M. P. Shaver, V. C. Gibson, *Inorg. Chim. Ata* **2006**, *359*, 4417-4420. (b) J. Liu, Y. Li, N. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 700-707. (c) F.-S. Liu, H.-B. Hu, Y. Xu, L.-H. Guo, S.-B. Zai, K.-M. Song, H.-Y. Gao, L. Zhang, F.-M. Zhu, Q. Wu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7789-7796. (d) H. Liu, W. Zhao, X. Hao, C. Redshaw, W. Huang, W.-H. Sun, *Organometallics* **2011**, *30*, 2418-2424.

[127] (a) M. Svoboda, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 321-328.

[128] P. Crewdson, D. L. Bryce, F. Rominger, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3503-3507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3454-3457.

[129] (a) R. Diercks, L. Stamp, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1913-1919. (b) R. Diercks, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 428-435. (c) H. tom Dieck, A. M. Lauer, L. Stamp, R. Diercks, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 317-328. (d) J. W. Strauch, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2662-2664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2543-2546.

[130] (a) R. R. Andréa, J. N. Louwen, M. W. Kokkes, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 273-289. (b) P. C. Servaas, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1774-1780. (c) P. C. Servaas, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1780-1787.

[131] K. R. Pörschke, W. Bonrath, R. Mynott, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5008-5009.

[132] D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 17-30.

[133] R. Faust, B. Göbelt, C. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 193-197.

[134] A. Herrera, H. Hoberg, *Synthesis* **1981**, 831-833.

[135] E. Uhlig, *Pure App. Chem.* **1988**, *60*, 1235-1240.

[136] (a) A. Herrera, H. Hoberg, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 331-336. (b) B. J. Plankey, J. V. Rund, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 957-960.

[137] T. Schleis, T. P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 159-167.

[138] J. Sieler, N.-N. Than, R. Benedix, E. Dinjus, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *522*, 131-136.

[139] J. A. Broomhead, C. G. Young, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 127-128.

[140] (a) L. F. Cooley, C. E. L. Headford, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6673-6682. (b) L. Hammarström, T. Norrby, G. Stenhagen, J. Mårtensson, B. Åkermark, M. Almgren, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7494-7504.

[141] S. D. Bergman, D. Gut, M. Kol, C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7943-7950.

[142] A. Sardarian, B. J. Coe, K. T. Douglas, *Transition Met. Chem.* **2003**, *28*, 905-907.

[143] F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1936**, 173-175.

[144] L. Gong, Z. Lin, K. Harms, E. Meggers, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8127-8129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7955-7957.

[145] (a) D. R. Robertson, I. W. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 309-318. (b) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Polyhedron* **1992**, *11*, 823-827. (c) D. L. Davies, J. Fawcett, R. Krafczyk, R. D. Russell, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 581-585. (d) J. Canivet, L. Karmazin-Brelot, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3202-3211. (e) T. Bugarcic, A. Habtemariam, J. Stepankova, P. Heringova, J. Kaparkova, R. J. Deeth, R. D. L. Johnstone, A. Prescimone, A. Parkin,

S. Parsons, V. Brabec, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11470-11486. (f) K. S. Singh, W. Kaminsky, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 487-491.

[146] H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, *Organometallics* **1986**, *5*, 1449-1457.

[147] (a) G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947-4954. (b) B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.

[148] (a) H. Zabri, I. Gillaizeau, C. A. Bignozzi, S. Caramori, M.-F. Charlot, J. Cano-Boquera, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6655-6666. (b) S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. W. Grummt, E. Birkner, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4496-4503. (c) C. E. McCusker, J. K. McCusker, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1656-1669.

[149] R. E. Moskalyk, L. G. Chatten, M. Pernarowski, *J. Pharm. Sci.* **1961**, *50*, 179.

[150] M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. P. Rillema, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 185-189.

[151] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.

[152] G. J. Meyer, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4337-4343.

[153] für aktuelle Übersichtsartikel siehe u. a.: (a) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *77*, 347-414. (b) M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851. (c) N. Robertson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2398-2405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345. (d) M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Struct. Bond.* **2007**, *123*, 113-175. (e) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798. (f) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499. (g) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663. (h) Z. Ning, Y. Fu, H. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1170-1181. (i) J. Preat, D. Jacqumin, E. A. Perpète, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 891-904. (j) J. N. Clifford, E. Martínez-Ferrero, A. Viterisi, E. Palomares, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635-1646. (k) T. W. Hamann, J. W. Ondersma, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 370-381. (l) L. M. Peter, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1861-1867.

[154] (a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390. (b) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847.

[155] (a) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705-1706. (b) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613-1624. (c) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638-L640.

[156] (a) M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655-2666. (b) S. M. Zekeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2187-2202.

[157] J.-H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *1*, 699-707.

[158] (a) J. J. Nelson, T. J. Amick, C. M. Elliott, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18255-18263 und dort zitierte Literatur. (b) B. J. Klahr, T. W. Hamann, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14040-14045. (c) H. N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J.-H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Sus. Chem.* **2011**, *4*, 591-594.

[159] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2011**, *19*, 565-572.

[160] M. C. Elliott, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 188-189.

[161] F. da Silva Miranda, A. M. Signori, J. Vicente, B. de Souza, J. P. Priebe, B. Szpoganicz, N. S. Gonçalves, A. Neves, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5410-5415.

[162] (a) M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1006-1011. (b) W. Paw, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2287-2293. (c) R. Käsmarker, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2010**.

[163] G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1964**, *279*, 98-110.

[164] D. N. Lee, J. H. Min, H. M. Kim, Y. M. Jun, H. N. Choi, W.-Y. Lee, B. H. Kim, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2002-2008.

[165] J. Fees, M. Ketterle, A. Klein, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2595-2599.

[166] T.-P. Lin, C.-Y. Chen, Y.-S. Wen, S.-S. Sun, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9201-9212.

[167] J. Leveque, B. Elias, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 393-400.

[168] C. Viala, C. Coudret, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *239*, 984-989.

[169] R. Prajapati, V. K. Yadav, S. K. Dubey, B. Durham, L. Mishra, *Indian J. Chem.* **2008**, *47A*, 1780-1786.

[170] (a) S. L. VanAtta, B. A. Duclos, D. B. Green, *Organometallics* **2000**, *19*, 2397-2399. (b) M. Ardon, G. Hogarth, D. T. W. Oscroft, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2429-2435.

[171] (a) H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 549-550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 520-522. (b) H. Bock, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 228-246. (c) H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 110-130. (d) D. Walther, *Z. anorg. allg. Chem.* **1974**, *405*, 8-18.

[172] (a) M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4712-4715. (b) J. A. Connor, C. Overton, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 165-174. (c) A. V. Malkov, I. R. Baxendale, M. Bella, V. Langer, J. Fawcett, D. R. Russell, D. J. Mansfield, M. Valko, P. Kočovský, *Organometallics* **2001**, *20*, 673-690.

[173] (a) W. Hieber, F. Mühlbauer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1935**, *221*, 337-348. (b) D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3825-3828. (c) D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1354-1359. (d) M. P. T. Sjögren, H. Frisell, B. Åkermark, P.-O. Norrby, L. Eriksson, A. Vitagliano, *Organometallics* **1997**, *16*, 942-950.

[174] (a) H. Brunner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 770-783. (b) D. Walther, *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**, *396*, 46-58. (c) M.-A. Haga, K. Koizumi, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 47-50. (d) E. C. Alyea, V. K. Jain, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1723-1730. (e) M. Karakus, G. Davulga, S. Gómez-Ruiz, S. Tschirschwitz, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2009**, *28*, 91-94.

[175] (a) T. S. A. Hor, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *128*, L3-L4. (b) T. S. A. Hor, S. R. B. Rus, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 343-347. (c) P. Datta, C. Sinha, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2433-2439.

[176] (a) L. H. Staal, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *26*, 255-262. (b) B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, M. Fontani, P. Zanello, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 16-22. (c) A. Menteş, M. E. Hanhan, *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 91-97.

[177] (a) W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1953-1961. (b) P. N. W. Baxter, J. A. Connor, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 115-121.

[178] S. L. Mukerjee, S. P. Nolan, C. D. Hoff, R. L. de la Vega, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 81-85.

[179] (a) R. García-Rodríguez, D. Miguel, *Dalton Trans.* **2006**, 1218-1225. (b) T. Ederer, R. S. Herrick, W. Beck, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 235-238.

[180] M. Graziani, F. Zingales, U. Belluco, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1582-1586.

[181] (a) W. Majunke, D. Leibfritz, T. Mack, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3025-3029. (b) G. R. Dobson, K. J. Asali, *Inorg. Chem.* **1981**, *10*, 3563-3564.

[182] (a) R. S. Herrick, C. J. Ziegler, H. Bohan, M. Corey, M. Eskander, J. Giguere, N. McMicken, I. E. Wrona, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 178-184.

[183] (a) R. S. Herrick, K. L. Houde, J. S. McDowell, L. P. Kiczek, G. Bonavia, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *589*, 29-37. (b) A. Mentes, *Transition Met. Chem.* **1999**, *24*, 77-80. (c) S. R. Gilani, Z. Mahmood, *J. Chem. Soc. Pak.* **2003**, *25*, 41-43. (d) L. A. García-Escudero, D. Miguel, J. A. Turiel, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3434-3444. (e) C. M. Álvarez, R. García-Rodríguez, J. M. Martín-Alvarez, D. Miguel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1201-1203.

[184] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage*, de Gruyter, Berlin **1995**, S. 1278-1279.

[185] (a) H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1419-1430. (b) A. Bell, R. A. Walton, *Polyhedron* **1986**, *5*, 845-858. (c) F.-W. Grevels, K. Kerpen, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, *Organometallics* **2001**, *20*, 4775-4792.

[186] (a) L. W. Houk, G. R. Dobson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2119-2123. (b) M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* **1963**, 756-757. (c) L. W. Houk, G. R. Dobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 317-319. (d) H. Behrens, N. Harder, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 433-442. (e) D. Condon, M. E. Deane, F. J. Lalor, N. G. Connelly, A. C. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 925-931. (f) S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 193-197. (g) S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. D. Pandey, R. P. Mani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 67-71. (h) B. J. Brisdon, D. A. Edwards, J. W. White, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 427-437. (i) D. Sellmann, W. Weber, G. Liehr, H. P. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 155-170. (j) J. A. Connor, C. Overton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2397-2402. (k) E. C. Alyea, R. A. Gossage, J. Malito, Z. A. Munir, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1059-1063. (l) S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, D. P. Pandey, P. K. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.* **1982**, *59*, 238-241.

[187] R. J. Angelici, S. E. Jacobson, C. M. Ingemanson, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2466-2468.

[188] H. Brunner, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 183-189.

[189] (a) J. R. Graham, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5590-5597. (b) J. R. Graham, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 992-998. (c) K. J. Schneider, R. van Eldik, *Organometallics* **1990**, *9*, 92-96. (d) S. Wieland, K. B. Reddy, R. van Eldik, *Organometallics* **1990**, *9*, 1802-1806. (e) W.-F. Fu, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1044-1050.

[190] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433-434.

[191] (a) K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2922-2932. (b) K. Heinze, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 540-547.

[192] (a) H. Behrens, E. Lindner, G. Lehnert, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 439-448. (b) H. Behrens, E. Lindner, G. Lehnert, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 665-676.

[193] (a) C. G. Hull, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 710-712. (b) G. J. Kubas, R. R. Ryan, V. McCarty, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3003-3007. (c) R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 105-115.

[194] (a) H. Behrens, G. Lehnert, H. Sauerborn, *Z. anorg. allg. Chem.* **1970**, *374*, 310-317. (b) H. Behrens, W. Topf, J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 349-367. (c) H. Behrens, W. Topf, J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 369-380.

[195] (a) H. tom Dieck, H. Friedel, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 411-412. (b) H. Friedel, I. W. Renk, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 247-259. (c) I. W. Renk, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1403-1418.

[196] (a) A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711-743. (b) D. J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 39-112. (c) A. Vlček, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 225-242.

[197] (a) R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 133-143. (b) R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, 267-274. (c) R. W. Balk, T. Snoeck, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3015-3021. (d) R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Struct.* **1980**, *60*, 387-390. (e) D. J. Stufkens, *J. Mol. Struct.* **1982**, *79*, 67-82. (f) D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Struct.* **1990**, *217*, 131-142.

[198] S. Záliš, I. R. Farrell, A. Vlček, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4580-4592.

[199] (a) H. tom Dieck, I. W. Renk, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 805-807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 793-795. (b) J. Burgess, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 218-220.

[200] (a) H. tom Dieck, K.-D. Franz, F. Hohmann, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 163-173. (b) R. bin Ali, J. Burgess, M. Kotowski, R. van Eldik, *Transition Met. Chem.* **1987**, *12*, 230-235.

[201] (a) D. Walther, *J. prakt. Chem.* **1974**, *316*, 604-614. (b) J. Burgess, J. G. Chambers, R. I. Haines, *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 145-151. (c) J. A. Connor, C. Overton, N. El Murr, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 277-284. (d) P. Banerjee, J. Burgess, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *146*, 227-231.

[202] (a) H.-T. Macholdt, R. van Eldik, H. Kelm, H. Elias, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 115-118. (b) J. Burgess, S. Maguire, A. McGranaghan, S. A. Parsons, B. Nowicka, A. Samotus, *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 615-618.

[203] (a) J. Burgess, S. F. N. Morton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1712-1714. (b) J. Burgess, C. D. Hubbard, *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 439-448.

[204] F. H. Allen, *Acta Cryst. B* **2002**, *58*, 380-388.

[205] H. tom Dieck, T. Mack, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 568-579.

[206] S. S. Braga, A. C. Coelho, I. S. Goncalves, F. A. A. Paz, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, m780-m782.

[207] H. J. Bruins Slot, N. W. Murrall, A. J. Welch, *Acta Cryst. C* **1985**, *41*, 1309-1312.

[208] A. Venker, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2011**.

[209] in [184], S. 245-248.

[210] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 6. Auflage*, Teubner, Wiesbaden **2008**, S. 344.

[211] J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1208-1211.

[212] (a) M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1976,** *98,* 377-383. (b) P. Nicolet, C. Laurence, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986,** 1071-1079.

[213] P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* **2005,** *415,* 131-136.

[214] B. R. Mellein, S. N. V. K. Aki, R. L. Ladewski, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2007,** *111,* 131-138.

[215] F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, S. Klein, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2661-2666.

[216] J. Chen, V. G. Young, R. J. Angelici, *Organometallics* **2002**, *21*, 5951-5961.

[217] (a) C. Schumacher, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, *508*, 79-84. (b) K.-B. Shiu, S.-T. Lin, S.-M. Peng, M.-C. Cheng, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 153-163.

[218] (a) E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 699-706. (b) W. Imhof, K. Halbauer, D. Dönnecke, H. Görls, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m462-m464. (c) W. Sattler, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2009**, 7566-7568.

[219] (a) A. L. Balch, B. C. Noll, M. M. Olmstead, D. V. Toronto, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5226-5230. (b) F-Liang, H. W. Schmalle, T. Fox, H. Berke, *Organometallics* **2003**, *22*, 3382-3393. (c) F. Liang, H. W. Schmalle, H. Berke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5081-5088. (d) A. Dybov, O. Blacque, H. Berke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3328-3337.

[220] (a) S. M. Contakes, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2060-2062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1984-1986. (b) S. M. Contakes, T. B. Rauchfuss, *Chem. Commun.* **2001**, 553-554.

[221] D. Görz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2783-2789.

[222] T. B. Ditri, B. J. Fox, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8362-8375.

[223] (a) F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **1981**, *103*, 398-405. (b) K.-B. Shiu, S.-T. Lin, D.-W. Fung, T.-J. Chan, S.-M. Peng, M.-C. Cheng, J. L. Chou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 854-863.

[224] (a) Y. Mizobe, T. Ishida, Y. Egawa, K. Ochi, T. Tanase, M. Hidai, *J. Coord. Chem.* **1991**, *23*, 57-66. (b) M. Pasquali, P. Leoni, P. Sabatino, D. Braga, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, *122*, 275-277.

[225] M. Tamm, T. Bannenberg, B. Dressel, R. Fröhlich, C. Holst, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 47-59.

[226] H. Adams, N. A. Bailey, P. D. Hempstead, M. J. Morris, S. Riley, R. L. Beddoes, E. S. Cook, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 91-100.

[227] in [210], S. 341-342.

[228] in [184], Anhang IV, S. 1838-1841.

[229] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals 4th ed.*, Elsevier, Burlington **1996**.

[230] R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Chem. Commun.* **1968**, 898-899.

[231] J. Chatt, M. L. Searle, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 210-215.
[232] L. G. L. Ward, *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 154-164.
[233] P. J. Giordano, C. R. Bock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6960-6965.
[234] F. A. Cotton, J. A. McCleverty, J. E. White, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 121-122; *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 45-47.
[235] (a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515. (b) 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.
[236] H. Wittmann, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **1999**.
[237] P. G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C. J. Dürr, J. R. Harjani, *Green Chem.* **2010**, *12*, 809-814.
[238] W. Kantlehner, J. Mezger, R. Kreß, H. Hartmann, T. Moschny, I. Tiritiris, B. Iliev, O. Scherr, G. Ziegler, B. Souley, W. Frey, I. C. Ivanov, M. G. Bogdanov, U. Jäger, G. Dospil, T. Viefhaus, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 873-906.
[239] H. Lecher, F. Graf, F. Gnädinger, K. Bolz, K. Chudoba, *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, *455*, 139-168.
[240] J. Li, Z.-P. Liang, H.-M. Guo, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, o2884.
[241] K. Haino, M. Nakatani, A. Tanaka, M. Horii, JP 55046752 A, **1980**.
[242] *STOE X-AREA* und *X-RED*, 2001, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
[243] A. Altomare, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343-350.
[244] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
[245] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381-388.
[246] P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, J. M. M. Smits, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, *DIRDIF-2008*, 2008, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.
[247] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786-790.
[248] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
[249] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
[250] C. B. Hübschle, *SHELXLE*, 2011, Georg-August-Universität Göttingen.
[251] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, 2011, Utrecht University, The Netherlands.
[252] K. Brandenburg, *DIAMOND 3.2*, 2011, Crystal Impact GbR, Bonn.
[253] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466-470.